

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PÓ DE TiO_2 OBTIDO POR UMA NOVA
ROTA SINTÉTICA**

**Ilha Solteira
2017**

MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE PÓ DE TiO_2 OBTIDO POR UMA NOVA
ROTA SINTÉTICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira,
como requisito para a obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.

Prof. Dr. FERNANDO ROGÉRIO DE PAULA
Orientador

**Ilha Solteira
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Montanhera, Maykon André.
M764a Atividade fotocatalítica de pó de TiO_2 obtido por uma nova rota sintética /
Maykon André Montanhera. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
73 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Materia
Condensada, 2017

Orientador: Fernando Rogério de Paula
Inclui bibliografia

1. Dióxido de titânio . 2. Semicondutor. 3. Fotocatálise . 4. PCBM.

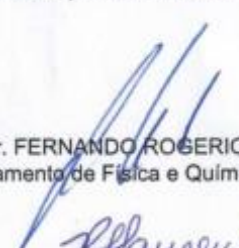
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Atividade fotocatalítica de pó de TiO_2 obtido por uma nova rota sintética

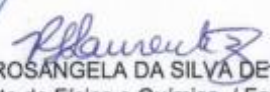
AUTOR: MAYKON ANDRÉ MONTANHERA

ORIENTADOR: FERNANDO ROGERIO DE PAULA

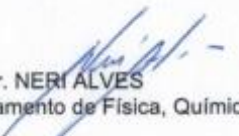
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSÂNGELA DA SILVA DE LAURENTIZ

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. NERI ALVES

Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Ilha Solteira, 03 de março de 2017

DEDICO

Ao meu pai Luiz (*in memorian*) e minha mãe Rosemeire, por todo o amor e educação que recebi ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por iluminar minha caminhada, possibilitando a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Agradeço a toda minha família, tios, avós, primos e especialmente a minha mãe Rosemeire e meu irmão André por me apoiarem de maneira que eu continue a caminhada em busca dos meus objetivos.

Agradeço principalmente minha mãe e meu falecido pai, por todo carinho e dedicação, pois sempre foram e serão um exemplo de vida, luta e superação que me inspira a buscar meus objetivos.

Agradeço a minha namorada Amanda, pelo companheirismo e apoio durante todo o período que faz parte da minha vida.

Agradeço a todos meus amigos, que contribuíram diretamente ou indiretamente para o meu desenvolvimento. Em especial aos amigos do DFQ que me acompanharam no decorrer do desenvolvimento desse trabalho.

Finalmente, venho agradecer ao meu orientador Fernando Rogério de Paula pelos momentos de conversas e contribuições que influenciaram fortemente na minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço de maneira geral a todos amigos, professores e familiares que, sem dúvida alguma, possibilitaram o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Meu muito obrigado!

RESUMO

Questões ambientais vêm sendo destaque nos meios de comunicação, motivando a busca por técnicas e materiais que possam amenizar os efeitos nocivos ao meio ambiente causados pelo crescimento populacional. Dentre essas técnicas, os Processos Oxidativos Avançados vêm se desenvolvendo, pois possibilitam a degradação de poluentes por meio da atividade fotocatalítica de alguns materiais semicondutores. O dióxido de titânio é um dos materiais semicondutores que se destacam nessa aplicação devido a suas propriedades físicas e químicas. No presente trabalho, o dióxido de titânio foi sintetizado por uma nova rota sintética envolvendo oxissulfato de titânio, peróxido de hidrogênio e água deionizada. Inicialmente, as amostras foram sintetizadas com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e tratadas termicamente a 600 °C. A morfologia, estrutura e atividade fotocatalítica dessas amostras foram analisadas. Os resultados mostraram que concentrações a partir de 0,392 mol/L de H₂O₂ proporcionaram a formação de microtubos e que esta morfologia favorece a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio. A temperatura de tratamento térmico foi outro parâmetro estudado, amostras foram sintetizadas com uma concentração fixa de 0,392 mol/L de peróxido de hidrogênio e submetidas a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos com difratometria de raios-X mostraram a existência de fases puras anatase e rutilo, assim como fases mistas com diferentes percentuais. Dentre elas, a amostra tratada termicamente a 740 °C apresentou um percentual de 14 % de rutilo e a maior eficiência fotocatalítica. Esse aumento da eficiência foi devido à morfologia obtida via rota de síntese que proporcionou a formação de heterojunção entre as duas fases cristalográficas. Com o objetivo de possibilitar a aplicação fotocatalítica sob luz visível, foi incorporado PCBM ([6,6]-fenil C₆₁ ácido butírico metil ester) em diferentes percentuais no dióxido de titânio. A incorporação não resultou em uma alteração na cristalinidade, mas possibilitou a fotossensibilização do dióxido de titânio para maiores comprimentos de onda, no espectro do visível. Das amostras, a que continha 2 % de PCBM foi a que apresentou a maior atividade fotocatalítica em comparação com a amostra de dióxido de titânio puro, quando irradiada por luz visível.

ABSTRACT

Environment issues have been highlighted in the media, motivating the search for techniques and materials that are able to diminish the harmful effects to the environment caused by population growth. Among these techniques, advanced oxidative processes have been developed, enabling the degradation of pollutants by the photocatalytic activity of some semiconductors materials. Titanium dioxide has been pointed out as a semiconductor material due to its physicals and chemicals properties. In the present work, the titanium dioxide was synthesized by a new synthetic route evolving titanium oxysulfate, hydrogen peroxide, deionized water. Initially, the samples were synthesized with different concentrations of hydrogen peroxide and heat treated at 600 °C. The morphology, structure and photocatalytic activity of these samples were analyzed. The results showed that concentrations of 0.392 mol/L H₂O₂ or higher provided microtubes formation and that this morphology favors the photocatalytic activity of titanium dioxide. The temperature of heat treatment was another parameter studied, the samples were synthesized with a fixed concentration of 0.392 mol/L of hydrogen peroxide and submitted to different temperatures. The X-ray diffraction results showed pure phase anatase and rutile, as well as mixed phases with different percentages. The sample heat treated at 740 °C presented a percentage of 14 % of rutile and higher photocatalytic efficiency. This efficiency increment was due to the morphology obtained by synthetic route, that provided the formation of heterojunction between both crystallographic phases. To achieve visible light-induced photocatalytic activity, PCBM ([6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester) was incorporated at different rates into the titanium dioxide. The incorporation did not result in any change in crystallinity, but enabled the photosensitivity of titanium dioxide for absorption spectrum to larger wavelengths, in the visible spectrum. Among the samples, the one containing 2 % of PCBM showed higher photocatalytic activity comparing to the sample of pure titanium dioxide, when irradiated by visible light.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da fotoativação do semicondutor e geração dos radicais.	18
Figura 2 - RhB em forma de pó e em solução aquosa.....	21
Figura 3 - Estrutura da RhB.....	21
Figura 4 - Possível mecanismo de degradação fotocatalítica da RhB.	22
Figura 5- Estruturas cristalinas das fases, Bruquita (a) estrutura ortorrômbica, Anatase (b) e Rutilo (c) tetragonal.....	24
Figura 6 - Efeito do tratamento térmico na cristalinidade e área superficial do TiO ₂	25
Figura 7 - Representação esquemática da recombinação do par elétron-buraco nos materiais com gap direto e indireto.....	27
Figura 8 - Ilustração esquemática das fases cristalográficas anatase e rutilo separadas e o movimento de portadores de carga entre elas após a heterojunção.....	28
Figura 9 - Estrutura molecular do PCBM.....	30
Figura 10 - Representação esquemática do TiO ₂ e PCBM separados e após a junção dos dois materiais com a fotoexcitação de portadores de carga no PCBM e fotossensibilização do TiO ₂	31
Figura 11 - Processo de síntese do TiO ₂	33
Figura 12 - Processo de incorporação do PCBM no TiO ₂	35
Figura 13 - Representação esquemática da interferência dos planos cristalinos.	36
Figura 14 – Representação esquemática de um espectrofotômetro	38
Figura 15 - Reator fotocatalítico composto por uma de 125 W de vapor de mercúrio sem o bulbo e um agitador magnético.....	40
Figura 16 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de sódio do fabricante PHILIPS.....	40
Figura 17 - Difractogramas de raios-X referentes às amostras com diferentes concentrações de H ₂ O ₂ : (a) 0,119; (b) 0,187; (c) 0,255; (d) 0,392; (e) 0,596; (f) 0,767 mol/L e a carta de referência da fase anatase correspondente ao NBSM6 7 82 (1969).	41

Figura 18 - Variação do tamanho do cristalito em função da concentração de H_2O_2	42
Figura 19 - Espectroscopia de UV-vis das amostras com diferentes concentrações de H_2O_2 : 0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L.	44
Figura 20 - Obtenção da energia de gap da amostra com concentração de 0,255 mol/L.	44
Figura 21 - Imagens de MEV das amostras com sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 : 0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L.	45
Figura 22 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 . C é a concentração de RhB em determinado instante e C_0 a concentração inicial.	47
Figura 23 - Cinética de degradação da RhB das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2	48
Figura 24 - Constantes de degradação da RhB para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 . 1-(0,119); 2-(0,187); 3-(0,255); 4-(0,392); 5-(0,596) e 6-(0,767 mol/L).	49
Figura 25 - Difrátogramas de raios-X das amostras de TiO_2 tratadas a diferentes temperaturas	51
Figura 26 - Espectroscopia de UV-vis das amostras com diferente percentuais de fase rutilo.	52
Figura 27 - Obtenção da energia de gap para as amostras com anatase e rutilo pura.	53
Figura 28 - Imagem de MEV da amostra de TiO_2 no estado amorfo.	54
Figura 29 - Imagens de MEV das amostras de TiO_2 tradadas a diferentes temperaturas: 600, 700, 740, 800, 900 e 1000 °C.	55
Figura 30 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para amostras de TiO_2 com diferente percentual de fase rutilo.	56
Figura 31 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para as amostras com diferente percentuais de rutilo.	58
Figura 32 - Constante de degradação (k) da RhB para as amostras com diferentes percentuais de fase rutilo.	59
Figura 33 - Degradação da RhB.	60

Figura 34 - Difractogramas de raios-X das amostras com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM e a carta de referência da fase anatase	61
Figura 35 - Imagens de MEV para as amostras de TiO_2 com 0,5 e 2,0% de PCBM.	62
Figura 36 - Medidas de espectroscopia de UV-vis, reflectância das amostras com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.....	62
Figura 37 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo com amostras de TiO_2 puro e com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.....	63
Figura 38 - Cinética de degradação da RhB em função do tempo para amostras de TiO_2 puro e com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.....	64
Figura 39 - Constantes de degradação da RhB para as amostras de TiO_2 com diferente percentuais de PCBM: TiO_2 puro; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 %.	65
Figura 40 - TiO_2 com 3 % de PCBM na solução de RhB após 30 minutos de agitação.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho do cristalito das amostras obtidas com diferentes concentrações de H_2O_2 tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$	42
Tabela 2 - Constantes de degradação da RhB para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2	49
Tabela 3 - Percentual de fase das amostras tratadas a diferentes temperaturas.	52
Tabela 4 – Energia de gap em função do percentual de fase anatase-rutilo ...	53
Tabela 5 - Constantes de degradação da RhB para as amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	58
Tabela 6 - Constantes de degradação da RhB para a amostra com TiO_2 puro e diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
OMS	Organização Mundial de Saúde
AVC	Acidente Vascular Cerebral
POAs	Processos Oxidativos Avançados
TiO ₂	Dióxido de titânio
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
PCBM	[6,6]-fenil C ₆₁ ácido butírico metil ester
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
TiOSO ₄	Oxisulfato de titânio
ZnO	Óxido de zinco
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
OH [•]	Radical hidroxila
ν	Frequência
h	Constante de Planck
UV	Ultravioleta
RhB	Rodamina-B
CO ₂	Dióxido de carbono
NO ₃ ⁻	Nitrato
NH ₄ ⁺	Amônio
LUMO	Nível mais baixo de energia do orbital desocupado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	14
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 – Processos oxidativos avançados	17
2.1.1 – Fotocatálise	17
2.1.2. - Rodamina-B.....	20
2.2 – Dióxido de titânio (TiO ₂)	24
2.2.1 – Atividade fotocatalítica	26
2.2.2 – Heterojunção anatase-rutilo.....	27
2.3 – PCBM.....	29
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 - Síntese do dióxido de titânio	33
3.1.1 – Variação do peróxido de hidrogênio	34
3.1.2 – Variação da temperatura	34
3.2 - TiO ₂ - PCBM	35
3.3 – Técnicas de caracterização	36
3.3.1 – Difração de raios-X	36
3.3.2 – Espectroscopia de UV-vis.....	37
3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.4 – Ensaios fotocatalíticos	39
3.4.1 - Fotocatálise com luz ultravioleta.....	39
3.4.2 - Fotocatálise com luz visível	40
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 - Variação do peróxido de hidrogênio	41
4.2 – Variação da temperatura.....	50
4.3 – TiO ₂ - PCBM	60
5 - CONCLUSÃO	67
6 - REFERÊNCIAS.....	69

1 - INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, algumas questões ligadas ao meio ambiente passaram a atrair atenção de autoridades e veículos de comunicação em geral. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2016), a população brasileira é de aproximadamente 206,7 milhões de habitantes, apresentando uma taxa média anual de crescimento de 0,909% e uma expectativa de vida de 74,5 anos, mostrando que a tendência é que continue ocorrendo um aumento populacional. Estima-se que, no ano de 2030, a população brasileira seja de aproximadamente 223,2 milhões de pessoas^{1,2}.

Os dados do IBGE citados revelam que, no decorrer dos anos, a população brasileira vem sofrendo um crescimento demográfico significativo, o que acarreta em um aumento da demanda em alguns setores, como por exemplo, nos setores energético e industrial, pois a grande maioria da população usufrui de eletroeletrônicos, da mesma maneira que adquirem e consomem diversos produtos industrializados. Essa intensa utilização traz vários benefícios e comodidades à população, mas, por outro lado, acaba acarretando em alguns problemas, principalmente ligados ao meio ambiente³.

A obtenção de energia elétrica, principalmente aquelas que fazem uso de combustíveis fósseis, traz como impacto ambiental a emissão de gases poluentes, assim como ocorre em muitas indústrias. Todos esses gases lançados na atmosfera acabam levando a grandes prejuízos à saúde da população, como mostram estudos recentes realizados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), publicados em setembro de 2016: cerca de 92 % da população mundial vive em locais onde a qualidade do ar não se encontra nos padrões fixados pela OMS; em 2012, 12 % das mortes da população mundial foi devido à poluição, resultando em infartos, AVC, câncer de pulmão e diversas doenças respiratórias. Ainda segundo a OMS, no Brasil, a cada 100 mil habitantes, 14 morrem devido à poluição e má qualidade do ar⁴.

Além do ar, a contaminação das águas vem despertando olhares de pesquisadores, devido às consequências trazidas pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento prévio. Esse lançamento pode causar, principalmente, o desequilíbrio no ecossistema aquático e transmissão

de doenças através da água contaminada, interferindo negativamente na qualidade de vida da população⁵.

Nas indústrias, a água é utilizada para diversas finalidades, podendo haver geração de resíduos contaminados com várias substâncias que, muitas vezes, não são tratados corretamente e acabam chegando a córregos e rios e, conseqüentemente, contaminando gradualmente as águas. A indústria têxtil, por exemplo, é uma das indústrias que geram muitos efluentes líquidos. Estima-se que são utilizados 150 litros de água para a produção de um quilograma de tecido e, de todo esse volume, 88 % é descartado como efluente líquido. Muitas vezes, esse efluente descartado está contaminado com uma infinidade de corantes que são utilizados para o tingimento dos tecidos^{6,7}.

Nessa perspectiva, torna-se de grande importância o desenvolvimento de técnicas que possam amenizar os impactos ambientais. Uma técnica que vem sendo amplamente estudada são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que possibilitam a degradação de poluentes presentes na água ou no ar, por meio da propriedade fotocatalítica de alguns materiais. Assim, nas últimas décadas, buscou-se estudar e sintetizar materiais que possam apresentar um bom desempenho fotocatalítico de maneira a se tornar viável para essa finalidade⁸.

Um material que apresenta resultados favoráveis para aplicação fotocatalítica é o dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 é um material semicondutor que pode ser obtido em diferentes fases polimórficas: broquita, anatase e rutilo. Devido às distintas características, cada uma dessas fases se destaca em diferentes aplicações. A mais utilizada para a aplicação fotocatalítica é a anatase por ser mais fotoativa em consequência da sua maior área superficial (área/volume), tempo de vida e mobilidade dos portadores de carga fotogerados, quando comparada à rutilo⁹. No entanto, alguns estudos evidenciam que quando o TiO_2 apresenta mistura de fase anatase-rutilo pode desempenhar uma melhor eficiência fotocatalítica¹⁰.

Esse material semicondutor inicia sua atividade fotocatalítica apenas quando é incidida sobre ele radiação de comprimento de onda na faixa do ultravioleta (UV). A sua ativação com essa reduzida faixa de comprimento de onda acaba prejudicando a sua utilização, pois o espectro de emissão da luz solar emite apenas um pequeno percentual no ultravioleta, 7 % segundo o

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)¹¹. Para proporcionar sua ativação quando incida sobre ele luz visível, alguns trabalhos incorporam materiais ao TiO₂, buscando deslocar o seu gap para maiores comprimentos de onda¹².

Este trabalho teve como objetivo obter TiO₂ nanoestruturado por uma nova rota sintética que apresenta baixo custo, versatilidade e que necessita apenas de equipamentos básicos, já que os métodos tradicionais de síntese, tais como hidrotermal, sol-gel e eletrodeposição, apresentam uma relativa complexidade^{13,14}. Parâmetros do processo de obtenção do TiO₂ por meio dessa nova rota foram variados e sua influência na morfologia, estrutura e atividade fotocatalítica, estudada. A fim de se obter o efeito de fotocatalise com a incidência de luz visível foi estudado a influência da incorporação de PCBM ([6,6]-fenil C₆₁ ácido butírico metil ester) no TiO₂ sintetizado. A avaliação da atividade fotocatalítica foi realizada por meio do monitoramento da degradação do corante Rodamina-B (RhB) quando em contato com o TiO₂ sintetizado e iluminado com luz ultravioleta ou luz branca.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Processos oxidativos avançados

Dentre os diversos processos de oxidação e redução que buscam a decomposição de contaminantes, se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são caracterizados pela formação do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) na reação que dá início à degradação de contaminantes. Esse radical é conhecido por ser altamente oxidante, graças a sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), tornando-se capaz de agir sobre moléculas de diversas classes de compostos¹⁵. A formação do $\text{OH}^\bullet$ envolve diferentes materiais e pode ser de diversas maneiras, como por exemplo, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e materiais semicondutores, como o TiO_2 e óxido de zinco (ZnO), ambos associados com a radiação ultravioleta¹⁶.

Os POAs são divididos em dois sistemas, o homogêneo e o heterogêneo. Nos sistemas homogêneos não há presença de catalisador na forma sólida. Já o sistema heterogêneo é caracterizado pela presença de catalisadores, que são materiais semicondutores que podem iniciar ou acelerar reações químicas, também conhecidas como reações catalíticas. Alguns materiais desempenham a função de catalisadores somente quando é incidida sobre eles uma radiação de comprimento de onda específico. Esses materiais são conhecidos como fotocatalisadores. Um dos fotocatalisadores mais conhecidos que vem sendo amplamente estudado devido as suas propriedades físicas e químicos é o TiO_2 ^{15,17}.

2.1.1 – Fotocatálise

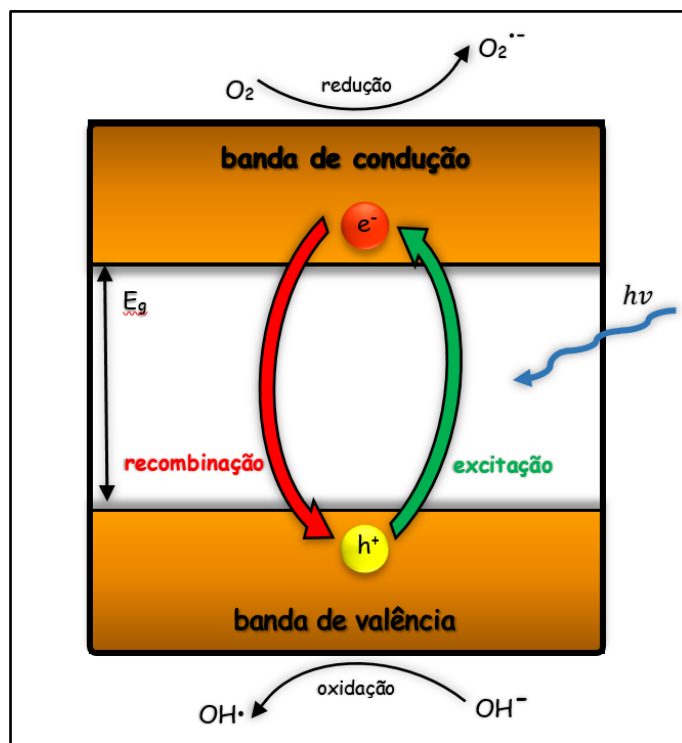
Como destacado anteriormente, o TiO_2 é um material semicondutor que apresenta propriedades fotocatalíticas e vem se destacando por possibilitar a degradação de diversos tipos de contaminantes¹⁷.

Materiais semicondutores, tais como o TiO_2 , são caracterizados por possuírem duas regiões energéticas, conhecidas como bandas. A região de mais

baixa energia, chamada de banda de valência, é totalmente preenchida e os elétrons presentes não possuem mobilidade. Os elétrons da banda de valência podem migrar para a região de maior energia, chamada de banda de condução, mas para isso é necessário que seja fornecida energia igual ou superior a diferença energética entre as duas bandas, sendo essa diferença conhecida como *bandgap*. Ao serem promovidos para a banda de condução, os elétrons adquirem mobilidade e, assim, apresentam um processo de condutividade elétrica semelhante a dos metais.

Na fotocatalise, a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução tem início quando o material semiconductor é exposto à radiação com energia igual ou superior ao seu *bandgap*. Esse processo de excitação acaba promovendo um elétron (e^-) para a banda de condução e gerando um buraco (h^+) na banda de valência, podendo dar início a uma reação fotocatalítica¹⁸. Na Figura 1, é mostrada uma representação esquemática da ativação de um material semiconductor e formação de radicais, possíveis responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas no processo da fotocatalise.

Figura 1 - Representação esquemática da fotoativação do semiconductor e geração dos radicais.



Fonte: Adaptado¹⁵.

A fotocatalise pode ocorrer de duas maneiras distintas: direta ou indiretamente. A fotocatalise direta ocorre na superfície do catalisador, nesse caso a molécula do contaminante adsorvida reage com os portadores de carga fotoexcitados (e^- , h^+). Já na fotocatalise indireta, a degradação do contaminante ocorre por meio dos radicais hidroxila ($OH^\bullet$) formados devido à ativação do fotocatalisador¹⁹.

A equação 1 apresenta o mecanismo de formação do par elétron-buraco fotoexcitado, quando incidido sobre o TiO_2 um fóton com frequência (ν) que corresponda a energia do *bandgap* do material.



Após a formação do par elétron-buraco, há a possibilidade de acontecer recombinação, que pode ocorrer no interior do material ou em sua superfície. Ocorrendo a recombinação, a energia absorvida pelo material é liberada em forma de calor, como apresentado na equação 2.



Dessa maneira, a eficiência fotocatalítica está diretamente ligada à relação entre a excitação do elétron para a banda de condução e a recombinação do par elétron-buraco. Quanto menor a taxa de recombinação, maior a atividade fotocatalítica do material, já que os portadores de carga ficarão disponíveis por mais tempo para interagir com moléculas adsorvidas. Nessa perspectiva, existem vários estudos que buscam diminuir a taxa de recombinação e, assim, aumentar o tempo de vida do par elétron-buraco. Esses processos podem envolver, por exemplo, a dopagem do TiO_2 com materiais metálicos ou a mistura de fases anatase/rutilo^{10,20}.

Quando a dissociação do par elétron-buraco ocorre no TiO_2 na presença de moléculas de água adsorvidas na superfície ou de íons hidroxila, pode ocorrer a formação de radicais $HO^\bullet$ (Eq. 3 e 4) devido à interação com o buraco (h^+). Os radicais $HO^\bullet$ formados são conhecidos por possuírem um alto potencial de oxidação e serem capazes de degradar contaminantes orgânicos.



Outro possível mecanismo de degradação são os radicais derivados do oxigênio, os quais são formados pela interação de elétrons foto-gerados na superfície do material semicondutor (Eq. 5 e 6).



A formação dos radicais e sua eficiência no processo de degradação podem ser avaliadas utilizando contaminantes orgânicos, como fenóis, clorofenóis, corantes, entre outros²¹. Nesse trabalho, a análise da eficiência do TiO₂ no processo de degradação foi realizada utilizando o corante Rodamina-B.

2.1.2. - Rodamina-B

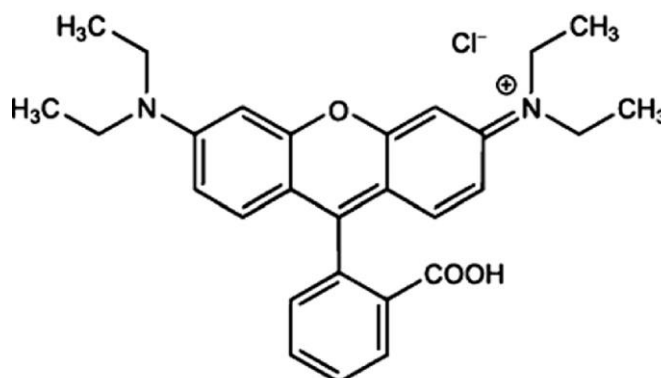
A Rodamina-B (RhB) é um corante sintético amplamente utilizado em alguns setores industriais, sendo empregado como corante em materiais têxteis, couro, plásticos e tintas²². Quando em forma de pó, esse material tem uma coloração verde, mas, ao ser inserido em uma solução aquosa, apresenta uma coloração vermelha, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - RhB em forma de pó e em solução aquosa

Fonte: Próprio autor

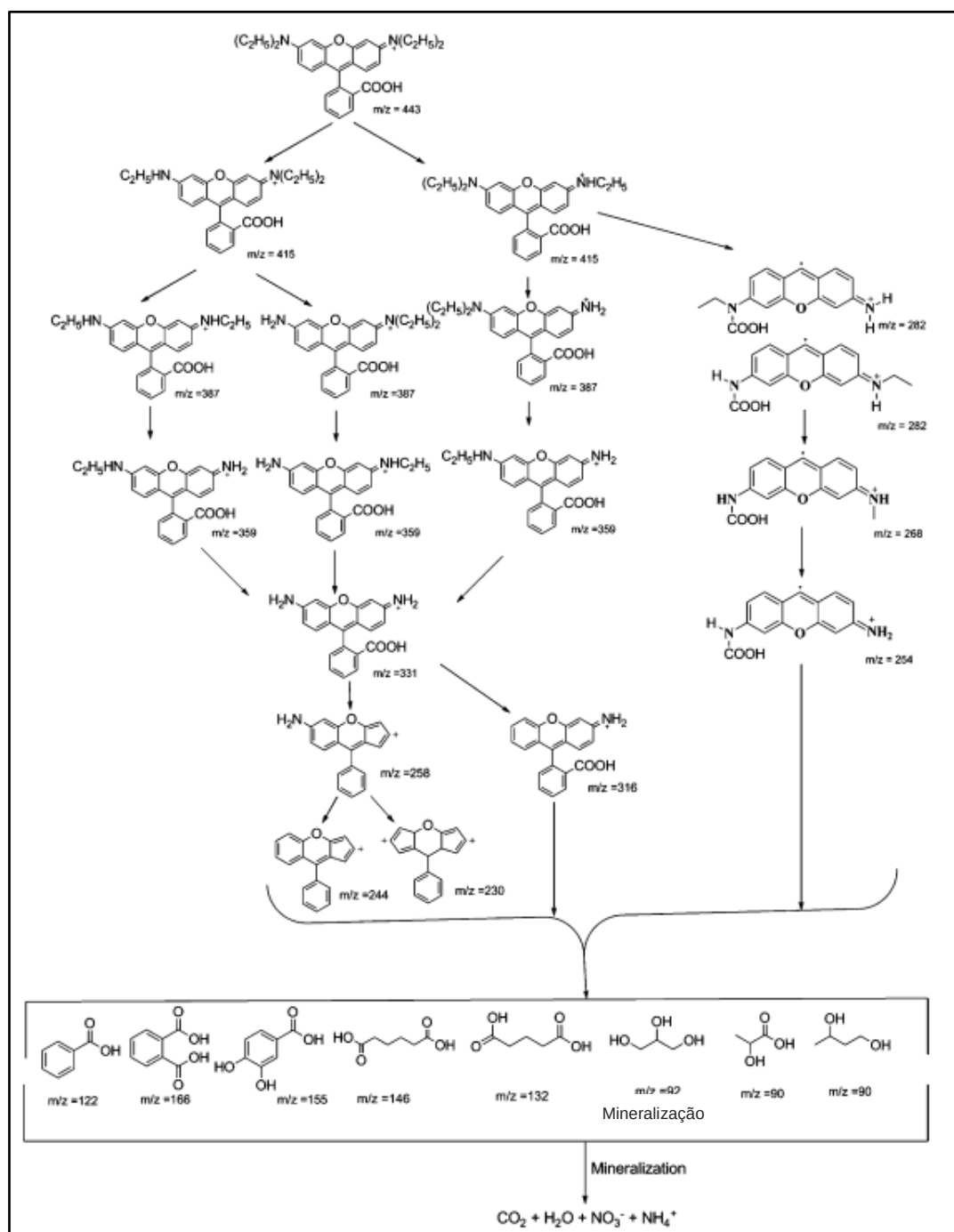
Se esse corante é utilizado e descartado de maneira incorreta, pode causar danos à saúde e ao meio ambiente. Quando os efluentes são despejados em rios e lagos, o corante permanece nesses locais durante um longo período, provocando elevada toxicidade e baixa transparência na água. Esse corante pode trazer complicações à saúde quando em contato com o corpo humano, podendo causar irritação nos olhos, pele e sistema respiratório^{22,23}.

Muitos trabalhos, como o de Natarajan et al. (2011), utilizaram o corante RhB (Figura 3) como contaminante para o estudo da atividade fotocatalítica de alguns materiais, avaliando sua degradação em função do tempo de exposição à luz ultravioleta ou visível²⁷.

Figura 3 - Estrutura da RhBFonte: Qi et al. (2014)²⁴.

Um possível mecanismo e caminho de degradação da molécula do corante RhB, assim como produtos intermediários resultantes da oxidação, são mostrados na Figura 4. Algumas maneiras de degradação foram propostas e todas ressaltam que, no processo de degradação, existem produtos intermediários resultantes da oxidação da RhB ²⁵⁻²⁹.

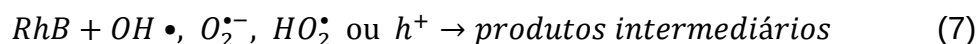
Figura 4 - Possível mecanismo de degradação fotocatalítica da RhB.



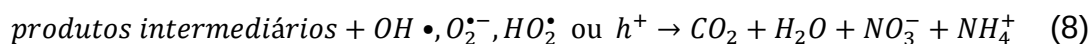
Fonte: Natarajan et al. (2011) ²⁷.

Sun et al. (2009) propõem em seu estudo que a degradação da RhB ocorre devido à contribuição dos produtos fotogerados por meio do fotocatalisador, ocorrendo a fotocatalise direta através do h^+ e indireta por meio dos radicais $OH \bullet$, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$. Contudo, o radical hidroxila ($OH \bullet$) é o principal agente para a degradação do corante no processo fotocatalítico^{26,27}.

No processo de degradação do corante, em que ocorre a interação da molécula de RhB com os agentes oxidantes (Eq. 7), surgem produtos intermediários como apresentado na Figura 4.



Em seguida, com a continuação do processo fotocatalítico, os produtos intermediários continuam sendo degradados por meio da ação dos agentes oxidantes até a degradação total, resultando em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), como apresentado na equação 8^{27,30}.

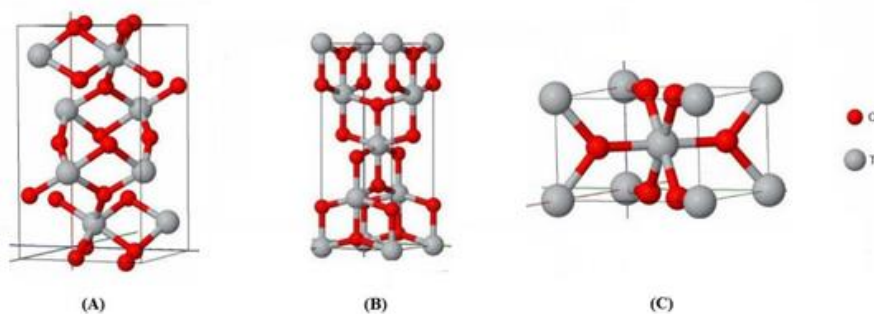


No presente trabalho, a RhB foi utilizada como contaminante para a avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 sintetizado. Portanto, a eficiência fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação desse corante em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta e à luz visível, quando misturado com o catalisador.

2.2 – Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um material semicondutor que apresenta polimorfismo, ou seja, possui diferentes fases polimórficas. Normalmente é encontrado em três fases cristalográficas distintas, sendo elas a bruquita, anatase e rutilo (Figura 5). Cada uma dessas fases apresenta características distintas, o que proporciona uma ampla gama de aplicações desse material de acordo com sua fase cristalográfica. Para algumas aplicações, é desejável que o material seja uma mistura de duas fases³¹⁻³³.

Figura 5- Estruturas cristalinas das fases, Bruquita (a) estrutura ortorrômbica, Anatase (b) e Rutilo (c) tetragonal.



Fonte: Anton e Braga (2015)³⁴.

Um exemplo da influência da fase na aplicação do TiO₂ é o *bandgap* do material. Segundo Hanaor e Sorrell (2010), a fase anatase apresenta um gap de 3,2 eV, já a fase rutilo um gap de 3,0 eV, e portanto absorção de energia em 387 e 414 nm, respectivamente³¹.

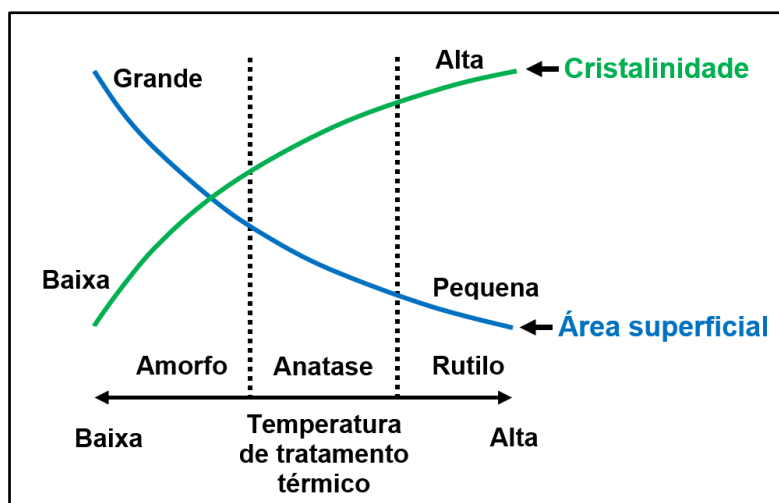
A anatase e rutilo são as fases cristalográficas do TiO₂ mais estudadas, tendo em vista que a fase bruquita é a mais difícil de ser obtida dentre as três, devido a sua instabilidade térmica. A anatase é uma fase metaestável, já que, quando submetida a elevadas temperaturas, pode ser transformada em rutilo, a qual apresenta uma maior estabilidade térmica. Esse processo de transformação de fase é irreversível, uma vez obtida uma fase não é possível a ocorrência do processo reverso, ou seja, se estiver na fase cristalográfica rutilo, não é possível obter a anatase ou a bruquita, por exemplo.

A transformação da anatase em rutilo não é instantânea, existe um tempo de reconstrução que é dependente de alguns parâmetros³¹.

- Tamanho do cristalito;
- Morfologia;
- Área superficial;
- Atmosfera;
- Volume da amostra;
- Taxa de aquecimento;
- Tempo de tratamento térmico.

No processo de cristalização o tratamento térmico desempenha um papel fundamental tendo em vista que, geralmente, o material resultante na síntese química se encontra no estado amorfo. O tratamento térmico influenciará na morfologia, cristalinidade, área superficial e porosidade da amostra. A área superficial e a cristalinidade são inversamente proporcionais, ou seja, com o aumento da cristalinidade (aumento do cristalito) ocorre um decréscimo na área superficial, como apresentado na Figura 6³⁵.

Figura 6 - Efeito do tratamento térmico na cristalinidade e área superficial do TiO₂.



Fonte: Kudo e Miseki (2009)³⁵.

A transição de fase anatase para rutilo ocorre em torno de 600 a 700 °C, mas essa temperatura de transição pode variar dependendo do processo de síntese do material, fase de partida, tamanho do cristalito inicial, impurezas e atmosfera de gás^{31,36,37}.

O TiO_2 pode ser utilizado para diversas finalidades, sobretudo por não ser tóxico e possuir um baixo custo de obtenção. Ele é principalmente empregado nos setores alimentício, cosmético, energético e ambiental³⁸. Dependendo da fase cristalográfica, sua aplicação é específica. A fase rutilo, por exemplo, é utilizada em cosméticos, especialmente em protetores solares por absorver radiação de comprimento de onda do ultravioleta e por possuir um alto índice de refração, sendo esta uma propriedade que faz o rutilo ser utilizado em vários tipos de pinturas, principalmente nas de coloração branca³⁸.

A fase anatase se destaca no setor energético³⁹, em que é utilizada como aceptor de elétrons em células solares, e no setor ambiental, pois pode ser usada para purificação do ar e da água devido à degradação de poluentes por meio da sua propriedade fotocatalítica^{40,41}.

2.2.1 – Atividade fotocatalítica

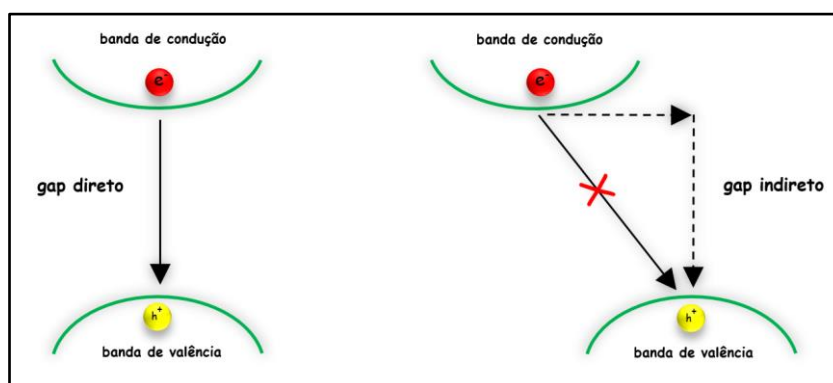
A propriedade fotocatalítica do TiO_2 é amplamente estudada, principalmente, por ter a capacidade de degradar alguns poluentes¹⁷. Alguns trabalhos destacam que a fase anatase é a que desempenha melhor atividade fotocatalítica quando comparada a fase pura rutilo⁹.

O melhor desempenho da anatase é ocasionado por alguns fatores. Dentre eles, a área superficial (área/volume) é um parâmetro de grande influência na atividade fotocatalítica, pois quanto maior área superficial do material maior a capacidade de adsorver moléculas em sua superfície o que leva a uma maior eficiência fotocatalítica. A maior área superficial é um dos fatores que levam a fase anatase a ter maior atividade fotocatalítica em comparação à fase rutilo³¹.

Outra característica da anatase que faz com que ela se destaque em relação à fase rutilo, quando analisada a propriedade fotocatalítica, é a diferença de tempo de vida dos portadores fotoexcitados que, segundo Xu et al. (2011), é de 10 nanossegundos para a anatase e menos de 1 nanossegundo para a fase rutilo. Isso é devido a fase anatase apresentar um *bandgap* indireto e a fase rutilo um *bandgap* direto⁴². Materiais semicondutores com gap indireto apresentam maior tempo de vida dos portadores de cargas fotogerados em comparação com

materiais com gap direto, pois existe uma maior dificuldade na recombinação do par elétron-buraco nos materiais com gap indireto (Figura 7). Dessa forma, os portadores de carga estão mais tempo disponíveis para interagir com as moléculas adsorvidas⁴².

Figura 7 - Representação esquemática da recombinação do par elétron-buraco nos materiais com gap direto e indireto.



Fonte: Adaptado⁴².

A mobilidade dos portadores de cargas no interior do material é outro fator que afeta a eficiência fotocatalítica. A mobilidade e o tempo de vida do par elétron-buraco fotoexcitados estão relacionados, pois é necessário que o material apresente um tempo de vida e mobilidade elevadas para que seja possível que os portadores de carga atinjam a superfície do material e, assim, interajam com as moléculas adsorvidas. A fase anatase proporciona uma maior mobilidade para os portadores de carga, apresentando-se, portanto, mais ativa fotocataliticamente que a fase rutilo⁹.

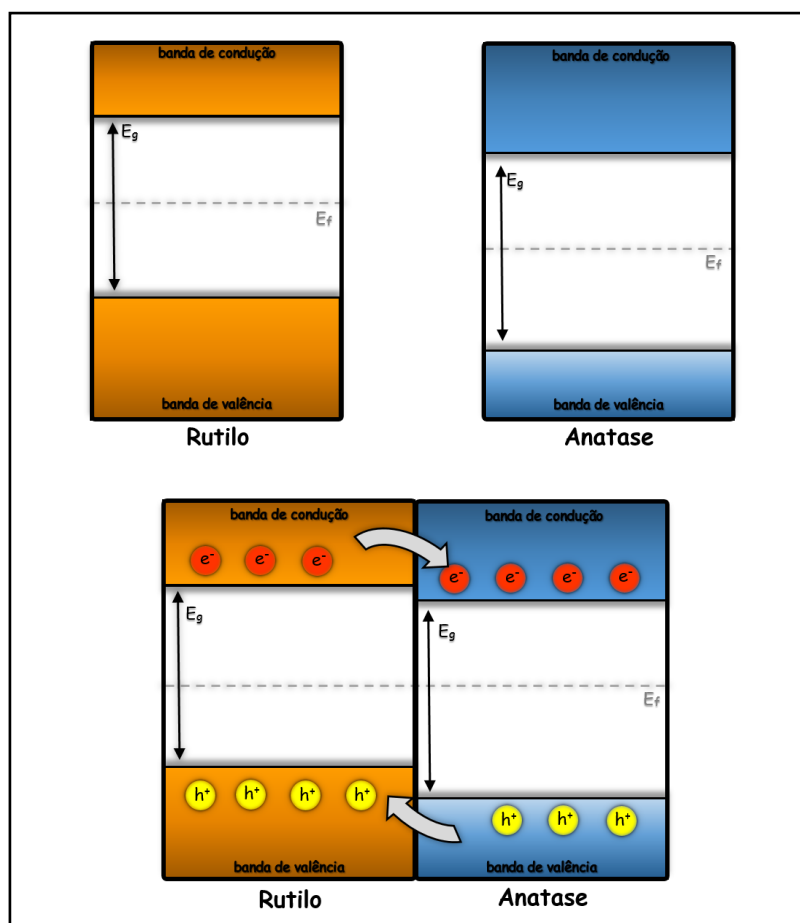
2.2.2 – Heterojunção anatase-rutilo

As diferentes fases cristalinas do TiO_2 são responsáveis por sua ampla gama de aplicações. Usualmente, essas aplicações referem-se ao TiO_2 em fase pura, ou seja, quando material apresenta apenas uma fase cristalográfica. Entretanto, alguns trabalhos presentes na literatura discutem que a mistura de fases pode desempenhar um papel importante no aumento da sua eficiência fotocatalítica¹⁰.

Quando o TiO_2 é obtido com mistura de fases anatase-rutilo, pode ocorrer uma heterojunção. Essa formação pode proporcionar o movimento de portadores de carga fotoexcitados entre as fases, o que pode reduzir a taxa de recombinação elétron/buraco. Entretanto, para obter essa heterojunção, não basta sintetizar separadamente as amostras de TiO_2 na fase anatase e rutilo e depois misturá-las. Mesmo quando o processo de síntese proporciona a obtenção de misturas de fases anatase-rutilo, não significa, necessariamente, que será obtida a interface entre elas^{43,44}.

A Figura 8 apresenta uma representação esquemática da interação entre as duas fases cristalográficas. Segundo Scanlon et al. (2013) a fase anatase apresenta maior afinidade eletrônica que a fase rutilo⁴⁶. Um alinhamento entre as bandas de valência e de condução das estruturas polimórficas proporcionam o movimento de portadores de cargas fotoexcitados entre elas^{10,45}.

Figura 8 - Ilustração esquemática das fases cristalográficas anatase e rutilo separadas e o movimento de portadores de carga entre elas após a heterojunção.



Fonte: Adaptado^{10,46}.

Por meio da interface criada entre anatase e rutilo ocorre o movimento de portadores de carga entre elas. Como a anatase apresenta maior afinidade eletrônica, os elétrons fluem do rutilo para a anatase, já os buracos fazem o sentido contrário, movendo-se da anatase para o rutilo. Esse fenômeno que ocorre na interface entre as duas fases proporciona uma maior fotoatividade, pois os portadores de carga fotoexcitados são “armadilhados” de maneira a dificultar a recombinação elétron-buraco. Consequentemente, os portadores de carga fotogerados apresentam maior tempo de vida e, assim, permanecem mais tempo disponíveis para iniciar uma reação^{10,43-46}.

A redução na taxa de recombinação elétron-buraco é um parâmetro predominante na análise da eficiência fotocatalítica. Assim, buscam-se processos de síntese que possibilitem a formação de interface anatase-rutilo de maneira a proporcionar uma melhor fotoatividade do TiO₂.

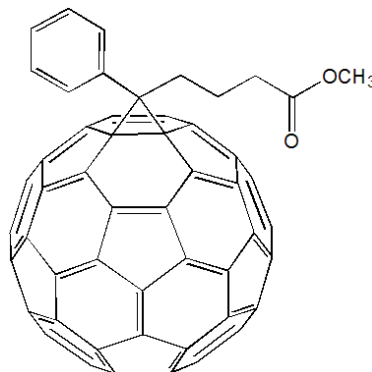
2.3 – PCBM

O TiO₂ apresenta um bom desempenho fotocatalítico, porém com algumas limitações. Uma dessas limitações é devido ao seu *bandgap* ser da ordem de 3,2 eV, o que permite sua ativação apenas quando é incidida sobre ele radiação de comprimento de onda referente ao espectro do ultravioleta. Esse fato faz com que o processo fotocatalítico seja realizado apenas em condições específicas, muitas vezes desenvolvidas em laboratório. Para que os benefícios da fotocatalise possam ser utilizados em um maior espectro, como na luz visível, torna-se necessário incorporar materiais ao TiO₂ de maneira que o sensibilize e, assim, passe a ser ativado por meio de radiação de maiores comprimentos de onda e, consequentemente, desempenhe sua atividade fotocatalítica quando iluminado com luz visível^{12,47,48}.

Um material que pode desempenhar essa finalidade de sensibilizar o TiO₂ é o [6,6]-fenil C₆₁ ácido butírico metil ester, mais conhecido como PCBM. Esse material é derivado do fulereno (C₆₀), que é constituído exclusivamente por átomos de carbono e possui uma estrutura de nanomoléculas esferoidais. O PCBM possui uma estrutura molecular semelhante a do fulereno, mas com uma

ramificação, a qual apresenta um grupamento éster e um anel aromático^{49,50}. A complexa estrutura molecular do PCBM (C_{61}) está apresentada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura molecular do PCBM

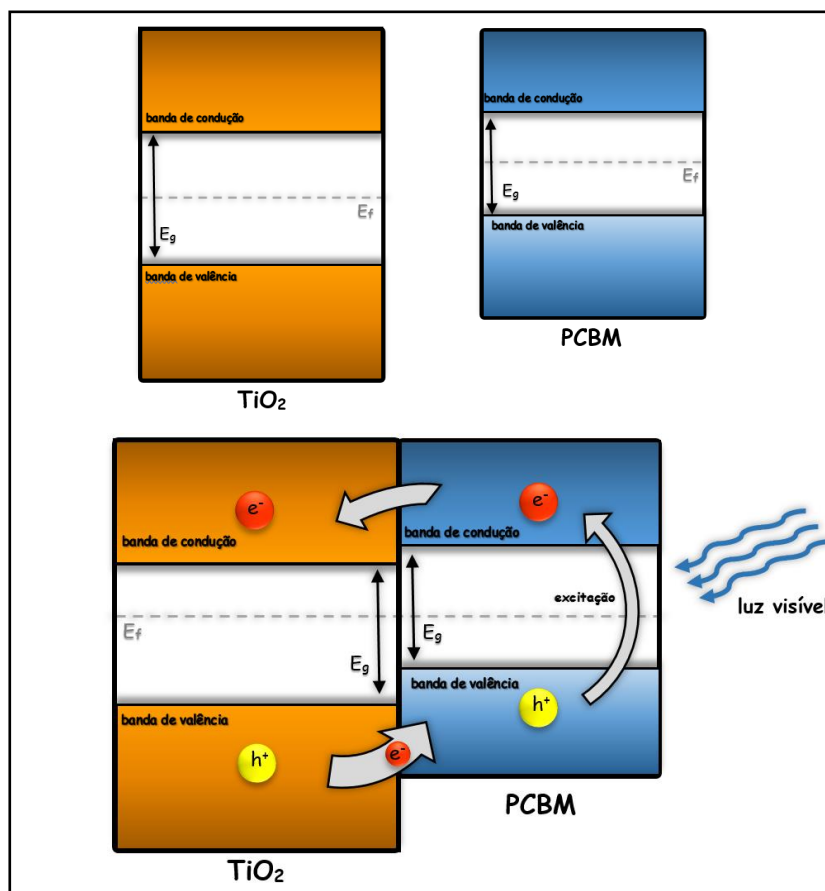


Fonte: Sigma Aldrich⁵¹.

O PCBM tem atraído atenção por possuir propriedades interessantes devido a sua estrutura conjugada deslocalizada e sua alta afinidade eletrônica, o que o torna um aceptor de elétrons muito utilizado em células solares para a separação de cargas fotoinduzidas, reduzindo a sua recombinação⁵². Outro fator interessante é o *bandgap* desse material, sendo este entre 1,6 e 1,9 eV, o que resulta em uma absorção significativa na região de luz visível^{48,49}. Essas características associadas as do TiO_2 são promissoras, pois visam à sensibilização do TiO_2 para que inicie sua atividade fotocatalítica quando iluminado com luz visível e iniba a recombinação de cargas fotogerados.

A fotossensibilização do TiO_2 por meio do PCBM ocorre devido ao nível mais baixo de energia do orbital desocupado (LUMO) do PCBM ser ligeiramente maior que a banda de condução do TiO_2 , o que permite que os elétrons fotoexcitados no PCBM sejam transferidos para a banda de condução do TiO_2 ^{53,54}. A Figura 10 mostra uma representação esquemática do TiO_2 e PCBM separados e após a junção dos dois materiais, o fluxo de portadores de carga entre o eles, quando luz visível é incidida.

Figura 10 - Representação esquemática do TiO_2 e PCBM separados e após a junção dos dois materiais com a fotoexcitação de portadores de carga no PCBM e fotossensibilização do TiO_2 .



Fonte: Adaptado⁴⁸.

Como ilustrado na Figura 10, com a absorção da luz visível pelo PCBM, elétrons (e^-) são excitados da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo a formação do par elétron-buraco no PCBM. Devido a sua banda de condução possuir níveis de energia mais elevados em comparação com a do TiO_2 , o elétron flui para a banda de condução do TiO_2 , que possui níveis de menor energia, deixando apenas o buraco (h^+) na banda de valência do PCBM. Como o PCBM possui uma grande afinidade eletrônica, o buraco formado captura elétron da banda de valência do TiO_2 , ou seja, o elétron flui da banda de valência do TiO_2 para a banda de valência do PCBM e, consequentemente, um buraco é formado na banda de valência do TiO_2 . Assim, por meio da transferência dos portadores de cargas entre os materiais, ocorre a formação do par elétron-buraco no TiO_2 , podendo, então, dar início à atividade fotocatalítica.

Dessa maneira, o PCBM desempenha uma função de sensibilizador, uma vez que o par elétron-buraco não é gerado diretamente pelo TiO_2 , mas sim

de maneira indireta por meio da absorção da radiação visível pelo PCBM e da transferência eletrônica entre os dois materiais.

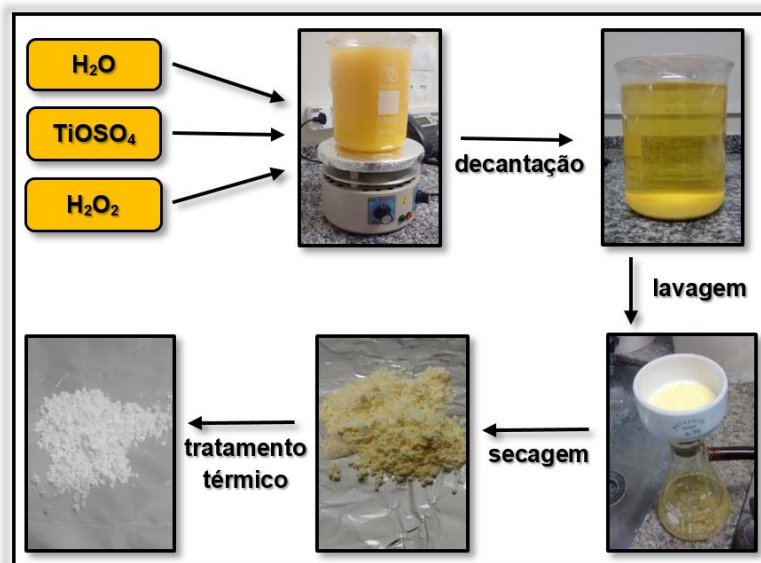
3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados os métodos de síntese do pó de TiO_2 , as técnicas de caracterizações às quais as amostras foram submetidas e o procedimento para os ensaios fotocatalíticos.

3.1 - Síntese do dióxido de titânio

No processo de síntese do TiO_2 , houve variações de alguns parâmetros, mas todos seguiram a mesma sequência de rota química (Figura 11) envolvendo oxisulfato de titânio (TiOSO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água deionizada (H_2O). Inicialmente 3,2 g de TiOSO_4 foram dissolvidas em 1 litro de água deionizada e, após agitação de 20 minutos foi adicionado H_2O_2 . A solução permaneceu sob agitação por um período de 2 dias. Após a agitação, a solução obtida ficou em repouso para decantação por 2 dias. O precipitado obtido foi lavado, filtrado e seco em estufa a uma temperatura de 60°C . Para a obtenção das fases cristalográficas do TiO_2 o pó resultante do processo de secagem foi tratado termicamente. Após o tratamento térmico, o rendimento desse processo síntese foi de aproximadamente 36 %.

Figura 11 - Processo de síntese do TiO_2



Fonte: Próprio autor.

3.1.1 – Variação do peróxido de hidrogênio

Uma das variações realizadas na síntese do TiO_2 foi da concentração de H_2O_2 adicionado à solução. Foram sintetizadas amostras com as seguintes concentrações de H_2O_2 : 0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L. O tratamento térmico nas amostras obtidas no estado amorfo, foi realizado a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e tempo de permanência de 4 horas.

Todas as amostras foram submetidas às técnicas de caracterização e aos ensaios fotocatalíticos com o intuito de avaliar a influência da concentração de H_2O_2 na atividade fotocatalítica.

3.1.2 – Variação da temperatura

As amostras submetidas à variação de temperatura seguiram o mesmo processo de síntese da variação de H_2O_2 , sendo mantida uma concentração de H_2O_2 de 0,392 mol/L, a qual apresentou melhor desempenho em comparação com as demais. Inicialmente, todo o pó em estado amorfo obtido no processo de secagem foi tratado a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e permanência de 4 horas.

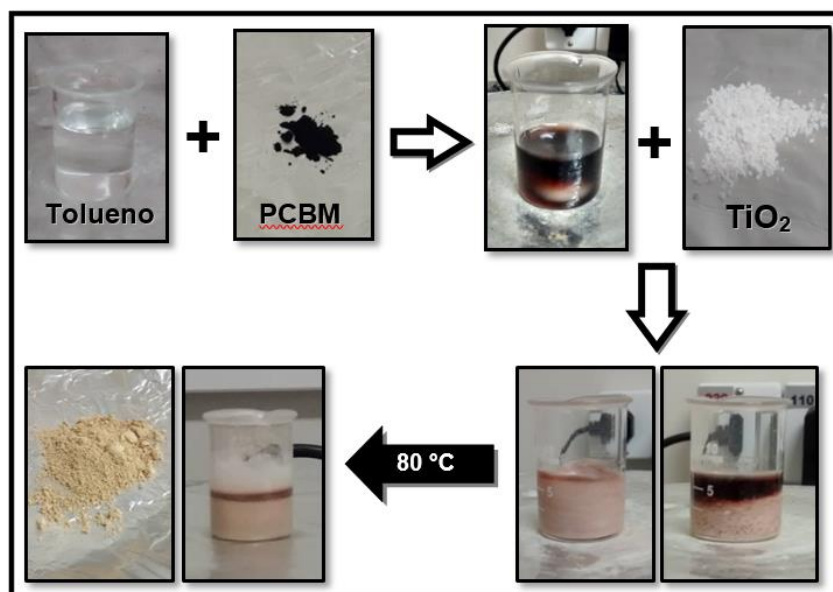
Após o tratamento térmico, foi retirada uma fração da amostra para serem realizadas as caracterizações: morfológica, estrutural e eletrônica, assim como os ensaios fotocatalíticos. A fração restante foi dividida em cinco, as quais foram novamente submetidas ao tratamento térmico, mas cada uma tratada a temperaturas distintas, sendo elas: 700, 740, 800, 900 e 1000 °C. Após o tratamento térmico, essas amostras também foram submetidas às devidas caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

3.2 - TiO_2 - PCBM

O TiO_2 utilizado para a incorporação do PCBM seguiu o mesmo processo de síntese apresentado na seção 3.1.2, em que o pó obtido foi tratado termicamente a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e um tempo de permanência de 4 horas.

Para realizar a incorporação do PCBM ao TiO_2 , foram sintetizadas amostras com 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 % de PCBM em relação à massa de TiO_2 e, a cada uma delas, adicionado 5 ml de tolueno, permanecendo sob agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, foi adicionado o TiO_2 e, novamente, permaneceu sob agitação, mas agora durante 20 horas e em temperatura ambiente¹². Após esse período, a temperatura foi elevada a 80 °C para a evaporação do solvente e, assim, ser possível a obtenção apenas do pó de TiO_2 -PCBM.

Figura 12 - Processo de incorporação do PCBM no TiO_2



Fonte: Próprio autor.

3.3 – Técnicas de caracterização

3.3.1 – Difração de raios-X

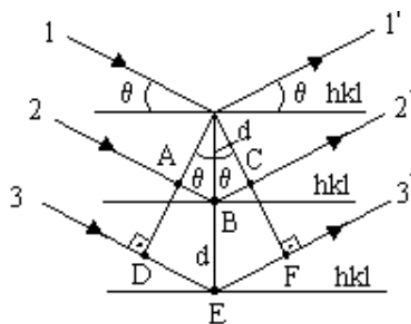
A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para a caracterização de materiais que apresentam certa cristalinidade, pois permite a obtenção de informações importantes sobre a estrutura cristalina do material estudado.

Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra cristalina ou policristalina, pode ocorrer interferência entre duas ondas em fase. Para que a interferência seja construtiva é necessário que seja satisfeita a seguinte equação:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Essa equação é conhecida como lei de Bragg. A Figura 13 representa esquematicamente a difração vista em nível dos planos cristalinos de um determinado material.

Figura 13 - Representação esquemática da interferência dos planos cristalinos.



Fonte: Bleicher e Sasaki (2000)⁵⁵.

Quando os raios-X são difratados e satisfazem a lei de Bragg ocorre um pico de intensidade, que é devido à interferência construtiva.

Uma das características do material que pode ser obtida pela difração de raios-X é o tamanho médio dos cristalitos, que pode ser determinado pela equação de Scherrer⁵⁶.

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (10)$$

Na Equação 10, k é uma constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a largura do meio pico e θ é o ângulo de interferência.

Quando o TiO_2 apresenta a coexistência das fases cristalográficas anatase e rutilo é possível estimar o percentual de cada fase analisando o difratograma de raios-X e utilizando a Equação 11^{37,56}.

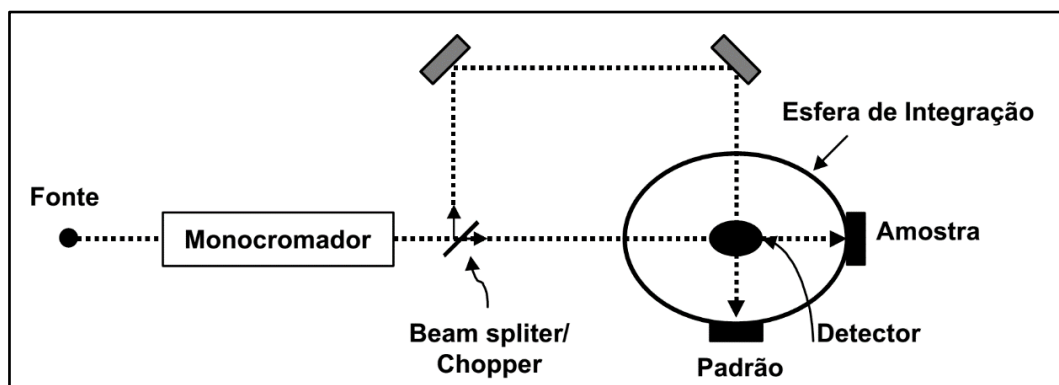
$$W_R = \frac{I_R}{0,884I_A + I_R} \quad (11)$$

Em que W_R é o percentual de fase rutilo presente na amostra, I_R e I_A são as intensidades dos picos de difração característicos da fase rutilo e anatase, respectivamente.

3.3.2 – Espectroscopia de UV-vis

A espectroscopia de UV-vis é uma técnica que permite determinar a energia de espaçamento entre as bandas de valência e de condução dos materiais semicondutores, ou seja, a energia de gap⁵⁷. No presente trabalho, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD). Nessa técnica, um feixe de luz é incidido sobre a amostra e sobre uma referência, sendo este espalhado tanto pela amostra quanto pela referência. Uma esfera de integração coleta a luz espalhada e direciona a um detector e, assim, a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é obtida em função do comprimento de onda da luz incidente (Figura 14).

Figura 14 – Representação esquemática de um espectrofotômetro



Fonte: Alves (2016)⁵⁷.

Para determinar a energia de gap foi utilizada a função de Kubelka-Munk apresentada na equação 12 ⁵⁸:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (12)$$

Em que R é a reflectância da amostra, ou seja, a razão dentre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a referência, *k* a absorção aparente e *s* o coeficiente aparente de espalhamento. A energia de gap foi obtida por meio do prolongamento da reta tangente, no gráfico de *k/s* em função da energia (*hν*).

3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada na área de ciência e engenharia de materiais, pois proporciona obter informações sobre a morfologia de amostras sólidas, o que é possível devido a ampliações de até 300 mil vezes⁵⁹. A microscopia eletrônica de varredura tem o funcionamento baseado na interação de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que é incidido sobre a amostra. Dessa maneira, o feixe incidido sobre a superfície da amostra interage com a matéria, resultando na emissão de elétrons secundários e/ou raios eletromagnéticos que podem chegar até o

detector e assim, serem detectados⁶⁰. Para o estudo da morfologia do TiO₂ sintetizado, as amostras foram submetidas à técnica utilizando, um equipamento do fabricante ZEISS, modelo EVO LS15.

3.4 – Ensaios fotocatalíticos

A eficiência fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas foi avaliada por meio da degradação do corante orgânico Rodamina-B, que foi adicionado em solução aquosa em uma concentração de 10 mg/L⁶¹.

Para analisar a degradação do corante foi utilizada a absorção de UV-vis. No processo, foi observada a banda de absorção do contaminante, que corresponde ao comprimento de onda de aproximadamente 554 nm. Dessa forma, foi analisada a absorbância do corante puro. Logo após a coleta da alíquota para essa análise, foi adicionado à solução o pó de TiO₂ na concentração de 60 mg/L. A solução resultante foi agitada durante trinta minutos sem a incidência de luz. Em seguida, a lâmpada do reator fotocatalítico foi ligada e, a cada intervalo de tempo pré-determinado, foram retiradas alíquotas que, imediatamente, foram centrifugadas a 6 mil RPM durante 10 minutos com o objetivo de separar o TiO₂ da solução. A solução resultante foi analisada pela absorção UV-vis com o intuito de avaliar a degradação do corante em função do tempo de exposição à radiação.

3.4.1 - Fotocatálise com luz ultravioleta

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com um reator composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo, como mostra a Figura 15. O bulbo da lâmpada foi retirado com o objetivo de que os comprimentos de onda referentes à radiação ultravioleta não interagissem com o material a base de fósforo presente no bulbo, que possui a função de emitir luz na faixa do visível após ser excitado pela luz ultravioleta⁶².

Figura 15 - Reator fotocatalítico composto por uma de 125 W de vapor de mercúrio sem o bulbo e um agitador magnético.

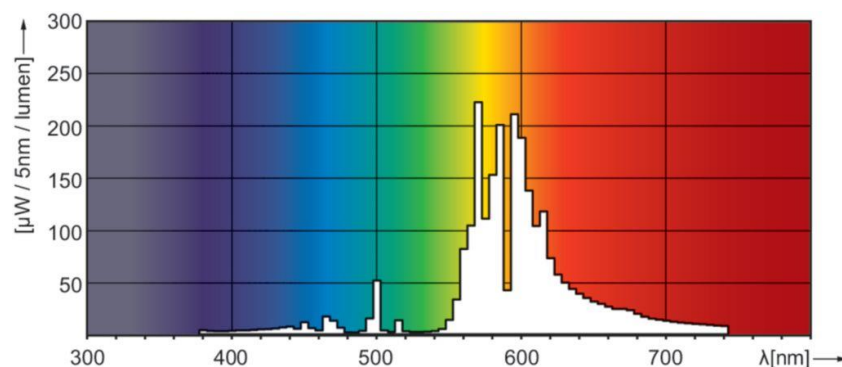


Fonte: Próprio autor

3.4.2 - Fotocatálise com luz visível

Nas amostras preparadas com a finalidade de apresentar atividade fotocatalítica com incidência de luz visível foi utilizada uma lâmpada de vapor de sódio de 100 W (fabricante PHILIPS). A Figura 16 apresenta o espectro de emissão dessa lâmpada, em que é possível observar a emissão apenas em comprimentos de onda correspondentes à faixa do espectro visível, sendo este de 400 a 700 nm.

Figura 16 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de sódio do fabricante PHILIPS.



Fonte: PHILIPS LIGHTING (2016)⁶³.

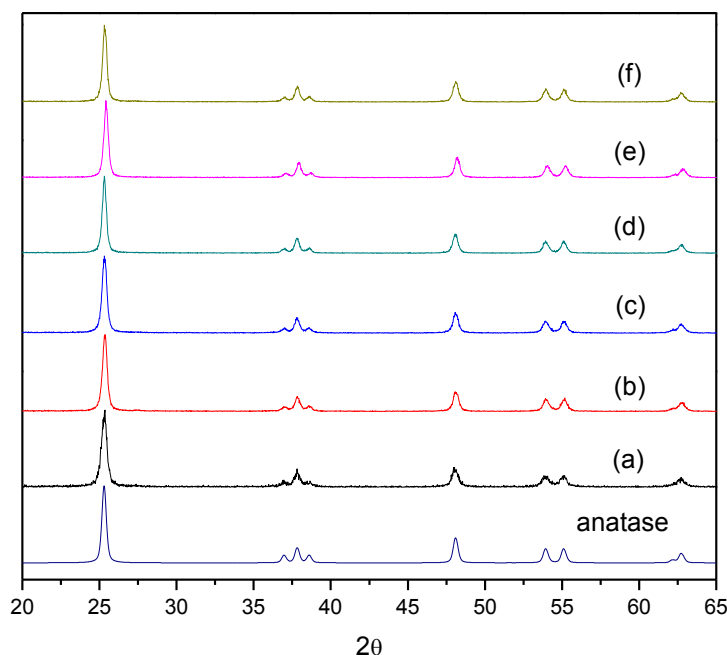
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio dos procedimentos apresentados no capítulo anterior, seguindo as rotas de síntese e as caracterizações descritas, assim como os ensaios para a avaliação da atividade fotocatalítica.

4.1 - Variação do peróxido de hidrogênio

As amostras de TiO_2 sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 (0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L) foram tratadas termicamente à temperatura de 600 °C e, posteriormente, caracterizadas. Os resultados obtidos na técnica de difração de raios-X estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Difratogramas de raios-X referentes às amostras com diferentes concentrações de H_2O_2 : (a) 0,119; (b) 0,187; (c) 0,255; (d) 0,392; (e) 0,596; (f) 0,767 mol/L e a carta de referência da fase anatase correspondente ao NBSM6 7 82 (1969).



Fonte: Próprio autor.

Nos difratogramas de raios-X, é possível observar que todas as amostras apresentam apenas picos referentes à fase cristalográfica anatase. Portanto, não foram observadas variações de fases em função do aumento da concentração de H_2O_2 quando as amostras foram tratadas a 600 °C.

Por meio da equação de Sherrer (Eq. 10), foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos para cada amostra. Os valores obtidos para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 estão apresentados na Tabela 1.

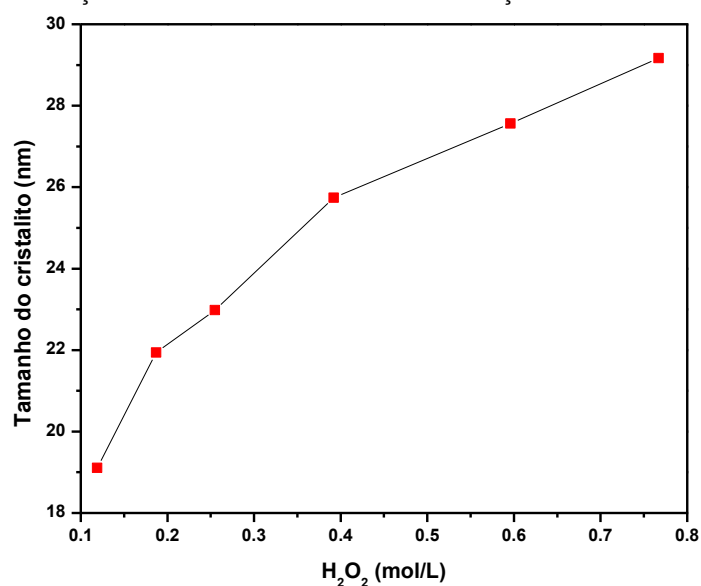
Tabela 1 - Tamanho do cristalito das amostras obtidas com diferentes concentrações de H_2O_2 tratadas termicamente a 600 °C.

Concentração de H_2O_2 (mol/L)	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
0,119	19,11
0,187	21,94
0,255	22,98
0,392	25,74
0,596	27,56
0,767	29,17

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que o H_2O_2 influencia na cristalinidade do TiO_2 . O acréscimo de H_2O_2 na solução de síntese, promove o aumento do tamanho médio dos cristalitos. Para melhor visualização dessa influência, os resultados mostrados na Tabela 1 estão representados na Figura 18.

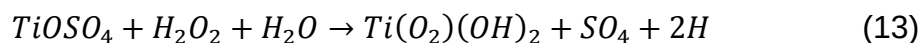
Figura 18 - Variação do tamanho do cristalito em função da concentração de H_2O_2 .



Fonte: Próprio autor.

Conforme ilustrado na Figura 18, o tamanho do cristalito variou de 19,11 nm, com concentração de 0,119 mol/L, para 29,17 nm, com concentração de 0,767 mol/L, ou seja, o acréscimo da concentração de H₂O₂ na solução de síntese, variou em aproximadamente 10 nm o tamanho do cristalito das amostras de TiO₂.

De acordo com You-Jun et al. (2008), um fator que inibe o crescimento do cristalito quando a amostra é tratada termicamente é o efeito estérico causado pelo grupamento sulfato (SO₄) resultante da solução de síntese, pois normalmente são ligados na superfície e, assim, retardam a cinética de crescimento dos cristalitos⁶⁴. A rota química, resultante da introdução de H₂O₂ na solução, é apresentada na equação 13⁶⁵.

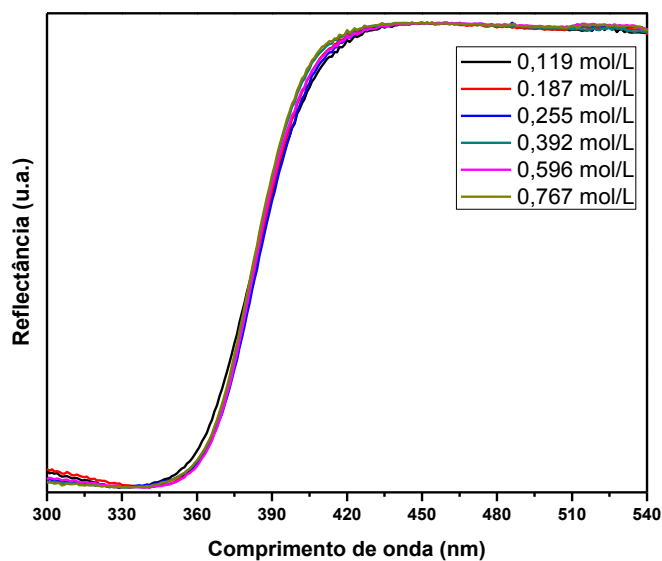


You-Jun et al. (2008) ainda ressalta que, com a adição de H₂O₂ na solução, pode ocorrer a formação de íons HOO⁻. Esses íons possuem maior nucleofilicidade que os grupos sulfato, dessa maneira, ocorre uma reação de substituição nucleofílica dispersando o grupamento sulfato, ou seja, devido a maior reatividade do íon HOO⁻, ocorre o ataque a molécula de Ti e a posterior substituição do grupo sulfato⁶⁴. Com o acréscimo de H₂O₂ na solução de síntese, há maior possibilidade de formação dos íons HOO⁻ e, conseqüentemente, maior probabilidade que ocorram as substituições, diminuindo o efeito estérico causado pelo grupamento sulfato e, portanto, possibilitando o crescimento do cristalito.

Além do tamanho do cristalito, o *bandgap* do material semiconductor é uma característica fundamental para a análise de sua aplicação na fotocatalise. Para a determinação do *bandgap* com diferentes concentrações de H₂O₂, as amostras foram submetidas à técnica de espectroscopia de UV-vis.

As medidas de espectroscopia de UV-vis expostas na Figura 19 possibilitam observar que a variação de concentração de H₂O₂ não influenciou significativamente o *bandgap* das amostras, pois todas apresentaram uma energia de gap em torno de 3,14 eV.

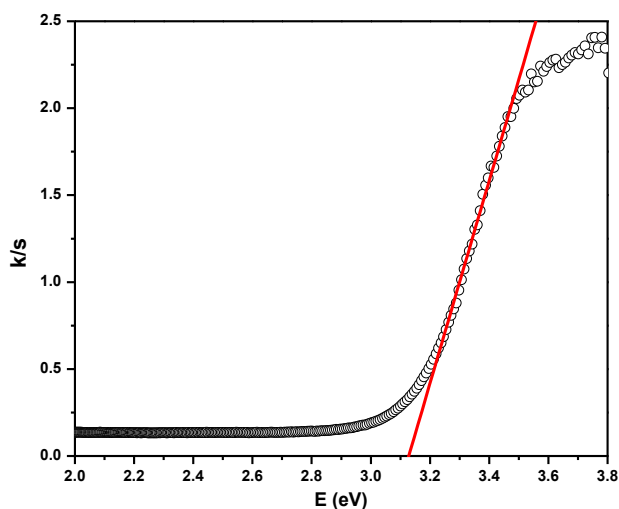
Figura 19 - Espectroscopia de UV-vis das amostras com diferentes concentrações de H_2O_2 : 0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 apresenta o método de obtenção do valor do bandgap para a amostra com concentração de 0,255 mol/L de H_2O_2 . Os valores foram obtidos pelo método de Kubelka-Munk, em que a razão k/s foi determinada por meio da equação 12.

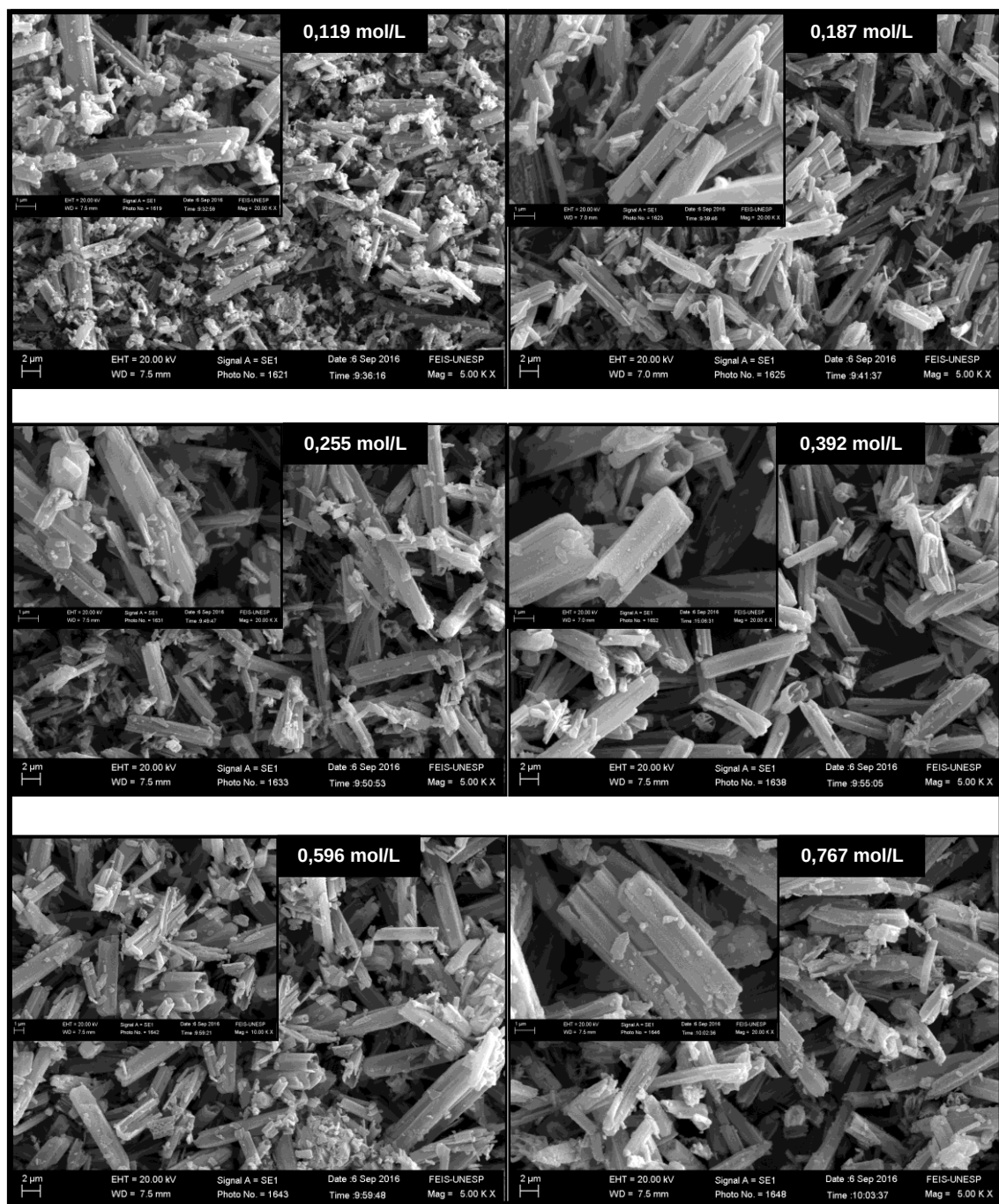
Figura 20 - Obtenção da energia de gap da amostra com concentração de 0,255 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

Outra característica importante a ser analisada em função da variação da concentração de H_2O_2 é a morfologia. As imagens para as análises morfológicas das amostras de TiO_2 são mostradas na Figura 21.

Figura 21 - Imagens de MEV das amostras com sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 : 0,119; 0,187; 0,255; 0,392; 0,596 e 0,767 mol/L.



Fonte: Próprio autor.

A amostra contendo a concentração de 0,119 mol/L de H_2O_2 não apresentou uma morfologia bem definida, sendo possível a observação da formação de alguns “bastonetes” e uma grande quantidade de pequenos “agregados” que não possuem forma definida.

Com o aumento da concentração de H_2O_2 para 0,187 mol/L, é possível observar uma menor quantidade de agregados e uma maior definição dos bastonetes quando comparados aos das amostras com adição de 0,119 mol/L de H_2O_2 .

A imagem referente à amostra de 0,255 mol/L de H_2O_2 apresenta uma morfologia semelhante à obtida com 0,187 mol/L, prevalecendo a formação tipo bastonetes. Já na amostra obtida com concentração de H_2O_2 de 0,392 mol/L, é possível observar alguns bastonetes juntamente com a presença de microtubos de aproximadamente 1 μm de diâmetro. As demais amostras, com 0,596 e 0,767 mol/L de H_2O_2 , apresentam morfologia semelhante à da amostra com adição de 0,392 mol/L, com predominância de microtubos.

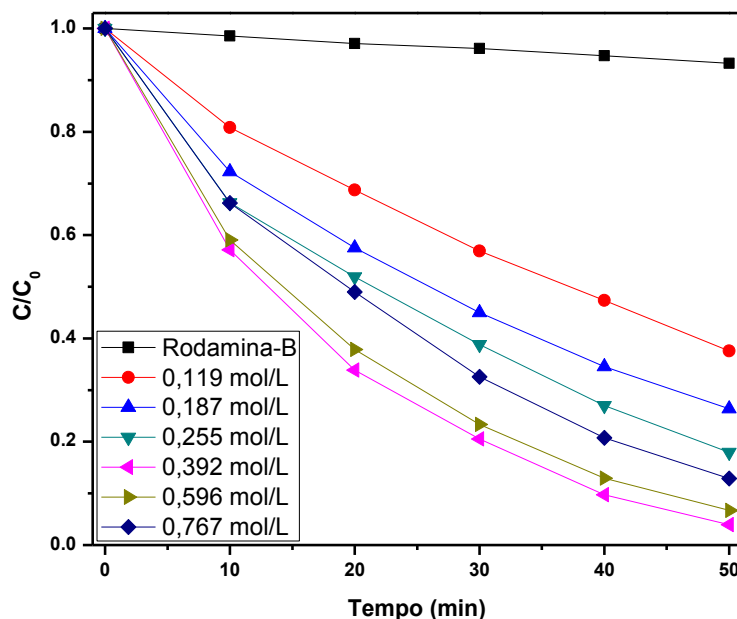
As estruturas tubulares geralmente são obtidas por rotas sintéticas complexas, como a oxidação anódica e métodos hidrotermais utilizando templates^{66,67}. Essas estruturas podem ser sintetizadas a partir de nanopartículas de TiO_2 ou de percussores como tetracloreto de titânio (TiCl_4) e Titânio n-butóxido ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)⁶⁶⁻⁶⁸. Já a rota sintética apresentada, possibilitou a formação de microtubos de maneira mais simples em comparação com as citadas anteriormente.

Os resultados obtidos mostraram variações morfológicas nas amostras de TiO_2 em função da concentração de H_2O_2 . A morfologia variou de bastonetes a microtubos com o aumento da concentração de H_2O_2 . Além da morfologia, o aumento da concentração de H_2O_2 também ocasionou uma variação do tamanho médio dos cristalitos.

Esses parâmetros podem, de alguma maneira, afetar a atividade fotocatalítica do TiO_2 e, para realizar essa avaliação, as amostras com concentrações distintas de H_2O_2 foram submetidas a ensaios fotocatalíticos.

Na Figura 22, estão expostos os gráficos da cinética de degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 , em que C é a concentração de RhB em determinado instante e C_0 a concentração inicial.

Figura 22 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 . C é a concentração de RhB em determinado instante e C_0 a concentração inicial.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, é possível observar que a solução de RhB sem a presença do TiO_2 não apresenta uma degradação significativa no intervalo de 50 minutos sob radiação ultravioleta, ocorrendo uma degradação de aproximadamente 7 %. Um possível mecanismo de degradação da RhB sob radiação UV sem a presença do catalisador é apresentado na equação 13⁶⁹.

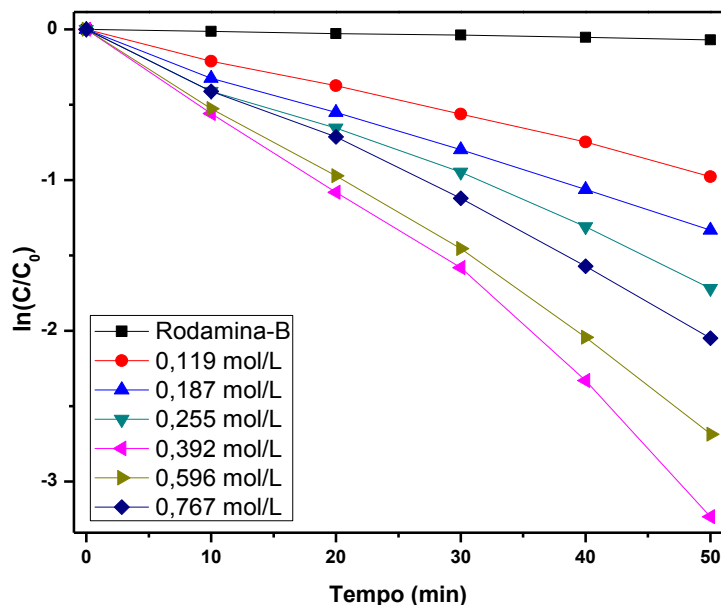


A RhB pode ser excitada por meio da absorção de um fóton correspondente a luz UV e reagir com a molécula de oxigênio (O_2), causando uma redução, conforme apresentado na equação 14. O $O_2^{-\bullet}$ obtido pode reagir com íons de hidrogênio (H^+) formando $OOH^{\bullet}$ (Eq. 15), o qual possui potencial de degradar o corante, possibilitando, assim, a degradação da RhB mesmo na ausência do TiO_2 ⁶⁹.

Quando é adicionado à solução TiO_2 obtido pelo processo de síntese e incidida luz ultravioleta é observado um grande aumento na degradação da RhB. A amostra de TiO_2 sintetizada com a menor concentração de H_2O_2 (0,119 mol/L) apresentou a menor eficiência fotocatalítica em comparação com as demais. Em 50 minutos, a degradação da RhB foi de, aproximadamente, 62 %. Com o acréscimo de H_2O_2 , ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica, sendo que as amostras com 0,187; 0,255; 0,392 mol/L apresentaram uma degradação de 73, 82 e 97 %, respectivamente, no mesmo período de tempo. No entanto, a partir da concentração de 0,392 mol/L, ocorreu um decréscimo da eficiência fotocatalítica. Para as concentrações de 0,596 e 0,767 mol/L a degradação foi de 93 e 87 %, respectivamente.

Para investigar a cinética de degradação da RhB, foi aplicado aos resultados mostrados na Figura 22, um modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela equação $\ln(C/C_0)=kt$ (C a concentração final, C_0 concentração inicial e k a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem) apresentado na Figura 23. O coeficiente de determinação (R^2) com valor próximo de 1, indica o ajuste ao modelo, conforme apresentado na Tabela 2.

Figura 23 - Cinética de degradação da RhB das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 .



Fonte: Próprio autor.

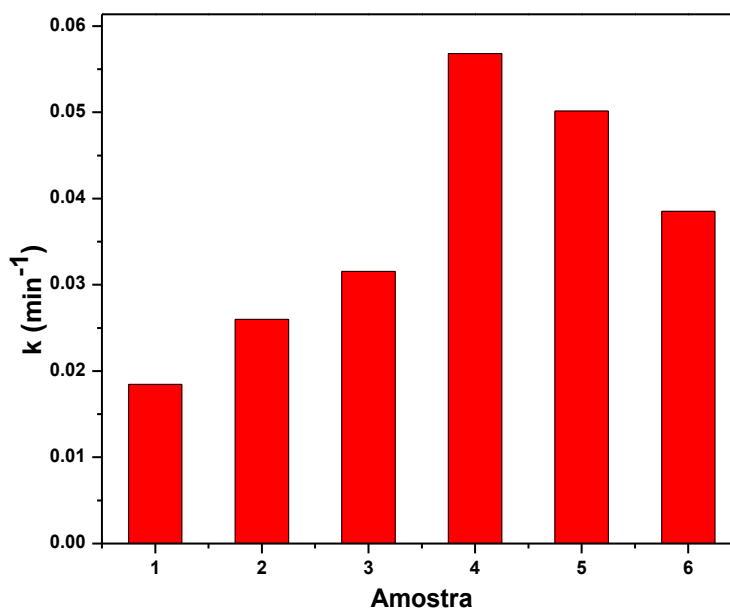
Tabela 2 - Constantes de degradação da RhB para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2

Amostra	Concentração H_2O_2 (mol/L)	k (min^{-1})	R^2
1	0,119	0,0184	0,998
2	0,187	0,0260	0,996
3	0,255	0,0315	0,992
4	0,392	0,0568	0,992
5	0,596	0,0502	0,997
6	0,767	0,0385	0,995

Fonte: Próprio autor.

A constante k confirma que a amostra sintetizada com 0,392 mol/L foi a que apresentou maior valor de degradação. Para melhor visualização, a Figura 24 apresenta um gráfico na forma de colunas com os valores obtidos para as constantes de degradação (k).

Figura 24 - Constantes de degradação da RhB para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 . 1-(0,119); 2-(0,187); 3-(0,255); 4-(0,392); 5-(0,596) e 6-(0,767 mol/L).



Fonte: Próprio autor.

Como visto na Figura 24, o aumento na concentração de H_2O_2 eleva a eficiência fotocatalítica. Esse aumento ocorre devido à melhora na morfologia do material, uma vez que com o aumento da concentração de H_2O_2 , ocorreu a

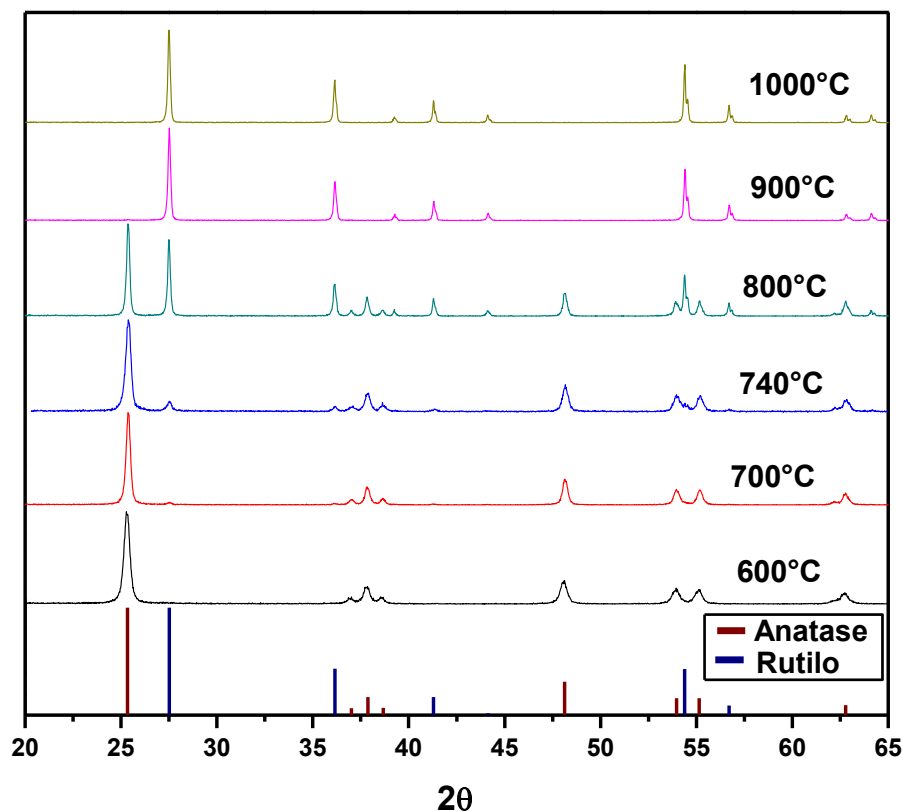
formação de microtubos e essa morfologia melhora a atividade fotocatalítica devido a um aumento de área superficial⁷⁰. Quando comparadas com as amostras 1, 2, e 3, que apresentaram morfologia predominantemente tipo bastonetes, observa-se que esta morfologia desempenha uma menor eficiência fotocatalítica.

Quando observamos a Figura 24, vemos uma redução na eficiência fotocatalítica para as amostras com concentrações de 0,596 e 0,767 mol/L. Essa perda de eficiência é devida a um aumento do tamanho do cristalito em função do acréscimo de H_2O_2 (Tabela 1). O aumento do tamanho médio dos cristalitos está diretamente associado a área superficial do material. Quanto maior o tamanho do cristalito, menor a área superficial e, portanto menor a atividade do fotocatalisador³⁵.

4.2 – Variação da temperatura

Nesse procedimento, a concentração de H_2O_2 na solução de síntese foi mantida constante em 0,392 mol/L e a temperatura de tratamento térmico variada. As amostras obtidas passaram por tratamentos térmicos distintos, sendo inicialmente tratadas à temperatura de 600 °C e, posteriormente, às temperaturas de 700, 740, 800, 900 e 1000 °C. As amostras obtidas após tratamento térmico foram submetidas à técnica de difração de raios-X para análises das fases cristalográficas presentes no material. Os difratogramas obtidos por essa técnica estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Difratogramas de raios-X das amostras de TiO_2 tratadas a diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor.

Por meio dos difratogramas, é possível observar que a amostra tratada termicamente a 600 °C apresenta picos de difração referentes apenas à fase anatase, cujo o pico característico principal é localizado em $2\theta = 25,4^\circ$. A amostra submetida a 700 °C também apresenta picos relacionados à fase anatase, mas é possível observar o início da formação da fase rutilo, que é indicado pelo surgimento de um pico em $2\theta = 27,3^\circ$. Assim, a amostra tratada a 700 °C é constituída predominantemente pela fase anatase, mas existe um pequeno percentual de fase rutilo.

Analisando os difratogramas, também é possível observar que, com o aumento da temperatura, ocorre um acréscimo no pico característico da fase rutilo ($2\theta = 27,3^\circ$), indicando a transformação da fase anatase em rutilo para as amostras submetidas a temperaturas mais elevadas. A coexistência de fases com aumento do percentual da fase rutilo prevalece até a temperatura de 900 °C. A amostra tratada termicamente a 1000 °C não apresentou coexistência de fases, sendo possível observar no difratograma apenas picos referentes à fase rutilo.

Para estimar o percentual de fase anatase/rutilo presente em cada amostra foi utilizada a equação 11. Os valores obtidos para os percentuais de mistura de fases das amostras tratadas a diferentes temperaturas estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Percentual de fase das amostras tratadas a diferentes temperaturas.

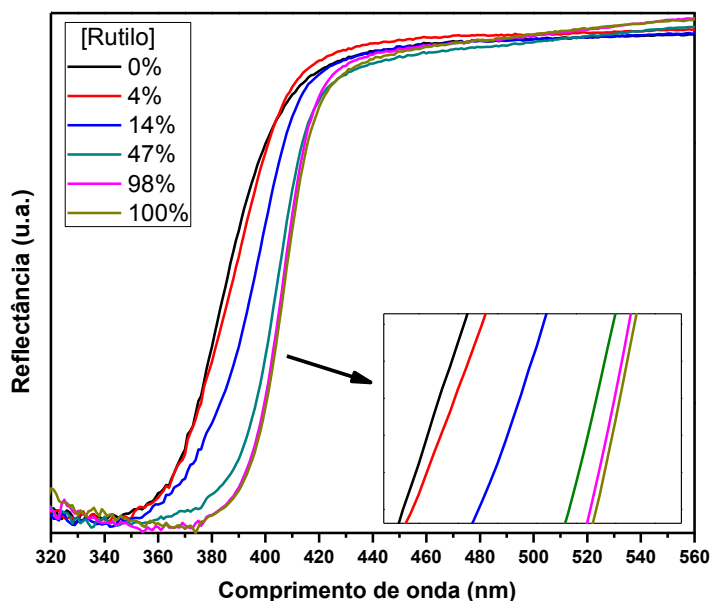
Temperatura de tratamento térmico	600 °C	700 °C	740 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Percentual de anatase	100	96	86	53	2	0
Percentual de rutilo	0	4	14	47	98	100

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos mostraram que a rota sintética utilizada para a síntese do TiO₂ proporcionou a obtenção de fases anatase e rutilo puras, bem como a coexistência entre elas, sendo possível variar os percentuais de fase por meio da mudança de temperatura.

Para analisar qual a influência da variação do percentual de fase no *bandgap* do material, as amostras foram submetidas à espectroscopia de UV-vis. Os resultados obtidos para a reflectância difusa das amostras estão apresentados na Figura 26.

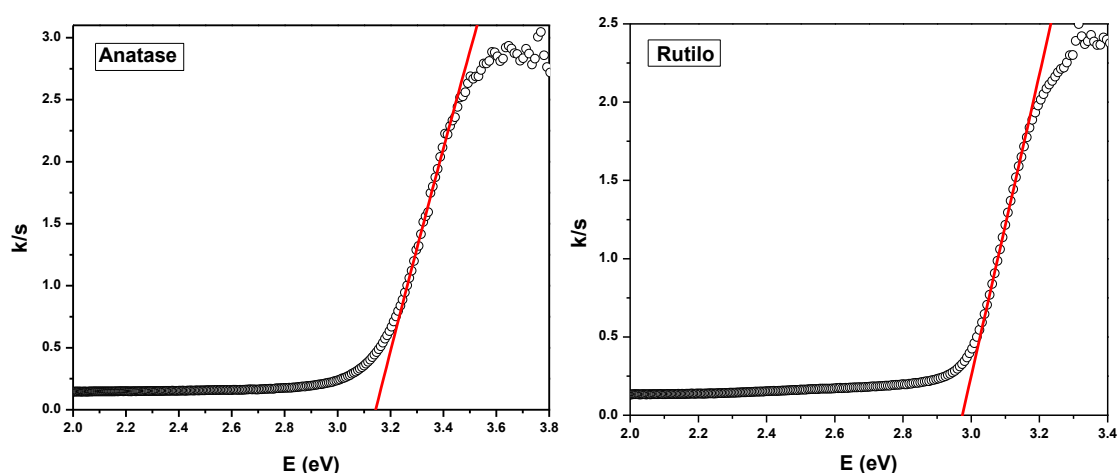
Figura 26 - Espectroscopia de UV-vis das amostras com diferente percentuais de fase rutilo.



Fonte: Próprio autor.

Com o acréscimo no percentual de rutilo, é possível observar um deslocamento da reflectância para maiores comprimentos de onda. Esse fato é devido ao aumento do percentual de fase rutilo, uma vez que essa fase cristalográfica apresenta menor *bandgap* em comparação com a anatase. A Figura 27 apresenta a obtenção da energia de gap por meio do método Kubelka-Munk (Eq. 12) das amostras compostas por fases puras de anatase e rutilo, sendo obtidos gaps de 3,14 e 2,97 eV, respectivamente. Os valores para as demais amostras estão apresentados na Tabela 4.

Figura 27 - Obtenção da energia de gap para as amostras com anatase e rutilo pura.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 – Energia de gap em função do percentual de fase anatase-rutilo

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Percentual de fase rutilo (%)	Energia de Gap (eV)
600	0	3,14
700	4	3,10
740	14	3,00
800	47	2,98
900	98	2,97
1000	100	2,97

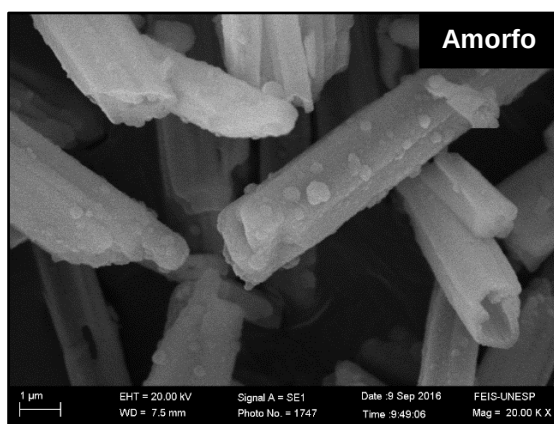
Fonte: Próprio autor.

A energia de gap obtida para a amostra contendo anatase pura foi de 3,14 eV, e com o surgimento da fase rutilo ocorre uma variação para menores valores, sendo que para a amostra com 14 % de rutilo o gap é deslocado para

3,0 eV. Já para a amostra formada por apenas rutilo foi obtido um gap de 2,97 eV.

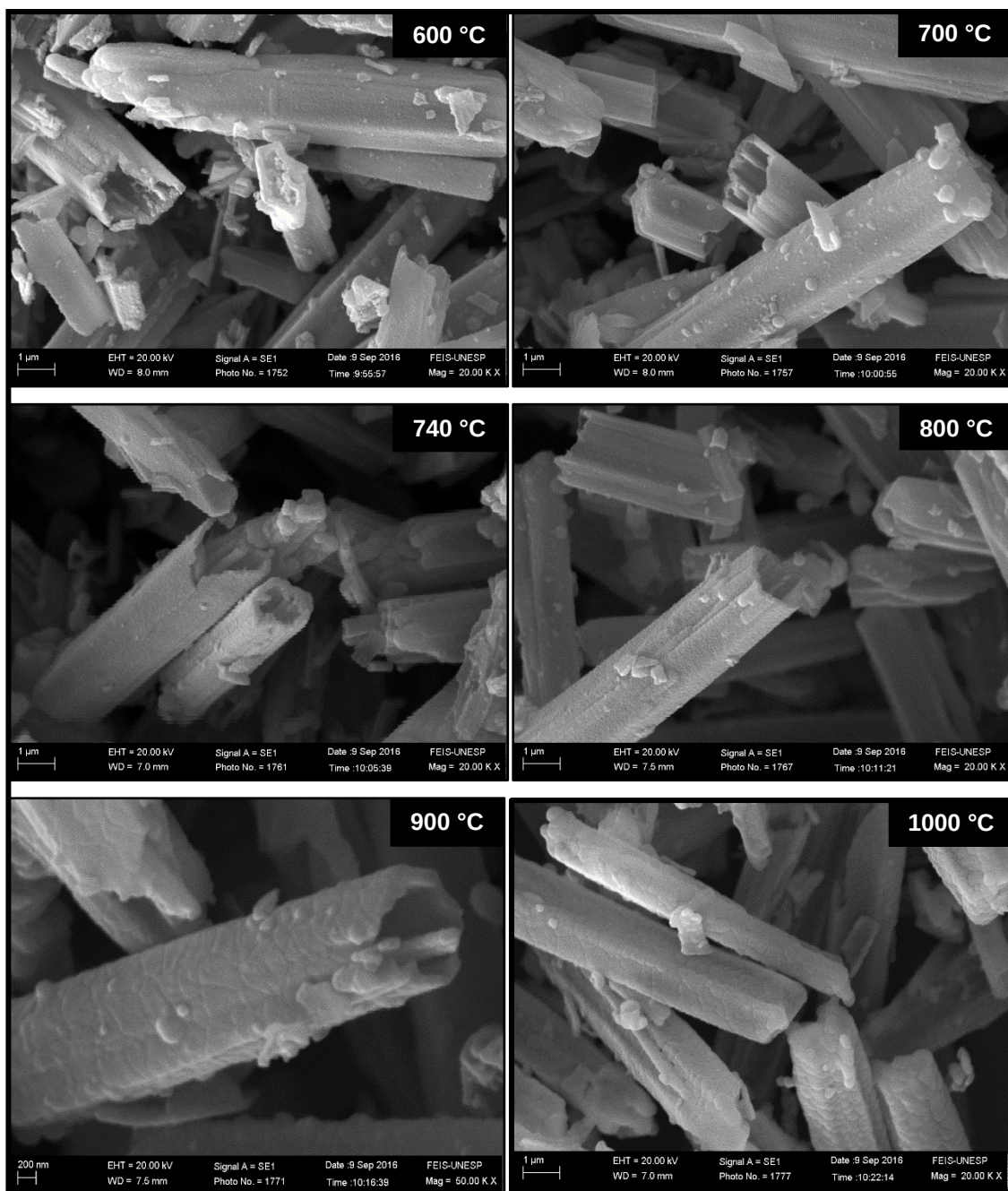
A amostra não tratada e as tratadas termicamente foram submetidas à técnica de MEV com o intuito de analisar as possíveis influências da temperatura em sua morfologia. Por meio da imagem de MEV apresentada na Figura 28, é possível observar que a amostra no estado amorfo já apresenta a morfologia de microtubos. Na Figura 29 são mostradas as imagens de MEV das amostras tratadas termicamente.

Figura 28 - Imagem de MEV da amostra de TiO_2 no estado amorfo.



Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Imagens de MEV das amostras de TiO_2 tratadas a diferentes temperaturas: 600, 700, 740, 800, 900 e 1000 °C.



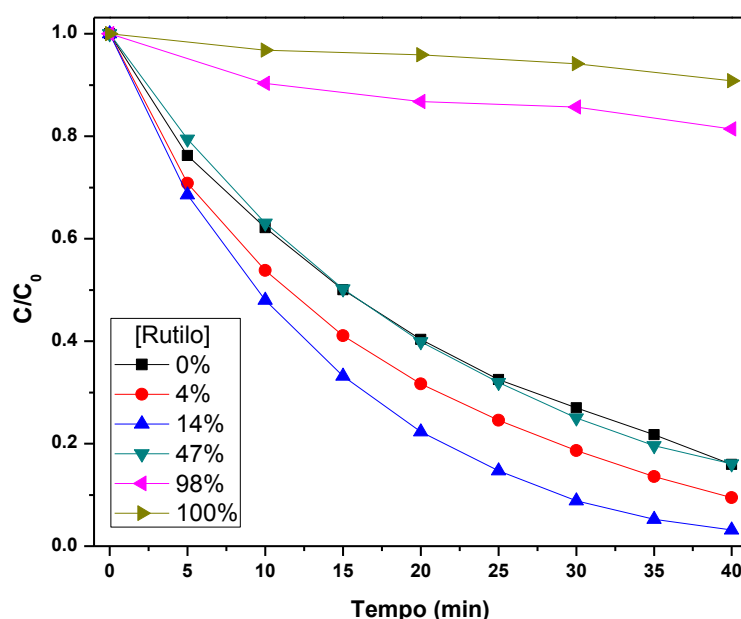
Fonte: Próprio autor.

Como é possível observar nas imagens mostradas na Figura 29, as amostras que passaram por diferentes temperaturas de tratamento térmico apresentaram uma morfologia semelhante à amostra no estado amorfo. Esse resultado mostra que a formação dos microtubos não está relacionada ao tratamento térmico, mas com o processo de síntese do TiO_2 . Portanto, todas as

amostras obtidas com adição de 0,392 mol/L de H_2O_2 possuem uma morfologia predominante de microtubos com diâmetro de aproximadamente 1 μm .

Para avaliar a eficiência fotocatalítica das amostras com diferentes percentuais de fase anatase/rutilo, foram realizados ensaios fotocatalíticos como descrito na seção 3.4.1 - Fotocatálise com luz ultravioleta. Na Figura 30 é apresentado o gráfico referente à cinética de degradação da RhB para as amostras com diferentes percentuais de fases.

Figura 30 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo para amostras de TiO_2 com diferente percentual de fase rutilo.



Fonte: Próprio autor

Por meio da cinética de degradação da RhB, é possível avaliar que as amostras predominantemente compostas com a fase rutilo, ou seja, 100 e 98 % de rutilo, não apresentaram uma atividade fotocatalítica significativa. No intervalo de 40 minutos sob radiação UV, o corante degradou apenas 9,2 % na presença do fotocatalisador com fase pura rutilo e 18,3 % de degradação para a presença de 98 % de rutilo. Mesmo não apresentando uma atividade fotocatalítica significativa, é possível observar que, com apenas 2 % de anatase, houve um aumento na eficiência fotocatalítica.

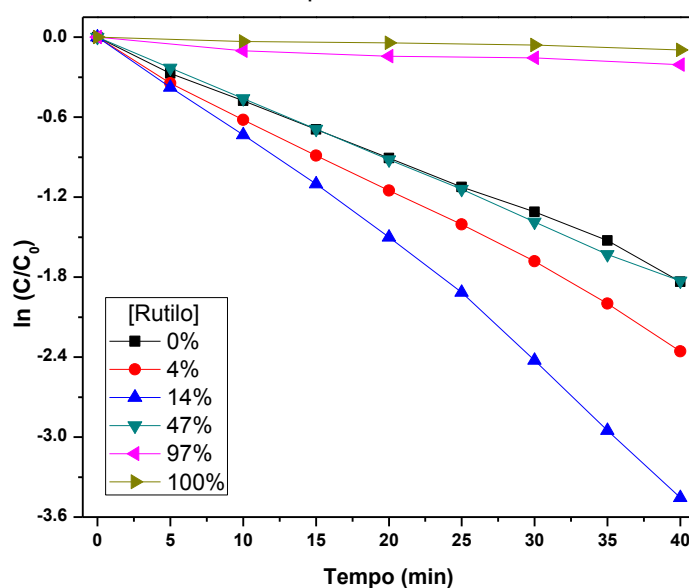
As outras amostras com diferentes percentuais de fase anatase/rutilo também foram avaliadas e os resultados apresentados na Figura 30. Os resultados mostram um aumento expressivo na atividade fotocatalítica para a

amostra contendo apenas fase anatase em comparação com a amostra com fase pura rutilo e com 2 % de fase anatase. A amostra contendo anatase pura degradou aproximadamente, 84 % da RhB em 40 minutos. Esse resultado é em consequência às diferentes características apresentadas por essas duas fases cristalográficas, predominando a fase anatase como a mais ativa fotocataliticamente. A maior atividade da fase anatase é devido a algumas propriedades, como por exemplo, por possuir maior área superficial, mobilidade dos portadores de cargas e maior tempo de vida dos portadores de carga fotoexcitados, quando comparadas à fase rutilo^{9,42}.

As amostras que apresentam coexistência de fases com predominância da fase anatase apresentaram um acréscimo na atividade fotocatalítica em comparação com as demais amostras. A amostra contendo 4 % de fase rutilo degradou aproximadamente 90% da RhB no período de 40 minutos. Dentre todas as amostras, a que apresentou a maior eficiência fotocatalítica foi a composta por 14 % de rutilo. No mesmo período de tempo, a amostra degradou 97 % do corante, o que resulta em um acréscimo de 13 % em comparação com a amostra contendo apenas anatase pura.

Para melhor visualização da atividade fotocatalítica das diferentes amostras e determinação da constante de degradação (k), foi construído um gráfico $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de permanência sob radiação ultravioleta, Figura 31.

Figura 31 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição a luz UV para as amostras com diferente percentuais de rutilo.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos para as amostras com diferentes percentuais de mistura de fases estão apresentados na Tabela 5 e, novamente, mostraram uma cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que os valores para o coeficiente de determinação (R^2) aproximam-se de 1.

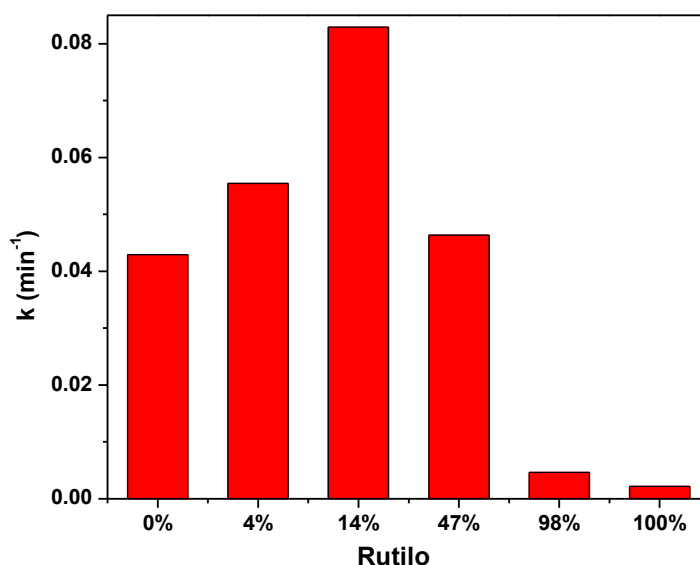
Tabela 5 - Constantes de degradação da RhB para as amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Percentual de rutilo (%)	k (min ⁻¹)	R ²
600	0	0,0429	0,998
700	4	0,0554	0,998
740	14	0,0829	0,993
800	47	0,0463	0,999
900	98	0,0046	0,875
1000	100	0,0022	0,947

Fonte: Próprio autor.

Com os dados obtidos por meio da Figura 31, foram determinadas as constantes de degradação (k) para cada uma das amostras (Tabela 5). Os valores obtidos estão expostos na Figura 32.

Figura 32 - Constante de degradação (k) da RhB para as amostras com diferentes percentuais de fase rutilo.



Fonte: Próprio autor.

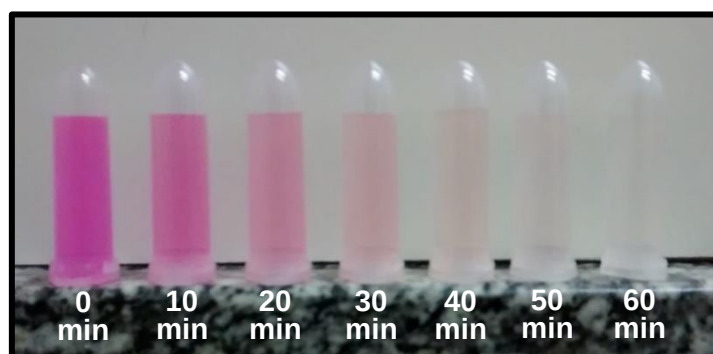
As amostras contendo predominância de rutilo (98 e 100 %) apresentaram atividade fotocatalítica inferior as demais amostras. Já nas amostras que possuem um pequeno percentual de rutilo, ou seja, a anatase é predominante, ocorreu um acréscimo na eficiência fotocatalítica. Houve um aumento da eficiência até o percentual de 14 % de rutilo e, após esse percentual, iniciou-se um decréscimo na atividade fotocatalítica em função do aumento do percentual da fase rutilo.

O aumento da eficiência fotocatalítica em função da presença de um pequeno percentual de fase rutilo é devido à existência de heterojunção entre os cristalitos anatase e rutilo. O surgimento de microtubos obtido pelo processo de síntese proporcionou uma interface anatase/rutilo que possibilitou o movimento de portadores de carga entre os dois polimorfos. Essa transferência, motivada pela maior afinidade eletrônica da fase anatase, reduz a recombinação do par elétron-buraco e, com uma menor taxa de recombinação, os portadores de carga apresentam maior tempo de vida, o que aumenta a possibilidade de iniciar uma reação com as moléculas adsorvidas na superfície do material.

Como observado nos resultados obtidos, o aumento da eficiência fotocatalítica ocorre até certo percentual de fase rutilo e, após esse percentual (14 %), há o decréscimo. Isso acontece devido a área exposta da fase anatase ser reduzida com o aumento da fase rutilo.

A Figura 33 mostra a degradação da RhB na presença da amostra de TiO_2 contendo 14 % de rutilo. Pode-se observar a mudança na coloração da solução com o passar do tempo, iniciando da coloração avermelhada, característica da RhB, até a presença de uma solução transparente.

Figura 33 - Degradação da RhB



Fonte: Próprio autor.

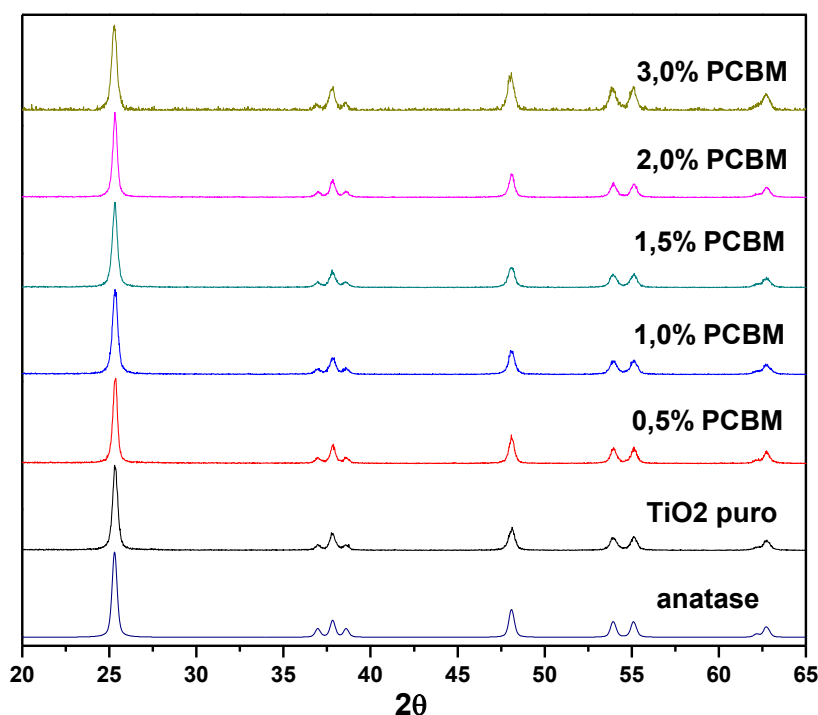
4.3 – TiO_2 - PCBM

O TiO_2 sintetizado foi submetido ao processo de incorporação do PCBM com o intuito de proporcionar sua aplicação fotocatalítica sob radiação visível.

A amostra de TiO_2 na fase anatase obtida a 600 °C foi dividida e em cada uma foram adicionados diferentes percentuais de PCBM. Foram realizadas cinco incorporações com concentrações distintas, sendo elas: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 % de PCBM em função da massa de TiO_2 . Para a incorporação, o PCBM foi dissolvido no tolueno e, em seguida, foi adicionado o TiO_2 . A solução ficou sob agitação e, após um período, a temperatura foi elevada a 80 °C para a obtenção do pó de TiO_2 -PCBM.

Todas as amostras foram submetidas à técnica de difração de raios-X e os difratogramas obtidos estão expostos na Figura 34, juntamente com a carta referente à fase anatase do TiO_2 .

Figura 34 - Difratogramas de raios-X das amostras com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM e a carta de referência da fase anatase



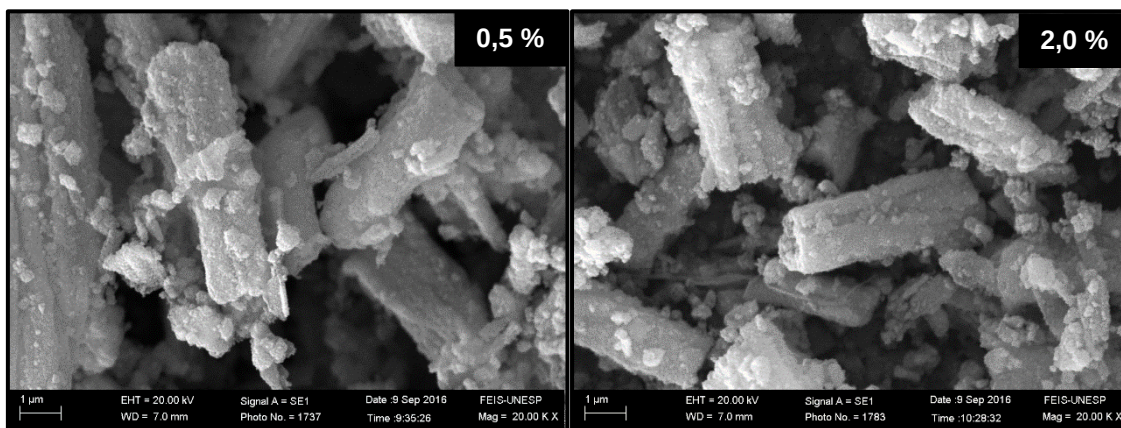
Fonte: Próprio autor

Por meio dos difratogramas, é possível observar que a amostra de TiO_2 puro e as com diferentes percentuais de PCBM apresentam apenas a fase polimórfica anatase e, portanto fica evidente que a incorporação de PCBM no TiO_2 não influenciou na estrutura cristalográfica do material não sendo observado, por exemplo, deslocamento dos picos característicos da fase anatase. Picos característicos referentes ao PCBM não foram observados, provavelmente em consequência da sua baixa concentração no TiO_2 .

O tamanho médio dos cristalitos das amostras foi determinado utilizando a equação de Scherrer (Eq. 10). Os resultados obtidos mostraram que o tamanho médio não variou, permanecendo em torno de 24 nm. Este resultado mostra que a adição de PCBM também não alterou a cristalinidade das amostras de TiO_2 .

Por meio das imagens obtidas pela técnica de MEV realizadas nas amostras com 0,5 e 2,0 % de incorporação de PCBM (Figura 35), é possível observar que a morfologia tipo microtubos prevaleceu, no entanto com uma redução de comprimento e definição quando comparados às amostras sem adição de PCBM. Provavelmente estas mudanças ocorreram em razão do processo de incorporação do PCBM ao TiO_2 .

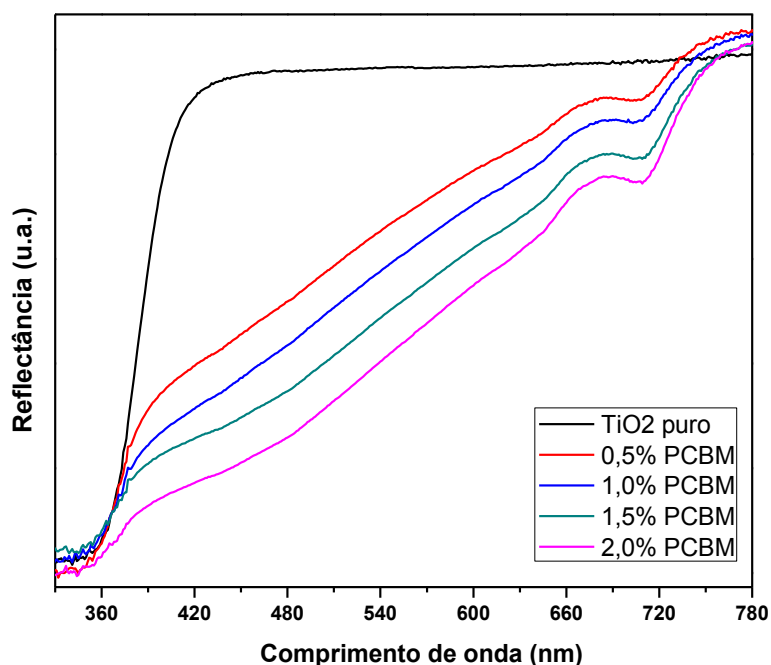
Figura 35 - Imagens de MEV para as amostras de TiO_2 com 0,5 e 2,0% de PCBM.



Fonte: Próprio autor.

As amostras também foram submetidas à técnica de espectroscopia de UV-vis, de modo a analisar a reflectância do material e verificar possíveis influências da incorporação do PCBM no TiO_2 . As medidas de reflectância da amostra pura e com diferentes percentuais de PCBM estão expostas na Figura 36.

Figura 36 - Medidas de espectroscopia de UV-vis, reflectância das amostras com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM



Fonte: Próprio autor

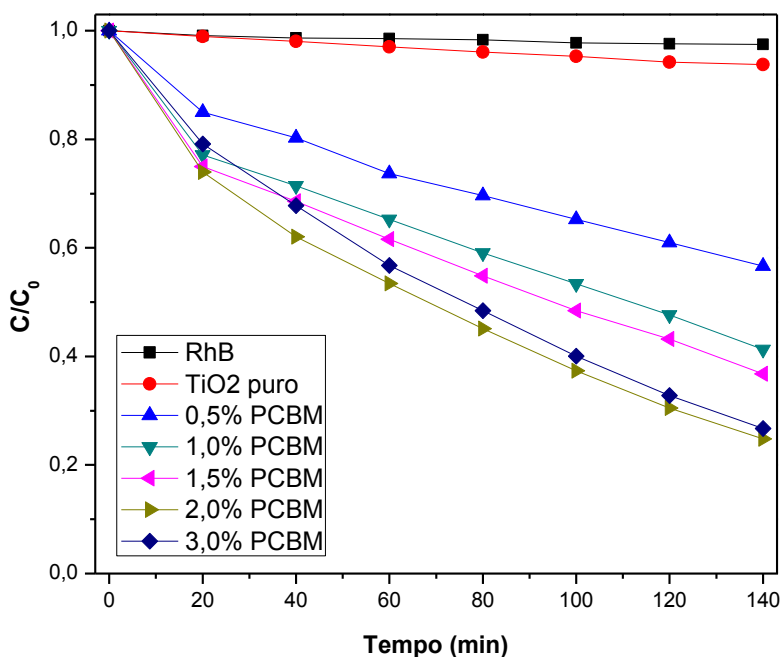
Por meio das medidas de espectroscopia de UV-vis, é possível observar um deslocamento, para maiores comprimentos de onda, na reflectância das

amostras que possuem PCBM em comparação com a amostra de TiO_2 puro. Esse deslocamento é devido à presença do PCBM, que faz com que a amostra comece a absorver radiação dentro do espectro do visível (400 a 700 nm) e dessa maneira, a atividade fotocatalítica pode ser iniciada quando exposto à luz visível e não apenas à luz ultravioleta, como ocorre para a amostra de TiO_2 puro.

Na Figura 36 observamos que a amostra contendo 2 % de incorporação de PCBM apresentou a menor reflectância sendo, portanto a mais eficiente no processo de sensibilização do TiO_2 .

Para verificar a eficiência fotocatalítica, as amostras foram submetidas a ensaios fotocatalíticos em que o reator possuía uma lâmpada de emissão no espectro do visível, conforme discutido na seção: 3.4.2 - Fotocatálise com luz visível. Os resultados obtidos para a degradação da RhB para a amostra com TiO_2 puro e com diferentes percentuais de PCBM/ TiO_2 estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Degradação fotocatalítica da RhB em função do tempo com amostras de TiO_2 puro e com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.



Fonte: Próprio autor.

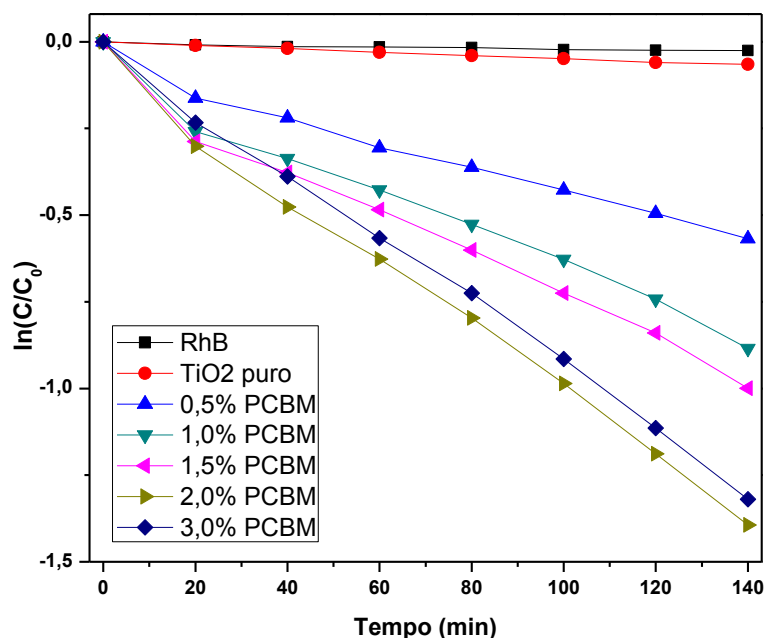
Novamente a RhB sem a presença do catalisador não apresentou uma degradação significativa, degradando apenas 2,5 %, aproximadamente, no intervalo de 140 minutos. Na presença do TiO_2 puro, também não foi observada

significativa degradação da RhB, sendo degradada apenas 6 %, aproximadamente, durante o mesmo período de tempo.

As amostras com incorporação de PCBM apresentaram maior atividade fotocatalítica em comparação com a de TiO_2 puro. As amostras com 0,5; 1,0 e 1,5 % de PCBM degradaram a RhB em 43, 59 e 63 %, respectivamente. Já a amostra contendo 2 % de PCBM apresentou o melhor desempenho fotocatalítico à luz visível em comparação as demais, degradando aproximadamente 76 % da RhB em 140 minutos. Com a concentração de 3 % de PCBM ocorreu um decréscimo na atividade fotocatalítica quando comparada à amostra de 2 %, degradando aproximadamente 73 % no mesmo período de tempo.

De acordo com os dados referentes à Figura 38, foi determinada a constante de degradação (k) da RhB para a amostra de TiO_2 puro e com distintas concentrações de PCBM. Os valores de k obtidos estão expostos na Tabela 6, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2), que mostrou a existência de uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Figura 38 - Cinética de degradação da RhB em função do tempo para amostras de TiO_2 puro e com diferentes percentuais de TiO_2 -PCBM.



Fonte: Próprio autor.

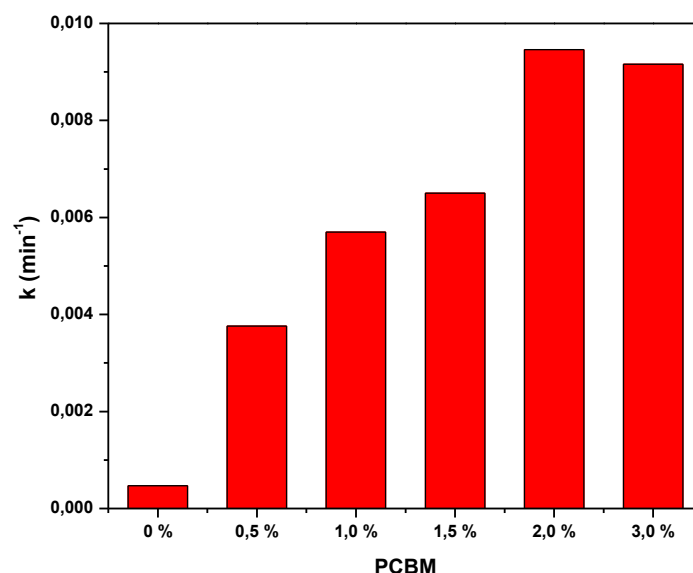
Tabela 6 - Constantes de degradação da RhB para a amostra com TiO₂ puro e diferentes percentuais de TiO₂-PCBM.

Porcentagem de PCBM (%)	k (min ⁻¹)	R ²
0,0	0,0005	0,9959
0,5	0,0037	0,9748
1,0	0,0057	0,9738
1,5	0,0065	0,9767
2,0	0,0094	0,9932
3,0	0,0091	0,9977

Fonte: Próprio autor.

Para melhor visualização da variação da constante de degradação (k) foi confeccionado um gráfico na forma de colunas (Figura 39), em que está apresentada a constante k para as amostras com diferentes percentuais de PCBM.

Figura 39 - Constantes de degradação da RhB para as amostras de TiO₂ com diferente percentuais de PCBM: TiO₂ puro; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 %.



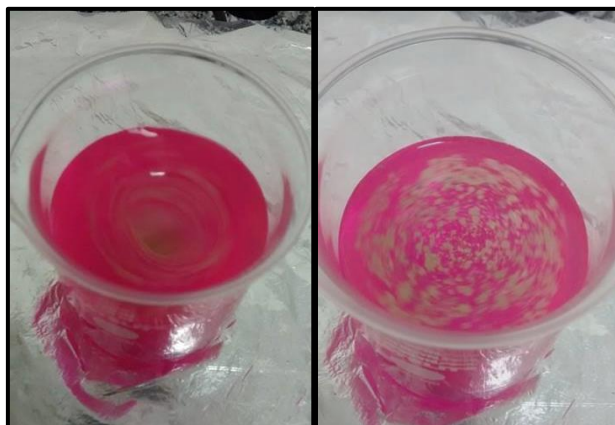
Fonte: Próprio autor

Assim, conforme discutido anteriormente, é possível observar que a amostra de TiO₂ com incorporação de PCBM apresenta uma melhora significativa na atividade fotocatalítica sob luz visível em comparação ao TiO₂

puro, sendo a amostra com 2 % de PCBM a que se mostrou mais eficiente em relação as demais. Essa melhora é devida à sensibilização do TiO_2 desempenhada pelo PCBM, o qual absorve fótons de maiores comprimentos de onda. Na interface TiO_2 -PCBM ocorre o movimento dos portadores de carga fotogerados de modo a ativar o TiO_2 de maneira indireta, já que o par elétron-buraco formado não é gerado devido à absorção de energia pelo TiO_2 , mas sim por meio da sua interação com o PCBM fotoexcitado.

Com o aumento da concentração de PCBM para 3 %, ocorreu um decréscimo na eficiência fotocatalítica em consequência do excesso de PCBM não poder ser totalmente disperso, de maneira a formar agregados ao TiO_2 , dificultando, assim, a transferência dos portadores de cargas entre os materiais¹². Outro fator que pode contribuir para a redução na atividade fotocatalítica é o fato de que o PCBM não é solúvel em água (Figura 40) e, dessa maneira, uma excessiva concentração de PCBM acaba prejudicando a adsorção das moléculas na superfície do TiO_2 /PCBM.

Figura 40 - TiO_2 com 3 % de PCBM na solução de RhB após 30 minutos de agitação



Fonte: Próprio autor.

A incorporação de PCBM ao TiO_2 possibilitou a atividade fotocatalítica sob comprimentos de onda referentes à luz visível otimizando, assim, sua aplicação em ambientes externos iluminados por luz solar, pois a porcentagem de radiação UV emitida pelo sol é baixa, ocasionando uma reduzida eficiência fotocatalítica quando o processo é realizado com TiO_2 puro.

5 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a rota sintética envolvendo TiOSO_4 , H_2O_2 e H_2O se mostrou eficiente para a obtenção do TiO_2 . O acréscimo da concentração de H_2O_2 na solução de síntese resultou no aumento do tamanho médio dos cristalitos, variando, aproximadamente 10 nm. A morfologia do material sintetizado também foi modificada em função da concentração de H_2O_2 . Amostras obtidas com concentrações de até 0,255 mol/L de H_2O_2 apresentaram morfologia predominante de bastonetes, no entanto para concentrações a partir de 0,392 mol/L, prevaleceu a formação de microtubos com diâmetro médio de 1 μm .

As espectroscopias de UV-vis mostraram que a variação de H_2O_2 não influenciou nas propriedades ópticas, prevalecendo um *bandgap* de aproximadamente 3,14 eV. Por meio dos ensaios fotocatalíticos, foi possível avaliar que a amostra sintetizada com 0,392 mol/L de H_2O_2 apresentou maior atividade fotocatalítica em comparação com as demais.

Outro aspecto analisado no presente trabalho foi a variação da temperatura de tratamento térmico. Ficou evidente que esse parâmetro é um dos mais importantes na variação da cristalinidade e fases do TiO_2 . Com a variação de temperatura de tratamento térmico, é possível variar o percentual de anatase/rutilo, sendo obtida neste trabalho fases puras de anatase e rutilo a 600 e 1000 °C, respectivamente. Como a morfologia tipo microtubos foi obtida nas amostras amorfas, não foram verificadas alterações significativas com o aumento de temperatura, no entanto, ocorreram variações expressivas do *bandgap* das amostras, variando de 3,14 eV da amostra tratada a 600 °C para 2,97 da amostra submetida a 1000 °C.

Os ensaios fotocatalíticos mostraram que a fase anatase apresentou maior atividade fotocatalítica em comparação à rutilo, porém quando comparada com a amostra contendo um percentual de 14 % de rutilo, ocorreu um acréscimo de 13 % na eficiência fotocatalítica.

Em relação à incorporação de PCBM, os difratogramas de raios-X mostraram que não houve influência na cristalinidade do TiO_2 , de maneira que todas as amostras permaneceram com fase anatase pura e sem variação no tamanho médio dos cristalitos. Já a espectroscopia de UV-vis mostrou que, com

a adição de PCBM, a absorção de fótons ocorreu para maiores comprimentos de onda, na região do espectro visível. Os ensaios fotocatalíticos revelaram que a amostra contendo 2 % de PCBM, sob radiação visível, apresentou a maior atividade fotocatalítica em comparação ao TiO_2 puro. Dessa maneira, a incorporação de PCBM no TiO_2 mostrou-se promissora na aplicação fotocatalítica, visando sua utilização sob luz visível.

6 - REFERÊNCIAS

- [1] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Brasil: População**. 2016. Disponível em: <<http://paises.ibge.gov.br/#/pt/pais/brasil/info/populacao>>. Acesso em: 3 out. 2016.
- [2] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **População: Projeção da população do Brasil e das Unidades da Federação**. 2016. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/index.html>>. Acesso em: 3 out. 2016.
- [3] GIODA, A.. **Problemas ambientais: Temos consciência da influência dos mesmos em nossa vida?**. 2011. Disponível em: <<http://iacpcphd.blogspot.com.br/2011/11/artigo-cientifico-adriana-gioda.html>>. Acesso em: 3 out. 2016.
- [4] **AMBIENT AIR POLLUTION: a global assessment of exposure and burden of disease**. Geneva: World Health Organization, 2016.
- [5] TERA AMBIENTAL. **Conheça os danos causados pelos efluentes não tratados**. 2013. Disponível em: <<http://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/bid/350779/conheca-os-danos-causados-pelos-efluentes-nao-tratados>>. Acesso em: 25 ago. 2016.
- [6] MITTER, E. K.. Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções. **Jornal Biosferas**. Rio Claro, p. 001-002. jan. 2001. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>>. Acesso em: 20 fev. 2016.
- [7] ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 174, n. 29, p.61-64, ago. 2001.
- [8] BAO, Xing-wang et al. Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel. **Materials Letters**, v. 59, n. 4, p.412-415, fev. 2005.
- [9] LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports: Nature Publishing Group**. v. 4, p.1-8, 10 fev. 2014.
- [10] WANG, Wei-kang et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports: Nature Publishing Group**, v. 6, p.1-10, 11 fev. 2016.
- [11] INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Índice Ultravioleta**. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 26 out. 2016.

-
- [12] LIU, Chun-bo et al. PCBM supported on titania used as an efficient photocatalyst under visible light. **Crystengcomm**, v. 16, n. 24, p.5275-5279, 2014.
- [13] ANDERSSON, Martin et al. Preparation of nanosize anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 41, p.10674-10679, out. 2002.
- [14] BLEŁIĆ, M.dj et al. TiO₂ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. **Materials Letters**, v. 54, n. 4, p.298-302, jun. 2002.
- [15] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F..A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p.69-72, 1998.
- [16] PRIYA, M. H.; MADRAS, Giridhar. Kinetics of TiO₂ -Catalyzed Ultrasonic Degradation of Rhodamine Dyes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p.913-921, fev. 2006.
- [17] HERRMANN, J. M.. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1-4, p.49-65, maio 2005.
- [18] OHAMA, Yoshihiko et al. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. New York: Springer, 2011
- [19] TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F.. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 3, p.1-83, 2004.
- [20] BIAN, Zhenfeng et al. Superior Electron Transport and Photocatalytic Abilities of Metal-Nanoparticle-Loaded TiO₂ Superstructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 48, p.25444-25453, 6 dez. 2012.
- [21] KAWAHARA, T., OZAWA, T., IWASAKI, M., TADA, H. ITO, S. Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution-reprecipitation method. **Journal of Colloid and Interface Science**. 267, 377–381 (2003).
- [22] SOYLAK, Mustafa et al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 8, p.1796-1799, ago. 2011.
- [23] NUENGMATCHA, Prawit et al. Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B and industrial dyes (texbrite BAC-L and texbrite NFW-L) by ZnO-graphene-TiO₂ composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p.2170-2177, jun. 2016.

-
- [24] QI, Ping et al. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. **Food Chemistry**, v. 164, p.98-103, dez. 2014.
- [25] HE, Zhong et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi_2WO_6 with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p.1477-1486, mar. 2009.
- [26] SUN, Meng et al. Synthesis and Photocatalytic Activity of Calcium Antimony Oxide Hydroxide for the Degradation of Dyes in Water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p.13825-13831, ago. 2009.
- [27] NATARAJAN, Thillai Sivakumar et al. Study on UV-LED/ TiO_2 process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p.126-134, maio 2011.
- [28] HORIKOSHI, Satoshi et al. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Method. V. Thermal and Nonthermal Effects of Microwave Radiation on the Photocatalyst and on the Photodegradation of Rhodamine-B under UV/Vis Radiation. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 24, p.5813-5822, dez. 2003.
- [29] JO, W.; TAYADE, R. J.. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 11, p.1781-1792, nov. 2014.
- [30] YU, Kai et al. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO_3 : Pathways and Mechanism. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 37, p.10024-10032, 17 set. 2009.
- [31] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010.
- [32] BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J. Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p.23417-23423, nov. 2006.
- [33] REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R.. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p.239-245, jun. 2002.
- [34] ANTON, L. B.; BRAGA, N. A.. Nanopartículas de TiO_2 : síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p.36-59, 2015
- [35] KUDO, A.; MISEKI, Y.. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p.253-278, 2009.

-
- [36] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M.. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p.1639-1657, maio 2011.
- [37] LI, W. et al. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p.6663-6668, dez. 2004.
- [38] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p.53-229, jan. 2003.
- [39] ITO, S. *et al.* High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness. **Advanced Materials**, 18, 1202–1205 (2006).
- [40] LI, Guozheng et al. 2,4,5-Trichlorophenol Degradation Using a Novel TiO₂-Coated Biofilm Carrier: Roles of Adsorption, Photocatalysis, and Biodegradation. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 19, p.8359-8367, out. 2011.
- [41] CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J.. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p.4206-4219, 2010.
- [42] Xu, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**. 106, 138302 (2011).
- [43] SU, Ren et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p.24287-24292, dez. 2011.
- [44] BOJINOVA, A. et al. Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2-3, p.187-192, dez. 2007.
- [45] DEÁK, P.; ARADI, B.; FRAUENHEIM, T.. Band Lineup and Charge Carrier Separation in Mixed Rutile-Anatase Systems. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 8, p.3443-3446, mar. 2011.
- [46] SCANLON, David O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p.798-801, jul. 2013.
- [47] ZHU, Shengbao et al. Synergetic Effect of Bi₂WO₆ Photocatalyst with C60 and Enhanced Photoactivity under Visible Irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p.6234-6239, set. 2007.
- [48] MENG, Ze-da et al. Effect of Pt treated fullerene/TiO₂ on the photocatalytic degradation of MO under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 21, p.7596-7603, 2011.

-
- [49] MATSUO, Y. Fullerene Derivatives as Electron Acceptors in Polymer Solar Cells. In: HUANG, F.; YIP, H.; CAO, Y. (Ed.). **Polymer Photovoltaics: Materials, Physics, and Device Engineering**. Royal Society of Chemistry, 2015. Cap. 3. p. 78-100.
- [50] SANTOS, Leandro José dos et al. Fulereno[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p.680-693, 2010.
- [51] SIGMA ALDRICH. **PCBM-Based n-Type Semiconductors**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-Electronics/pcbm.html>>. Acesso em: 19 out. 2016.
- [52] YOO, S.; KUM, J.; CHO, S.. Tuning the electronic band structure of PCBM by electron irradiation. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p.545, 2011.
- [53] YOO, Seung et al. Improvement in the photoelectrochemical responses of PCBM/TiO₂ electrode by electron irradiation. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p.142, 2012.
- [54] MARUHASHI, Haruto et al. Fabrication and characterization of silicon naphthalocyanine/fullerene-based photovoltaic devices with inverted structures. **JJAP Conference Proceedings**, 2015.
- [55] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.. Introdução à difração de Raios-X em cristais. Universidade Federal do Ceará, set. 2000.
- [56] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A.. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p.55-63, 2013.
- [57] ALVES, Oswaldo Luiz. **Métodos, Processos e Técnicas: Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS**. LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_catalis_uvvis.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2017
- [58] LINDBERG, J. D.; SNYDER, D. G.. Determination of the Optical Absorption Coefficient of Powdered Materials Whose Particle Size Distribution and Refractive Indices Are Unknown. **Applied Optics**, v. 12, n. 3, p.573-578, 1973.
- [59] DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p.3-15, 2013.

[60] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

[61] ALMEIDA, M. K.. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Santa Cruz do Sul, 2011.

[62] DIGEL ELÉTRICA LTDA. **Tipos comuns de lâmpadas**. 2015. Disponível em: <http://www.digel.com.br/novosite/index.php?option=com_content&view=article&id=105:lampadas>. Acesso em: 08 set. 2016.

[63] PHILIPS LIGHTING. **MASTER SON-T PIA Plus 100W E E40**. 2016. Disponível em: <<http://www.lighting.philips.com.br/prof/lampadas/descarga-de-alta-intensidade/son-sodio-de-alta-pressao/master-son-t-pia-plus/productsinfamily>>. Acesso em: 6 dez. 2016.

[64] YOU-JUN, Yan et al. H_2O_2 - Promoted Size Growth of Sulfated TiO_2 Nanocrystals. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 27, p.622-628, 2008.

[65] KARUPPUCHAMY, S. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1-4, p.19-27, nov. 2002.

[66] LU, Haiqiang et al. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. **Chemical Physics Letters**, v. 508, n. 4-6, p.258-264, maio 2011.

[67] HELEZNOV, Vv et al. Nanostructured microtubes based on TiO_2 doped by Zr and Hf oxides with the anatase structure. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 112, p.1-8, jan. 2016.

[68] LIU, Wei et al. Glass fibers templated preparation of TiO_2 microtubes assembled from nano/micro hierarchical TiO_2 crystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 7, p.3419-3424, fev. 2011.

[69] WILHELM, P.; STEPHAN, D.. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO_2 - TiO_2 nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p.19-25, jan. 2007.

[70] WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R.. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p.1669-1680, jul. 2011.