

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“NANOCRISTAIS DE TiO₂:
RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS MORFOLÓGICOS,
ESTRUTURAIS E FOTOCATÁLISE”**

Vagner Romito de Mendonça*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO QUÍMICA.

Orientador: Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

*** bolsista FAPESP**

São Carlos - SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M539nt

Mendonça, Vagner Romito de.

Nanocristais de TiO_2 : relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise / Vagner Romito de Mendonça. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
69 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Físico-química. 2. Fotocatálise. 3. Cinética química. 4. Dióxido de titânio. 5. Morfologia. I. Título.

CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato Vagner Romito de Mendonça, realizada em 26 de fevereiro de 2010:


Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira


Prof. Dr. Antonio Jose Ramirez Londono


Profa. Dra. Ione Iga

Dedico este trabalho...

*... Aos meus pais Didice e Helena por todo amor a mim dedicado durante toda minha
vida:*

... Ao meu irmão Tito pela amizade e companheirismo de sempre.

Agradecimentos

A Deus, por tudo que nos acontece;

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação que possibilitou a realização deste trabalho, mas acima de tudo pela amizade construída;

Aos membros da banca, por se dispuserem a participar da avaliação;

A UFSCar, em especial o Departamento de Química, pela oportunidade de poder realizar meus estudos de pós-graduação;

A EMBRAPA/CNPDIA, pela estrutura fornecida para o desenvolvimento destes estudos;

Aos grandes amigos Ulisses, Leonardo e Carlos, sem eles nada iria pra frente;

Ao Cleocir e Henrique, pela amizade e companhia no lazer e nos estudos;

Ao Waldir, grande amigo que muito contribuiu para a realização deste trabalho. Agradeço também ao IFSC-USP, por ter disponibilizado seus laboratórios para o desenvolvimento deste trabalho;

A Tania e a Eveline, pelo apoio e sugestões que muito contribuíram para minha formação;

A todos os outros amigos e familiares que fizeram parte desta caminhada;

A FAPESP pela bolsa concedida.

Ao LNLS e CETENE, por possibilitarem diversas análises aqui contidas;

E, finalmente, a meus pais e meu irmão, que sempre estiveram e sempre estarão comigo, independente do que acontecer.

PUBLICAÇÕES

[1] MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. “Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica”. *Química Nova*, **32**(8), 2181, 2009.

[2] MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. “Influence of TiO₂ Morphological Parameters in Dye Photodegradation: A Comparative Study in Peroxo-based Synthesis”. Submetido para *Journal of Catalysis*, 2010.

[3] SANTOS, G. V.F. S.; WEBER, I. T.; RIBEIRO, C.; MENDONÇA, V. R.; GIRALDI, T. R. “Annealing Effects in Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles”. Submetido para *Journal of Nanoparticle Research*, 2010.

[4] MENDONÇA, V. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. “Study of Concentration Influence in Kinetical Parameters of TiO₂-assisted Photodegradation of Dyes”. Submetido para *Catalysis Letters*, 2010.

[5] MENDONÇA, V. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. “Semiconductor nanoparticles in catalysis: Properties of semiconductors and other related structures in environmental applications”. *Encyclopedia of Semiconductor Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 25650 North Lewis Way, Stevenson Ranch, California 91381-1439, USA. (Capítulo de livro a ser publicado em 2010)

[6] MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. “TiO₂ Nanocrystals: Synthesis Parameters and Photocatalysis”. Apresentado no *11th International Conference on Advanced Materials (11th ICAM)*, 2009, Rio de Janeiro – RJ.

[7] MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. “Avaliação da influência do método de síntese na fotoatividade de nanocompósitos de TiO₂/CoFe₂O₄ e TiO₂/Fe₃O₄”. Apresentado na *32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (32^a RASBQ)*, 2009, Fortaleza – CE.

[8] MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. “Nanocristais de TiO₂: Aspectos morfológicos e fotocatalise”. Apresentado na *32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (32^a RASBQ)*, 2009, Fortaleza – CE.

[9] SANTOS, G. V. F.; MENDONÇA, V. R.; WEBER, I. T.; RIBEIRO, C.; GIRALDI, T. R. “Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles obtained by colloidal suspensions”. Apresentado no *VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (VII SBPMAT)*, 2008, Guarujá - SP.

Lista de Tabelas

TABELA 4.1: Domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas, calculados a partir de dados de DRX, utilizando-se a Equação de Scherrer.	32
TABELA 4.2: Área superficial específica das nanopartículas de óxido de titânio e seus diâmetros médio. (BET)	33
TABELA 4.3: Constantes de velocidade para as fotodegradações com as amostras estudadas.	42
TABELA 4.4: ζ crítico das amostras estudadas e ζ em pH = 5,15.	46
TABELA 4.5: Energias de transições eletrônicas diretas e indiretas no semicondutor TiO ₂ anatase.....	52
TABELA 4.6: Dados de diâmetro médio obtidos a partir de dados de DRX para amostras obtidas em pH 4, 6 e 8	57

Lista de Figuras

FIGURA 1.1: Relação entre tamanho da partícula e razão área/volume para sólidos.....	3
FIGURA 1.2: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor.....	5
FIGURA 1.3: Mecanismo de degradação de contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador. ¹² O caso específico mostrado se refere ao TiO ₂ como fotocatalisador e ao corante Rodamina B como contaminante.....	8
FIGURA 1.4: A) Célula unitária tetragonal de TiO ₂ anatase; B) padrão de DRX para a fase TiO ₂ anatase.	9
FIGURA 3.1: Fluxograma descritivo do método de síntese: A) Obtenção do precursor amorfo; B) Cristalização e obtenção do TiO ₂	19
FIGURA 3.2: Esquema do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos.....	28
FIGURA 4.1: Imagens de MEV para as amostras sintetizadas.....	30
FIGURA 4.2: Padrão de DRX das amostras sintetizadas, mostrando as reflexões atribuídas para anatase (pH 6) e titanato de hidrogênio (pH 14).	31
FIGURA 4.3: Estrutura química do cátion formador da Rodamina B.	36
FIGURA 4.4: A) Curva de degradação fotocatalítica de Rodamina B com a mesma massa de fotocatalisador; B) Espectro UV-vís da Rodamina B e o decaimento de sua intensidade com a degradação do composto.	39
FIGURA 4.5: Gráfico com dados obtidos ao se aplicar equação matemática de cinética de 1° ordem com relação ao contaminante.....	41
FIGURA 4.6: Curva de degradação fotocatalítica de Rodamina B com a mesma área superficial de fotocatalisador.....	44
FIGURA 4.7: Potencial Zeta em função do pH para as amostras estudadas. As linhas em $\zeta = 0$ e pH = 5,15 são apenas para melhor visualização.	46
FIGURA 4.8: A) Espectro de XANES normalizados obtidos na borda K do Ti; B) Ampliação da região de pré-borda do espectro do Ti.....	49

FIGURA 4.9: A) Espectros de fotoluminescência originais para as amostras estudadas; B) Espectros normalizados, mostrando as transições identificadas..	51
FIGURA 4.10: Imagens de MET e HRTEM para as amostras de anatase sintetizadas.	55
FIGURA 4.11: A) Padrão de DRX para amostra pH 4, mostrando unicamente a fase anatase; B) Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas em pH 4 e pH 6; C) Testes fotocatalíticos normalizados por massa de fotocatalisador	57

Sumário

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Fotocatálise Utilizando Semicondutores.....	3
1.1.1 - O Caso do TiO ₂	8
2 - OBJETIVOS	15
3 – PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 - Síntese de TiO ₂	17
3.2 - Caracterização	20
3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Transmissão (MET; HRTEM).....	20
3.2.2 - Difratomia de Raios X (DRX).....	21
3.2.3 - Caracterização Textural por Adsorção de N ₂ (BET).....	22
3.2.4 - Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS).....	23
3.2.5 – Potencial Zeta.....	25
3.2.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência	26
3.3 - Testes Fotocatalíticos	26
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 - Caracterização: Morfologia, Composição de Fase e Área Superficial Específica.....	29
4.2 - Propriedades Fotocatalíticas.....	35
4.2.1 – Estudos sobre a Molécula Teste Rodamina B.....	35
4.2.2 – Ensaio de Degradação Fotocatalítica Normalizados por Massa de TiO ₂ 38	
4.2.3 – Cinética de Reação	40
4.2.4 - Ensaio de Degradação Fotocatalítica Normalizados por Área Superficial de TiO ₂	43
4.3 - Discussões Comparativas sobre as Diferentes Fotoatividades	45
5 – CONCLUSÕES.....	59

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7 - BIBLIOGRAFIA	63

Resumo

NANOCRISTAIS DE TiO_2 : RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS MORFOLÓGICOS, ESTRUTURAIS E FOTOCATÁLISE: Neste trabalho, nanocristais de TiO_2 morfologicamente diferentes foram sintetizados através do método OPM, com o intuito de se fazer um estudo comparativo com relação à fotoatividade. Caracterização morfológica foi feita utilizando-se MEV/FEG, DRX e adsorção de N_2 em baixa temperatura. Ensaio de degradação fotocatalítica do corante Rodamina B efetuados sob radiação UVC mostraram que a síntese em solução com valor de pH por volta de 8 gera material com maior fotoatividade, comparado com os outros valores. Medidas de potencial Zeta, Absorção de raios-X na região de XANES, espectroscopia de fotoluminescência e imagens de MET em alta resolução foram obtidas para verificar a razão das diferentes fotoatividades exibidas pelos materiais. Sob as condições empregadas, duas principais características das partículas, provenientes do ambiente de síntese interferiram na fotoatividade dos materiais: A hidroxilação de superfície, que possui efeito positivo em fotocatalise, e a ocorrência de defeitos cristalinos gerados pelo crescimento das partículas, que possui efeito negativo. Ambas as características aumentam com o aumento do valor do pH de síntese. Mecanismo de degradação por ataque de radicais hidroxila gerados na superfície do material foi utilizado para explicar as diferentes fotoatividades e o valor ótimo de pH. Em ambiente de síntese com valor de pH próximo de 8 o material possui grupamentos hidroxilas suficientes em sua superfície para resultar em maior fotoatividade que aqueles sintetizados em valores mais baixos de pH. E os efeitos de recombinação de carga gerados pelos defeitos advindo do crescimento orientado das partículas, que se inicia em ambiente de síntese com pH próximo de 10, ainda não estão atuando. Estes dois fatores levam a síntese em torno de pH 8 resultar em materiais com maior fotoatividade.

Abstract

TiO₂ NANOCRYSTALS: RELATIONSHIP BETWEEN MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL PARAMETERS AND PHOTOCATALYSIS: In this work, morphologically different TiO₂ nanocrystals were synthesized through the OPM method with the objective of performing a comparative study related to photoactivity. Morphological characterization was performed with the use of SEM/FEG, DRX and low temperature N₂ adsorption. Rhodamine B dye photocatalytic degradation experiments carried out under UVC radiation showed that synthesis at pH around 8 generates a material with higher photoactivity compared to the other values. Measurements of Zeta potential, X-ray absorption at XANES region, Photoluminescence Spectroscopy and HRTEM images were obtained to verify the reason why the materials had different photoactivities. Under the conditions employed, there were two main particle characteristics from synthesis environment interfering in the materials photoactivities: the surface hydroxylation, which has a positive effect on photocatalysis, and the crystalline defects from crystal growth, that has a negative effect. Both characteristics increase with an increase in synthesis pH. The mechanism of degradation by hydroxyl radical attack, generated on the surface of the material, was used to explain the different photoactivities and the optimum synthesis pH. At pH around 8 the material has enough hydroxyl groups in its surface to result in higher photoactivity than those synthesized at lower pH values. And the charge recombination effects generated by defects due to particles oriented growth, which begins in a synthesis environment with pH close to 10, is not acting yet. These two factors cause synthesis at pH around 8 to result in materials with higher photoactivity.

1 - INTRODUÇÃO

Diversos setores da atividade industrial ou agrícola geram grandes quantidades de resíduos tóxicos ou ricos em atividade microbiana. Por exemplo, cerca de 30% dos corantes sintéticos utilizados industrialmente são transformados em resíduos, uma vez que apresentam baixa fixação em fibras celulósicas.¹ Outro exemplo de destaque encontra-se na contaminação de águas de irrigação agrícola por pesticidas e fertilizantes químicos (agroquímicos). Estas classes de compostos químicos são consideradas uma das maiores fontes de contaminação da água potável nos países em desenvolvimento.² Por fim, efluentes com atividade microbiana também são ainda um grande problema quando se trata de saúde pública.^{3,4,5}

Por diversas questões, cada vez mais as autoridades governamentais têm-se preocupado com os problemas ambientais gerados a partir destas atividades. O Brasil é pioneiro na publicação de normas regulamentadoras para o descarte de efluentes líquidos, como exemplifica a Instrução Normativa N° - 2 de 3 de janeiro de 2008 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Trata-se de novas normas de trabalho a serem seguidas pela aviação agrícola em conformidade com os padrões técnicos operacionais e de segurança para este setor.⁶ Estabeleceu-se que os eventuais restos de agrotóxicos remanescentes nos aviões utilizados na aplicação deverão passar por um sistema de oxidação para redução da concentração de potenciais poluentes. Apesar de o gerador de ozônio (ozonizador) ser o sistema de oxidação citado nesta instrução normativa, diferentes estratégias de oxidação que apresentarem comprovado potencial, além da necessidade de serem economicamente viáveis, poderão ser utilizadas para este fim. Estes outros processos também se apresentariam como alternativas para descontaminação em outros meios, como por exemplo, na despoluição de águas contaminadas com corantes, atividade microbiana, entre outros.

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados, em especial processos fotocatalíticos utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos.⁷ O interesse nestes processos se deve ao fato de a maioria deles possuírem natureza não seletiva com relação ao composto contaminante.

Quando se utiliza POAs através de sistemas heterogêneos (como por exemplo, semicondutores nanoparticulados em suspensão), a efetividade do processo fotocatalítico – visto corresponder a um processo de catálise heterogênea – dependerá essencialmente da área superficial do semicondutor, que é variável diretamente ligada à geometria e, principalmente, ao tamanho da partícula utilizada. Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são adequados por conta de suas características dimensionais.⁸

A Figura 1.1 mostra a relação entre o tamanho da partícula e a razão área/volume. O incremento desta última com a diminuição do tamanho da partícula é a principal característica que leva à utilização de materiais nanoparticulados em processos de fotocatalise heterogênea, uma vez que a área total por unidade de massa do material deve aumentar neste caso. Esta grandeza (área superficial por unidade de massa, geralmente expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) é a área superficial específica do material que, como visto, é variável diretamente ligada às dimensões e à forma da partícula.

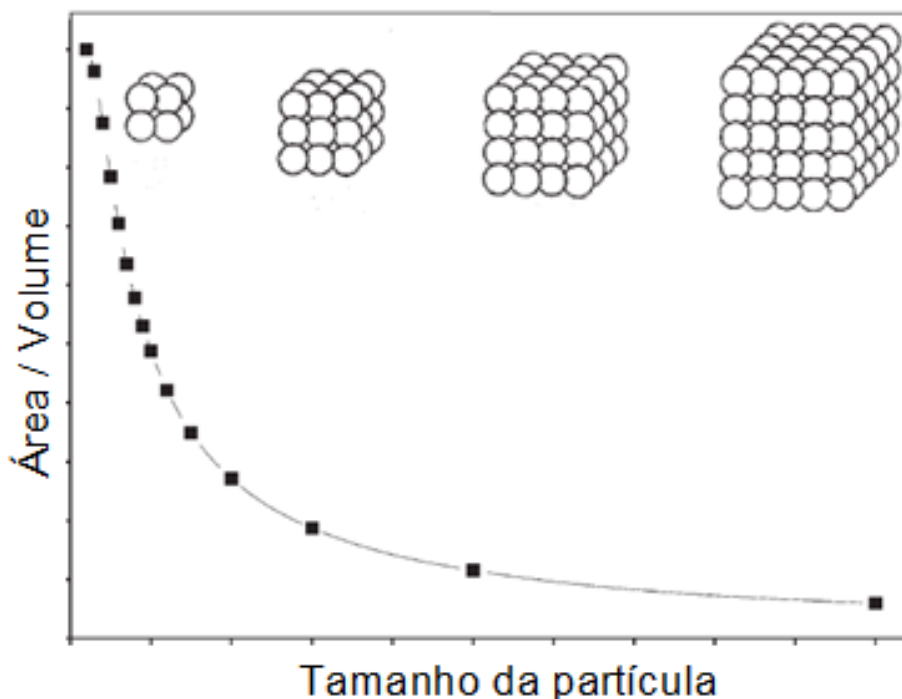


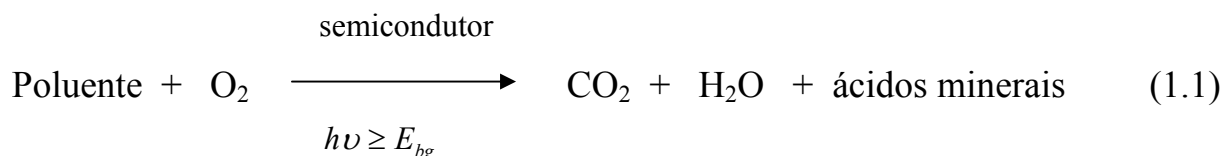
FIGURA 1.1: Relação entre tamanho da partícula e razão área/volume para sólidos.

Vários semicondutores apresentam atividade fotocatalítica na degradação de corantes e pesticidas, porém, é consenso que o dióxido de titânio, especialmente na forma anatase, mostra-se superior aos demais estudados,^{8,9} por motivos que serão discutidos no decorrer do trabalho, o que o torna particularmente interessante para este propósito. Na seção seguinte será apresentada uma breve revisão sobre a fotocatalise utilizando-se semicondutores e a aplicação destes na degradação de moléculas orgânicas, dando destaque à aplicação e obtenção do TiO_2 nanoparticulado.

1.1 - Fotocatálise Utilizando Semicondutores

Dentre as maneiras de se gerar o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o principal responsável pelas reações de fotodegradação, está o uso de semicondutores fotoativados. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a mineralização completa do

substrato, pode ser representado pela seguinte equação reacional (Equação 1.1):¹⁰



Em geral, semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido a suas estruturas eletrônicas, que são caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, quando do material no estado fundamental. A diferença de energia entre estas bandas é a energia de *band gap* (E_{bg}) do semicondutor. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de *band gap* deste, um elétron (e^-) é promovido para a banda de condução, gerando um buraco (h^+) na banda de valência. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor.⁸ Na ausência de apropriados “sequestradores” para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanosegundos pela recombinação destes, como dito anteriormente. Este processo inibe subsequentes reações. Caso um “sequestrador” consiga capturar o elétron na BC, a recombinação é evitada e reações redox podem ocorrer.⁸

A Figura 1.2 apresenta uma representação esquemática do processo global de fotocatalise com semicondutores, apresentando a fotogeração de cargas e transferência destas, incluindo a formação e o ataque dos radicais às moléculas do poluente. Os buracos da banda de valência são poderosos oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 e 3,5 V vs ENH (Eletrodo padrão de Hidrogênio), dependendo do semicondutor, enquanto os elétrons da banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V vs ENH).¹¹

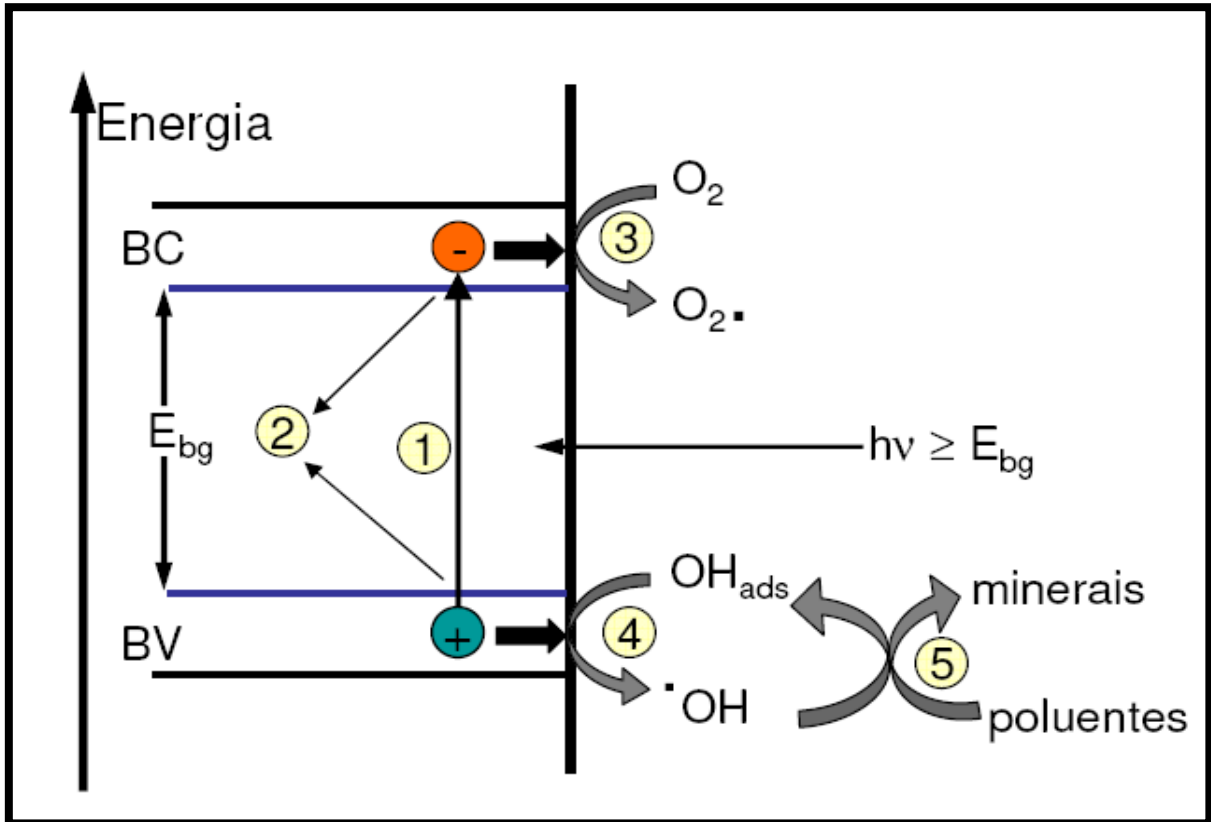
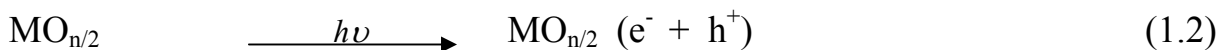


FIGURA 1.2: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor.¹²

1) Formação das cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+), pela absorção de um fóton $h\nu$;
 2) Recombinação das cargas; 3) Processo de redução através da transferência dos elétrons da BC para aceptores de elétrons adsorvidos à superfície do semicondutor (geralmente o O_2); 4) Formação do radicais hidroxil ($\cdot OH$) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV; 5) Ataques dos radicais $\cdot OH$ às moléculas orgânicas (contaminante).

O conjunto de equações a seguir descreve as etapas envolvidas na geração de cargas e formação de radicais a partir da incidência de radiação de energia apropriada sobre uma suspensão aquosa de um hipotético óxido semicondutor do metal M^{n+} . Como dito e mostrado na Equação 1.2, se a radiação incidente possui energia maior ou igual ao *band gap* do material

semicondutor, haverá a formação de cargas nas bandas de valência (h^+) e condução (e^-) caso esta radiação seja absorvida.^{8,10,13}



Na BV, duas reações de oxidação podem ser observadas. A primeira possibilidade é a transferência eletrônica direta para o buraco (h^+), ou para a BC do semicondutor quando deste no estado fundamental, de elétrons provenientes do substrato orgânico (molécula) a ser degradado (R-X) (Equação 1.3), formando radicais catiônicos. Este mecanismo será discutido com maiores detalhes a seguir. A segunda é a oxidação das espécies H_2O e OH^- adsorvidas (equações 1.4 e 1.5), formando os radicais hidroxila ($\cdot OH$). As reações de formação de $\cdot OH$, aparentemente, são as de maior relevância no processo de degradação oxidativa devido à alta concentração de H_2O e OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor, obviamente para o processo em ambiente aquoso, porém, não se pode descartar o primeiro processo (Equação 1.3).^{8,10,13} Aparentemente, em algumas reações em fase gasosa, a presença de grupos hidroxila na superfície do material provoca uma redução em sua fotoatividade.¹⁴



Na BC, os elétrons deverão ser transferidos para um acceptor. Como no processo de fotodegradação oxidativa o oxigênio molecular deverá estar presente, a transferência eletrônica geralmente ocorre da banda de condução do fotocatalisador para este oxigênio molecular dissolvido (Equação 1.6).^{8,10,13}



O seqüestro de elétrons por oxigênio inibe a recombinação deste na BV, ocasionando uma melhora na atividade fotocatalítica do material.

Como dito, a etapa descrita pela Equação 1.3 corresponde a um importante mecanismo de degradação de compostos orgânicos, além do ataque por radicais hidroxila, pelo fato de não depender sempre da excitação eletrônica do semiconductor, sendo algumas vezes necessário apenas a excitação do contaminante, como mostrado na Figura 1.3. Esses contaminantes, muitas vezes compostos orgânicos contendo grupamentos cromóforos e/ou sistemas insaturados conjugados, são excitados na região do visível, e degradações que seguem prioritariamente por este mecanismo, isto é, quando se tem favorecida a adsorção do contaminante sobre o semiconductor, podem ocorrer em grande escala através da incidência direta da luz solar, que possui a maior parte de sua radiação situada na região visível do espectro de energia.¹⁵

A etapa descrita pela Equação 1.6 também é importante neste processo, uma vez que este dependerá da captura do elétron depositado no semiconductor, de modo a evitar a recombinação deste na estrutura eletrônica do contaminante.

É importante neste ponto salientar que, num processo de fotocatalise, ambos os mecanismos podem estar ocorrendo simultaneamente, dependendo das condições empregadas, como por exemplo, pH ou presença de surfactantes ou contra-íons. Um controle sobre a ocorrência de cada mecanismo é de fundamental importância em trabalhos envolvendo análise comparativa de semicondutores estruturalmente diferentes.

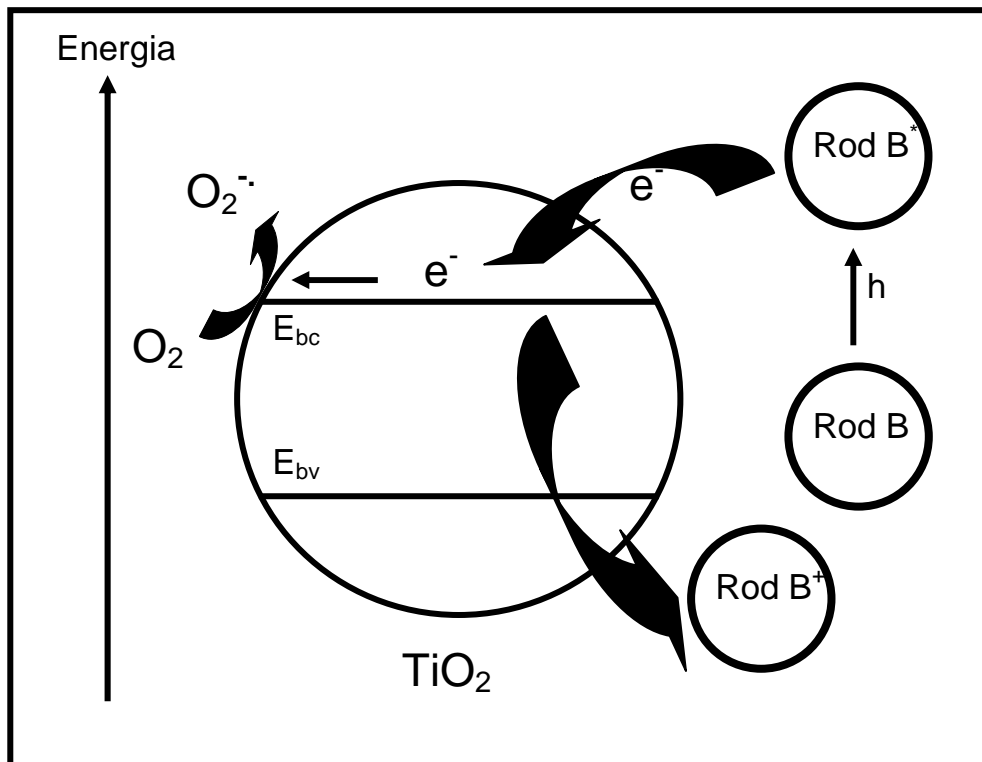


FIGURA 1.3: Mecanismo de degradação de contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador.¹² O caso específico mostrado se refere ao TiO_2 como fotocatalisador e ao corante Rodamina B como contaminante.

1.1.1 - O Caso do TiO_2

Dentre os diversos materiais semicondutores estudados em fotocatalise, o TiO_2 demonstrou ser até o momento o semicondutor mais adequado para este fim. Esta substância existe em três polimorfos, anatase, brookite e rutilo, sendo que, dentre estas, a fase anatase é a que possui maior atividade fotocatalítica devido à baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica, comparada com a dos outros polimorfos e com as de outros óxidos semicondutores.¹⁶ Além disso, outras diversas características tornam sua utilização interessante, como sua não toxicidade, estabilidade química, abundância, entre outras.¹⁷ A Figura 1.4 mostra a célula unitária da fase anatase, bem como seu padrão de difração de raios-X, com as reflexões atribuídas aos planos cristalográficos.

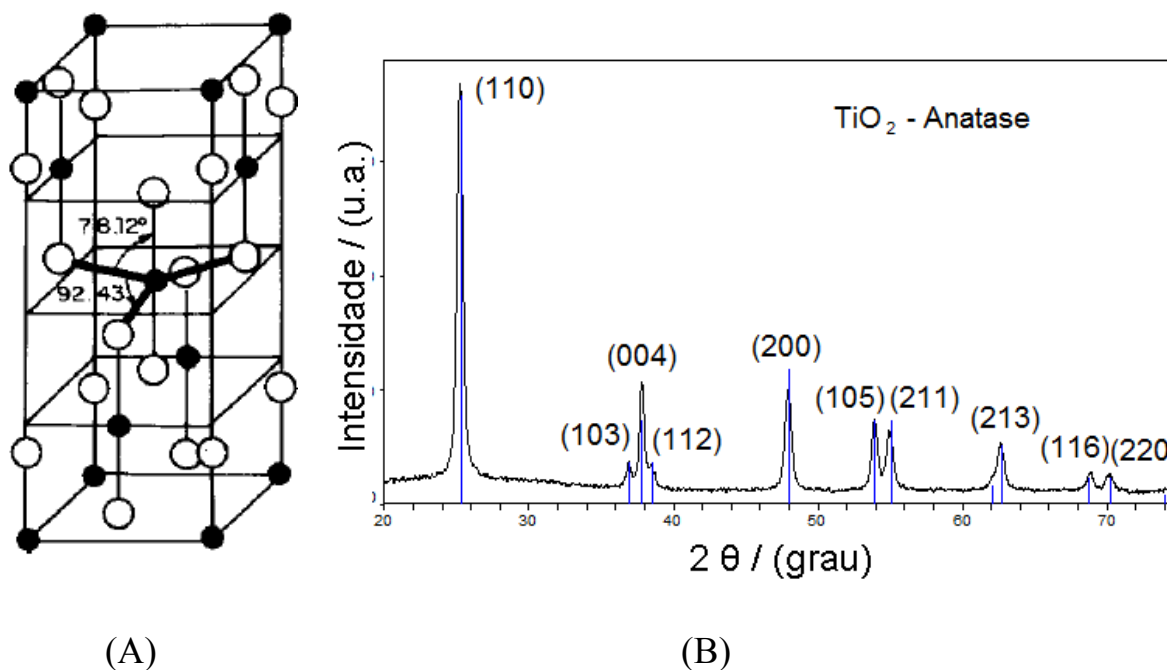


FIGURA 1.4: A) Célula unitária tetragonal de TiO₂ anatase; B) padrão de DRX para a fase TiO₂ anatase.¹⁸

Este material tem sido empregado na fotodegradação de diversos compostos orgânicos, dentre os quais podemos citar alcoóis, aromáticos, aldeídos, alcanos, alquenos, aminas, nitro e sulfetos.¹⁹ Sua característica espectral de absorção – *band gap* em 3,2 eV, correspondente a absorção óptica em 387 nm – permite sua excitação nas regiões de UVA (320-380 nm) e, conseqüentemente, UVB (280-320 nm) e UVC (200-280 nm). Quando excitado eletronicamente, o TiO₂ exibe alto poder de oxidação devido ao buraco (h⁺) na banda de valência (equações de 1.3 à 1.5).^{8,10,13}

Apesar das várias vantagens, existem dois problemas principais para a aplicação em larga escala do TiO₂ como fotocatalisador. O primeiro é que o TiO₂ somente é ativado sob radiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda menor que 387 nm. Desta forma, ele não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração (5%) de radiação UV. Procedimentos de síntese que possam estender a

banda de absorção do TiO_2 para a região do visível são, portanto, importantes para melhorar a eficiência fotocatalítica do material sob radiação solar. Para este fim, a modificação do TiO_2 com dopantes não-metálicos tais como C,^{20,21,22} N,^{23,24} e S,^{25,26} mostrou ser eficiente para promover a excitação do TiO_2 sob luz visível, o que possibilita a utilização de radiação solar. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 , ampliam a banda de absorção deste material para comprimentos de onda maiores, ou seja, radiação de menor energia, aumentando a atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas quando da incidência de radiação solar.

O segundo problema é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco), que, como mostrado pela Figura 1.2, impossibilita a ocorrência do processo fotocatalítico. Estas cargas são extremamente instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente. A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor (favorável ao processo fotocatalítico) e a velocidade de recombinação destas. Sendo assim, aumentar seus tempos de vida é fundamental para um processo de fotodegradação mais eficiente. De forma direta, se a recombinação acontecer para um par de cargas elétron-buraco, este não mais promoverá reações que resultam no processo de degradação, logo, a eficiência do processo diminui. A incorporação de alguns metais (Ag, Pt, Pd, entre outros) à estrutura do semicondutor tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade, através do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas.^{27,28} Este comportamento é explicado em termos de um mecanismo fotoeletroquímico em que os elétrons da banda de condução do TiO_2 rapidamente se transferem para as partículas de metais incorporados em sua estrutura ou até mesmo em sua superfície, com os buracos permanecendo no TiO_2 , podendo participar de reações de oxidação posteriores de forma direta ou indireta. Deste modo, as partículas metálicas atuam efetivamente para aumentar

a separação das cargas fotogeradas resultando na diminuição da taxa de recombinação.

Este mesmo efeito pode aparecer em alguns tipos de junções de semicondutores ou suas soluções sólidas com diferentes valores de *band gap*. Um exemplo deste caso é quando se compara a atividade fotocatalítica de soluções sólidas de rutilo $Ti_{1-x}Sn_xO_2$, contendo várias diferentes frações de estanho, com o próprio TiO_2 rutilo, durante a oxidação de acetona.²⁹ Em experimentos deste tipo, observa-se que a substituição de Ti^{4+} por Sn^{4+} no rutilo, ocasiona um aumento na velocidade de oxidação da acetona. Isto se dá pelo fato desta substituição resultar em uma diminuição na velocidade de recombinação que está relacionada com aumento do *band gap* da solução sólida, que acarreta em aumento no potencial de redução do buraco fotogerado.

Do exposto, pôde-se perceber que em fotocatalise com semicondutores a atividade fotocatalítica depende da excitação eletrônica do semicondutor e a conseqüente formação dos elétrons e buracos na banda de condução e valência, respectivamente, sendo estes os responsáveis pelo processo de degradação, através de seqüenciais processos de transferências eletrônicas com compostos existentes na superfície do material.

Em trabalhos envolvendo o TiO_2 , a fotoatividade do material é comparada e justificada em termos de fase cristalina, presença de dopantes e percentuais de uso do material na efetividade do processo, sendo na maioria das vezes negligenciado outros fatores como forma e anisotropia do cristal, além de características superficiais.

Nanocristais de um mesmo material em uma mesma fase cristalina, porém em diferentes tamanhos e formas, podem apresentar diferentes propriedades. Desta forma a correlação entre fatores morfológicos e propriedades é de fundamental importância. A comparação entre amostras provenientes do mesmo método de síntese é um facilitador da análise da influência de área superficial específica, adsorção do contaminante, geração de

radicais, dentre outros parâmetros que influenciam na eficiência fotocatalítica, uma vez que o método de síntese possui também grande influência nas propriedades finais do material.¹⁷

Vários métodos de síntese de TiO₂ nanoparticulado tem sido desenvolvidos, como métodos dos precursores poliméricos, sol-gel, hidrotermal e solvotermal.³⁰ Dentre estes, os dois últimos não necessitam de tratamento sob altas temperaturas para se alcançar estrutura cristalina regular. Este fator se torna importante devido a tratamentos sob altas temperaturas frequentemente causarem um decréscimo na área superficial específica do material, além de causar perdas significativas na concentração de grupamentos hidroxila na sua superfície.³¹ Estes fatores possuem efeito deletério na fotoatividade do óxido.

Comparado com de outros métodos, TiO₂ proveniente de tratamento hidrotermal possui várias vantagens, como maior fotoatividade, menor distribuição de tamanhos de partícula, possibilidade de obtenção de fases puras e alta dispersão em solventes polares ou apolares.³¹

Com relação à fotoatividade destes materiais, trabalhos mostram diferenças para TiO₂ anatase em diferentes morfologias, na forma de esferas ou estruturas alongadas.³² As diferenças são atribuídas às diferentes razões de superfície/volume relacionadas à diferentes formas, o que gera diferentes taxas de recombinação. Outros fatores, tais como cristalinidade do material e propriedades de superfície, são também considerados nestes e em outros estudos.^{33,34,35,36} Estes outros fatores impossibilitam uma conclusão generalizada sobre a influência direta da morfologia na fotoatividade de um determinado material, sendo necessário levar em consideração, como dito, o histórico de síntese do catalisador.

Método de síntese hidrotermal possibilita a obtenção de materiais cristalinos em um relativo curto período de tempo, sendo conveniente para estudos deste tipo. O crescimento de cristais em meio hidrotérmico também é de

interesse, pois dependendo da forma como empregado, pode elevar o desempenho fotocatalítica do material.³⁷

Síntese hidrotermal utilizando precursores provenientes de complexos peroxo de titânio tem recebido atenção pela facilidade de controle de fase e morfológico. Porém, dependendo do precursor, interferentes provenientes do ambiente de síntese, como compostos orgânicos ou haletos, provocam grandes reduções na atividade fotocatalítica do material, sendo indesejados ao fim do processo. Entretanto, tais interferentes são de difícil eliminação.³⁸

2 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo traçar um paralelo entre morfologia, aqui entendida como a forma do cristal e suas características superficiais e estruturais, e a atividade fotocatalítica exibida por estes.

Para se atingir este objetivo principal, teve-se como objetivos secundários:

- Síntese de TiO_2 de mesma fase cristalográfica em diferentes morfologias.
- Caracterização morfológica e estrutural de tais estruturas.
- Estudo da eficiência fotocatalítica destes frente a degradação do corante Rodamina B.
- Estudo sobre a cinética de degradação fotocatalítica.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção será apresentado inicialmente o método de síntese utilizado para obtenção do dióxido de titânio. A seguir, estão descritas todas as caracterizações efetuadas. E por último, o procedimento seguido durante os testes de atividade fotocatalítica para estes materiais.

3.1 - Síntese de TiO₂

Para evitar interferentes na análise da atividade fotocatalítica do material, é adequada a utilização de um método de síntese limpo, isto é, sem a presença de haletos ou compostos orgânicos, que poderiam interferir nos testes fotocatalíticos. Para este fim, síntese utilizando o método OPM (Oxidant Peroxo Method) se torna adequada por possuir justamente estas características, como descrito pela rota de síntese a seguir.

Os óxidos de titânio foram sintetizados de acordo com a rota descrita por Ribeiro et al.³⁹ Todos os reagentes utilizados foram obtidos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

Para esta síntese, 250 mg de Ti metálico (Aldrich, 100 mesh – 99,7%) foram adicionados em 80 mL de solução 3:1 de H₂O₂ (Synth – 29%)/NH₄OH (Synth – 30%). A suspensão foi deixada em banho de gelo até completa dissolução do metal, através de sua oxidação, resultando em uma solução amarela transparente do íon solúvel peroxotitanato [Ti(OH)₃O₂]⁻, formado de acordo com a seguinte reação. (Equação 3.1)



Com o intuito de se obter o precursor, o complexo foi degradado por um rápido aquecimento até a ebulição e imediata imersão em banho de gelo.

O precipitado resultante, composto do óxido amorfo, foi deixado sob agitação magnética por 12 horas para liberação de resíduos de amônia e água oxigenada.

Após secagem em liofilizador, de modo a evitar degradação prévia do precursor pela ação de calor, 200 mg deste foram redispersados em água e o pH ajustados para os valores requeridos, com HNO₃ ou KOH. O par ácido-base foi escolhido devido ao fato de seus contra íons serem suficientemente volumosos para não se intercalarem na rede cristalina do dióxido de titânio.³⁹ As suspensões foram hidrotermalizadas a 200 °C por 2 horas em reator controlado para cristalização do material. Os valores de temperatura e tempo de reação foram determinados por estudos prévios, sendo estes os valores mínimos que possibilitam a cristalização do material resultando em diferentes morfologias.

A síntese foi iniciada em pH = 6,0 seguindo para valores mais altos, pois como observado anteriormente, as variações na morfologia do material se iniciam a partir deste valor de pH.³⁹ Posteriormente fez-se síntese em menores valores de pH de modo a verificar a real influência deste nos resultados de fotocatalise.

As amostras foram identificadas pelo valor do pH de síntese, por exemplo, a amostra obtida em pH = 6,0 foi nomeada pH 6, e assim são descritas todas as amostras, de modo a simplificar a leitura.

A Figura 3.1 mostra o fluxograma contendo as principais etapas do método de síntese, primeiramente relacionado à obtenção do precursor amorfo (Figura 3.1 A), e posteriormente, à cristalização deste e obtenção do óxido (Figura 3.1 B).

Após a síntese, as amostras foram lavadas com água destilada em centrífuga, secas em liofilizador e armazenadas em frascos transparentes.

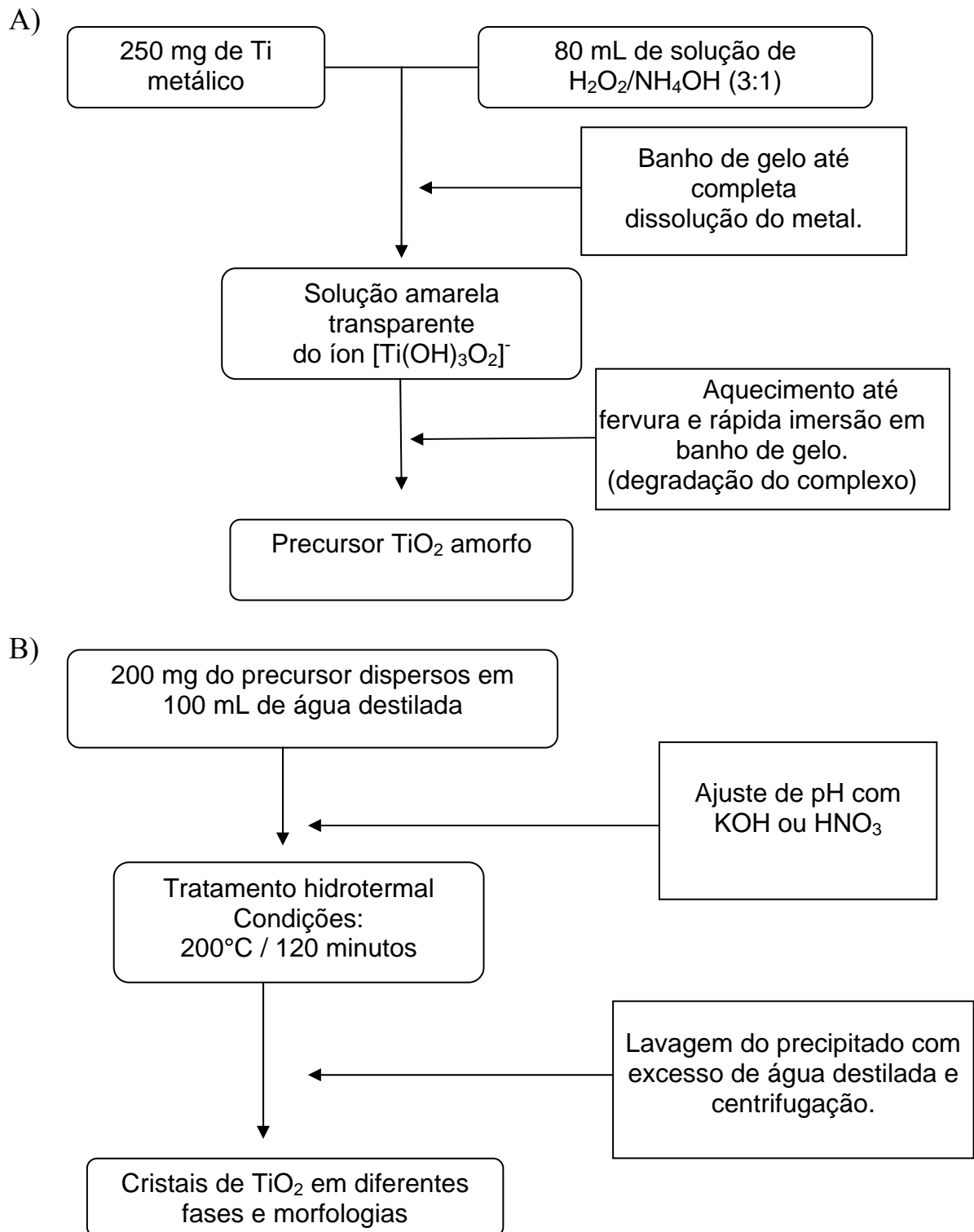


FIGURA 3.1: Fluxograma descritivo do método de síntese: A) Obtenção do precursor amorfo; B) Cristalização e obtenção do TiO_2 .

3.2 - Caracterização

3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Transmissão (MET; HRTEM)

A utilização de elétrons acelerados por diferenças de potenciais (ddp) da ordem de centenas de kilovolts possibilitou um significativo avanço para a microscopia, atingindo escalas de resolução impossíveis de serem alcançadas com luz visível.⁴⁰

Dadas as características de versatilidade da técnica de microscopia eletrônica de varredura, são inúmeras as suas aplicações em diferentes campos da ciência e engenharia, tais como: análise micromorfológica, incluindo estudos de fraturas, morfologia de pós, etc.; análises de texturas e quantificação de fases com números atômicos distintos; identificação / composição química das fases presentes em uma amostra; entre outras.

Já na microscopia eletrônica de transmissão, ao se utilizar os diferentes tipos de contrastes, é possível observar detalhes microestruturais dos materiais tais como contorno de grão e tamanho da partícula. Utilizando-se a difração de elétrons, pode-se determinar a fase cristalina presente. Quando utilizada no modo de alta resolução (HRTEM), a técnica permite imagens com informações acerca da orientação dos planos cristalográficos e possíveis defeitos existente nestes.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o intuito de se observar de forma direta a morfologia do material sintetizado. O microscópio utilizado foi um Zeiss VP Supra 35 contendo um canhão de emissão de campo (FEG) operando em 4,0 kV. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi utilizada com o objetivo de verificar orientações cristalográficas e pontos de defeitos no *bulk*,

que poderiam atuar como centro de recombinação do par elétron-buraco. O microscópio utilizado foi um FEI Tecnai20 operando em 200 kV.

Para análises de MEV, amostras sintetizadas foram adicionadas em etanol e sonificadas por 30 minutos em ultra-som para completa dispersão do material. Em seguida, gotejaram-se as suspensões sobre placas de silício suportadas em alumínio, tendo o contato elétrico sido feito por fitas de carbono e tinta condutora de prata. Após secagem do excesso de solvente, as amostras foram levadas a análises.

Já para as análises de HRTEM, pequena quantidade do pó foi disperso em água utilizando banho ultra-sônico. Gotejou-se uma pequena fração desta suspensão sobre uma rede de cobre de diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono. Para eliminar o excesso de solução gotejada, a rede encontrava-se sobre papel de filtro, que absorve o excesso de solução.

3.2.2 - Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada na caracterização de sólidos cristalinos por possibilitar obter grande quantidade de informações, como as fases cristalinas presentes e o tamanho do cristalito utilizando-se a Equação de Scherrer (Equação 3.2).⁴¹ A difração de raios X baseia-se no espalhamento da radiação por um cristal no qual os elétrons de seus átomos funcionam como fontes secundárias, reemitindo a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras, formando assim os padrões de difração.

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B^2 - B_R^2}} \quad (3.2)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada;

θ é o ângulo de difração observado;

B é a largura à meia-altura do pico de difração;

B_R é a largura à meia-altura de um cristal de referência, analisado nas mesmas condições (ex. silício cristalino).

Neste trabalho, análises de difração de raios X foram realizadas com o objetivo de se determinar a fase cristalina do material sintetizado e para se estimar o tamanho de cristalito através do alargamento do pico de difração. Como estes valores foram aqui utilizados de forma comparativa, não foram utilizados padrões para o valor do alargamento do pico, uma vez que este efeito seria igual em todas as análises.

As análises foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X *Dmax 2500 PC* (Rigaku). Para emissão dos raios X foi utilizado um anodo de cobre irradiado por uma corrente elétrica de 150 mA acelerada por uma ddp de 40 kV. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à linha de emissão Cu $K\alpha$. As condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura cobrindo a faixa a faixa de 2θ entre 15° e 75° , passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1s.

3.2.3 - Caracterização Textural por Adsorção de N_2 (BET)

Ao se colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento na massa do sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, ocorre em função de interações físicas e/ou químicas existentes entre o gás e o sólido. A partir de isotermas de adsorção é possível determinar propriedades texturais dos sólidos, tais como área superficial específica e volume e diâmetro médio dos poros.⁴²

Neste trabalho análises de adsorção de N₂ a 77 K foram utilizadas com o objetivo de se determinar a área superficial específica dos materiais sintetizados. Estes dados são importantes uma vez que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno superficial, portanto, altamente correlato à medida de área superficial específica.

As isotermas foram obtidas em um equipamento *ASAP 2000 (Micrometrics)*. Anteriormente à obtenção das isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de aproximadamente 90 °C, até atingirem pressão de degasificação inferior a 6 μmHg.

A área superficial específica dos materiais foi determinada aplicando os dados obtidos à modelagem de BET, desenvolvida para descrição de adsorção em multicamadas. Através destas análises, é possível a determinação de um diâmetro médio para as partículas ao considerá-las esféricas. A equação utilizada é a seguinte:

$$D_{(nm)} = \frac{6000}{\rho A_s} \quad (3.3)$$

Onde: $D_{(nm)}$ é o diâmetro médio das partículas medido em nanômetros;

ρ é a densidade da fase (4,23 g.cm⁻³ para a anatase⁴³)

A_s é a área superficial específica do material obtida por BET;

3.2.4 - Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS)

O processo básico da espectroscopia de absorção de raios X (XAS) consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais internos do átomo (camadas K ou L) através da absorção de raios X. Para melhor compreensão, o espectro de XAS é dividido em duas regiões. Uma até aproximadamente 50 eV

após a borda de absorção, denominada XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy), que permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor, o arranjo espacial dos átomos de sua vizinhança e a densidade de estados desocupados referente ao átomo estudado. A outra região está acima de 50 eV e é denominada EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), a partir da qual se pode obter informações estruturais de curto alcance tais como número de coordenação e distâncias interatômicas ao redor do elemento estudado.⁴⁴

Os espectros são realizados em torno da banda de absorção de um dos elementos da amostra. Como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, a técnica de XAS é sensível ao elemento analisado. Além disso, não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média a curto alcance da região iluminada.⁴⁴

Neste trabalho, a técnica de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para caracterizar a estrutura local do átomo de titânio com o objetivo de verificar possíveis diferenças em sítios catalíticos presentes na superfície das amostras. As diferentes coordenações do átomo de titânio na rede cristalina geram diferenças na energia de superfície e, possivelmente, no seu potencial fotocatalítico.

Os espectros de XANES foram obtidos na borda *K* do Ti na linha de luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os espectros foram coletados no modo de transmissão a temperatura ambiente utilizando um monocromador tipo “channel-cut” de Si (111). Os espectros de XANES foram medidos de 40eV e 150eV antes e após a borda de absorção, com passo de 0,3 eV na região próxima à borda. As amostras foram depositadas em uma membrana polimérica posicionada a 90⁰ em relação ao feixe de raios X. De forma a obter uma boa reprodutibilidade durante a aquisição dos dados, a

energia de calibração do monocromador foi verificada durante a coleta utilizando uma folha metálica de titânio.

3.2.5 – Potencial Zeta

Partículas dispersas em um líquido frequentemente apresentam carga superficial. Isso resulta de mecanismos envolvendo ionização de moléculas, dissociação de grupos, adsorção iônica e defeitos da estrutura na superfície da partícula. Com a aplicação de um campo elétrico no líquido onde estas partículas estão dispersas, elas se moverão de acordo com a carga que possuem. A velocidade de traslado destas é proporcional à magnitude da carga. A partir da velocidade e direção deste deslocamento é possível determinar o potencial zeta.⁴⁵

Neste trabalho, medidas de potencial zeta foram utilizadas para verificar a estabilidade de suspensões das partículas estudadas, bem como seu potencial de superfície em valor de pH próximo ao encontrado nos testes fotocatalíticos, de modo a verificar a influência da adsorção do contaminante sobre as partículas de TiO₂. Um dado extremamente importante para este trabalho também obtido por esta análise é o grau de hidroxilação superficial das amostras, inversamente proporcional ao valor de pH do ponto isoelétrico, isto é, uma maior concentração de grupos hidroxilas na superfície do material deve gerar potencial nulo em menores valores de pH.

Para estas análises, suspensões do pó na concentração de 0,5 g/L foram preparadas em água. O aparelho utilizado foi o Malvern – ZetaSizer modelo nano-ZS. O sistema contém titulador automático e o pH é monitorado por eletrodo de prata-cloreto de prata imerso diretamente na solução. O pH foi ajustado com solução de HCl ou KOH, escolhidos devida à proximidade entre os valores de mobilidade iônica de seus contraíons. Desta forma tem-se uniformidade em todas as análises efetuadas.

3.2.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. Num sólido semiconductor o processo de fotoluminescência dá-se através da absorção de um fóton da luz de excitação. Ocorre então a criação de um par elétron-buraco (*éxciton*), que depois se recombinam gerando outro fóton ou um fônon.⁴⁶

Neste trabalho análises de espectroscopia de fotoluminescência foram efetuadas com o intuito de se estudar a estrutura eletrônica dos materiais sintetizados de modo a verificar a ocorrência de efeitos de confinamento quântico. Além disso, a intensidade destes espectros se relaciona com o grau de formação ou de recombinação do par elétron-buraco, dado extremamente importante em fotocatalise.

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de luminescência Perkin Elmer modelo LS -50B. A excitação foi feita em 254 nm (mesmo valor utilizado nos testes fotocatalíticos) e o espectro obtido entre 300 e 480 nm, com o detector posicionado a 90° com relação ao feixe incidente. As aberturas das fendas de entrada e saída foram de, respectivamente, 10 e 2,5 nm, com uma velocidade de varredura de 50 nm/min, sendo acumuladas vinte leituras para cada medida. As amostras foram preparadas pela dispersão do pó em água a uma concentração de aproximadamente 1 g/L e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

3.3 - Testes Fotocatalíticos

Para os testes fotocatalíticos, suspensões coloidais de TiO₂ foram preparadas na concentração adequada, de acordo com a massa ou com a área

superficial requerida, em 20 mL de Rodamina B 5,0 mg.L⁻¹. Os ensaios de fotodegradação foram feitos utilizando-se um fotoreator termostatizado, com fonte de radiação UVC (emissão máxima em 254 nm). O esquema do aparato está mostrado na Figura 3.2. A irradiação foi feita por toda a extensão do fotorreator, e todos os materiais foram testados em batelada, sem agitação, posicionados simetricamente no reator para melhor condição de comparação. Em intervalos regulares, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível (equipamento Shimadzu UV-1601PC) monitorando a evolução temporal da degradação do contaminante.

A molécula teste Rodamina B foi escolhida por conta da simplicidade na tomada de dados de degradação, uma vez que durante os ensaios fotocatalíticos, os subprodutos formados não absorvem nas regiões próximas ao máximo de absorção da molécula original, facilitando a medida de decaimento de sua concentração.⁴⁷

As concentrações de fotocatalisador utilizadas foram de 175 mg.L⁻¹ para testes normalizados pela massa de fotocatalisador. Para ensaios normalizados por área superficial, o parâmetro fixado foi de 16,7 m².L⁻¹ de área superficial de fotocatalisador, valor escolhido por motivos operacionais, como precisão na pesagem e possibilidade de espalhamento de radiação durante testes fotocatalíticos, caso de solução com alta concentração de pó.

Como referência, foram feitas degradações utilizando TiO₂ anatase comercial (Aldrich nanopowder, 99,7%, anatase).

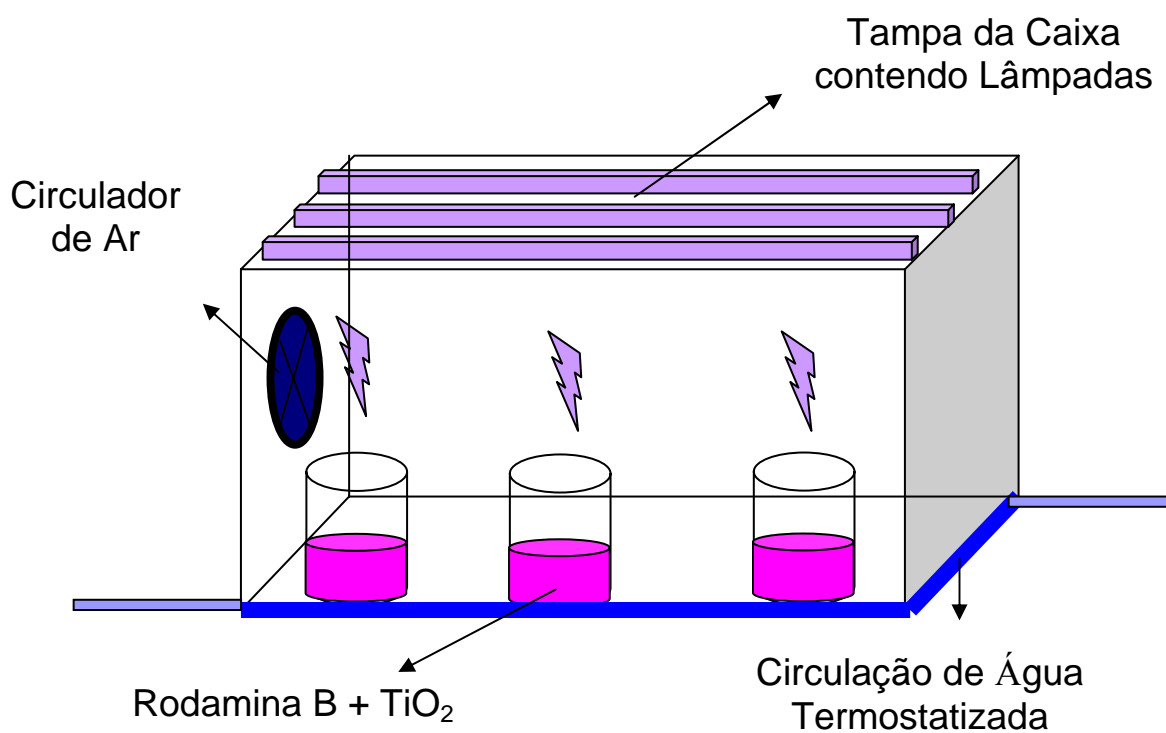


FIGURA 3.2: Esquema do aparato utilizado nos testes fotocatalíticos

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados, primeiramente, os resultados referentes à caracterização de composição e morfologia do material, correspondendo a sua forma geométrica e as características a ela relacionadas. Posteriormente, serão apresentados os resultados acerca dos estudos de fotocatalise, como a cinética de reação e eficiência fotocatalítica dos materiais. E por fim, será mostrada a caracterização complementar da estrutura dos óxidos, buscando explicações para as diferentes atividades fotocatalíticas apresentadas.

4.1 - Caracterização: Morfologia, Composição de Fase e Área Superficial Específica

Os resultados a seguir se referem à primeira etapa de caracterização das amostras. A Figura 4.1 mostra as imagens de MEV para as amostras sob todas as condições de síntese. As imagens ilustram as grandes diferenças morfológicas existentes entre as amostras sintetizadas em diferentes valores de pH.

As amostras obtidas em pH 6 e 8 apresentaram-se aglomeradas com as unidades formadoras aproximadamente esféricas. O diâmetro médio destas partículas está em torno de 25 nm para ambas as amostras. A amostra obtida em pH 10 apresentou formas anisotrópicas de bastonetes com comprimento variável. Para a amostra obtida em pH 12 eventos ocasionados pelo ambiente de síntese promoveram a formação de estruturas finas e alongadas com superfície irregular. Este material também apresenta uma grande heterogeneidade de comprimentos. A amostra obtida em pH 14 não apresenta uma morfologia bem definida, porém mostra uma proximidade com a amostra obtida em pH 12.

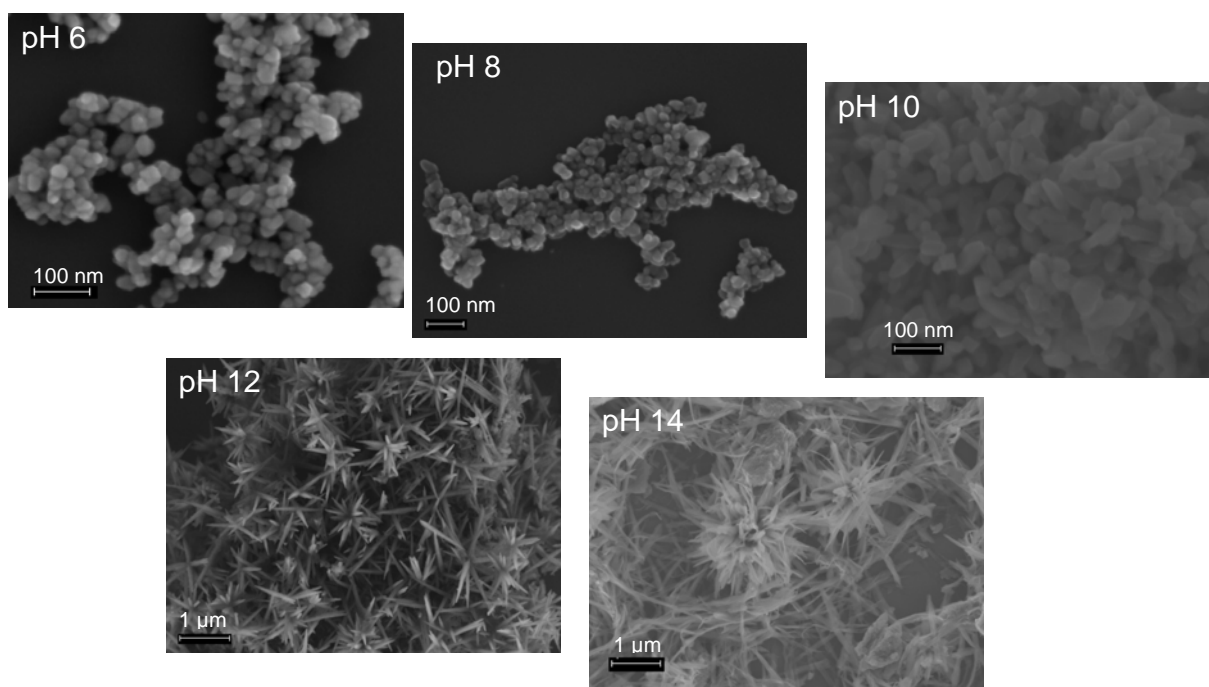


FIGURA 4.1: Imagens de MEV para as amostras sintetizadas em:
pH 6; pH 8; pH 10; pH 12 e pH 14.

Os padrões de DRX das amostras estudadas são mostrados na Figura 4.2. Apenas a fase anatase foi detectada nas amostras sintetizadas em pH 6, 8, 10 e 12.¹⁸ Em pH 14 não foi identificada a fase anatase, mas sim uma fase próxima, denominada titanato de hidrogênio ($H_2Ti_3O_7$).³⁹

A formação de estruturas tipo titanato é relatada na literatura em ambientes extremamente básicos, com concentração de hidroxilas superior a 5,0 mol/L, com o dióxido de titânio como precursor^{48,49}. Em alguns trabalhos, esta é relatada como sendo nanotubos de titânio, entretanto, em nosso trabalho, a fase se apresenta como uma estrutura lamelar, indicando um provável estágio prévio na formação de tais estruturas/morfologia. A proposta mecanística de Wu et al.⁴⁸ para formação de tais estruturas é a dissolução parcial de TiO_2 presente no meio seguido pela nucleação do titanato e seu crescimento em estruturas lamelares. Esta proposta foi sugerida por um experimento simples através da dopagem do precursor com Co e investigação deste no produto final.

A diferença nas condições de síntese utilizadas pode influenciar no mecanismo de formação do material, e certamente influenciam em sua composição e estrutura cristalina⁵⁰. Uma vez que em nossa síntese foi utilizado como precursor o complexo peroxo titânico e como base o KOH em concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, se torna necessário investigações neste sentido. Para estas condições foi proposto por Ribeiro et al.³⁹ que durante a transformação de fase ocorre o rearranjo de planos (101) de partículas de anatase previamente coalescidas em específicos pontos para planos (110) da estrutura do titanato.

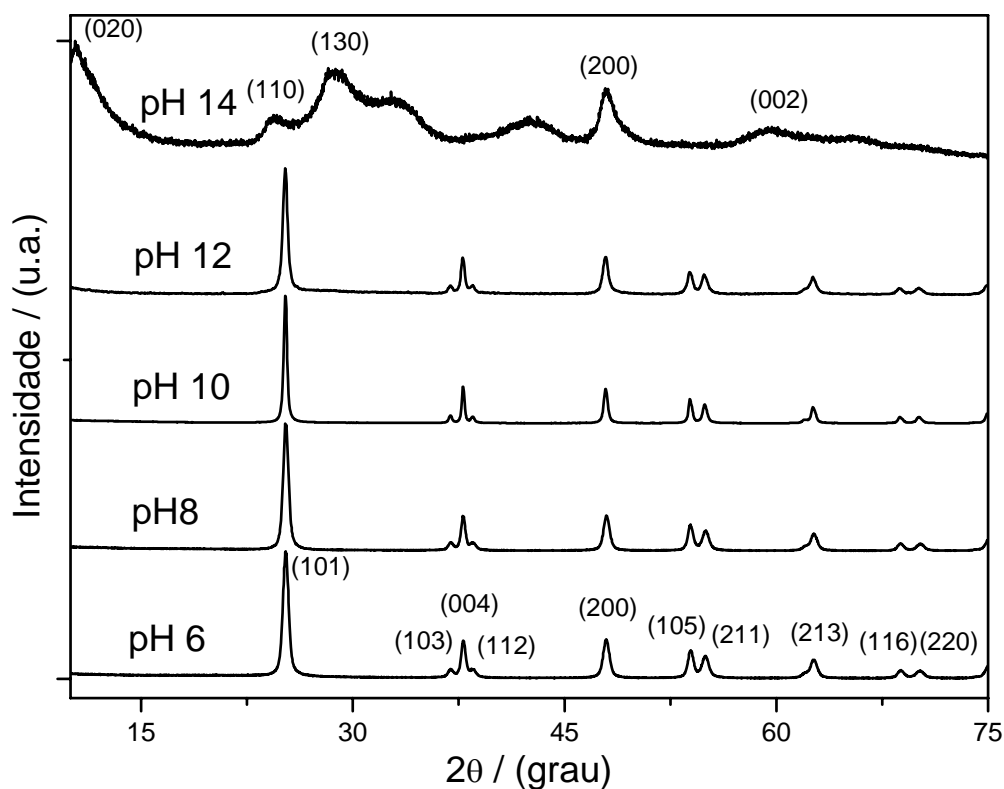


FIGURA 4.2: Padrão de DRX das amostras sintetizadas, mostrando as reflexões atribuídas para anatase (pH 6) e titanato de hidrogênio (pH 14).

Como a proposta do trabalho é investigar a influência de parâmetros morfológicos na atividade fotocatalítica das amostras, o valor de

tamanho de cristalito, ou domínio de coerência cristalográfica, pode ser utilizado para mensurar qualitativamente a anisotropia do material, pois é uma referência com relação a crescimento preferencial em uma determinada direção.

A Tabela 4.1 mostra os valores de coerência cristalográfica, obtidos utilizando-se a Equação de Scherrer, para as amostras obtidas em pH 6, 8, 10 e 12. Os cálculos não foram efetuados para a amostra obtida em pH 14 por não se tratar de TiO₂.

TABELA 4.1: Domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas, calculados a partir de dados de DRX, utilizando-se a Equação de Scherrer.

2 Θ	(hkl)	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
25,281	(101)	17,5 nm	18,0 nm	26,7 nm	20,7 nm
36,946	(103)	_____	_____	30,2	19,5
37,800	(004)	20,7	22,0	37,5	27,6
38,575	(112)	_____	_____	25,6	_____
48,049	(200)	16,6	17,0	26,0	19,2
53,890	(105)	18,2	18,2	27,9	19,5
55,060	(211)	14,9	15,5	24,3	17,3
62,119	(213)	15,9	15,7	25,8	16,8
68,760	(116)	16,5	17,8	23,2	17,1
70,309	(220)	14,3	15,4	21,5	13,7
D médio		16,8	17,5	_____	_____
l/d (<001>/<110>)				1,7	2,1

Os dados mostram que as amostras obtidas em pH 6 e 8 são aproximadamente isotrópicas. De fato, pelas imagens de MEV da Figura 4.1 pode ser visto que tais amostras possuem formas regulares próximas de esferas. Desta maneira pode-se determinar um diâmetro médio, como feito acima, obtendo-se a média aritmética de todos os valores. Para amostra obtida em pH 10, assim como para a amostra obtida em pH 12, este cálculo não é correto, pois como visto nas imagens estas apresentam forma anisotrópica, evidenciado pelo valor de coerência cristalográfica na direção [004], paralela a [001], referente a um crescimento preferencial nesta direção. Seguindo as imagens da Figura 4.1, esses valores são condizentes com as formas alongadas observadas.

O evento de crescimento está provavelmente relacionado ao mecanismo de coalescência orientada, uma vez que este frequentemente resulta em estruturas anisotrópicas.^{39,51}

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores de área superficial específica dos materiais sintetizados mais o TiO₂ comercial, utilizado como referência nos ensaios de fotodegradação catalisada. Estes irão complementar os dados mostrados na tabela anterior.

TABELA 4.2: Área superficial específica das nanopartículas de óxidos de titânio e seus diâmetros médio. (BET)

Amostra	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro Médio (nm)
pH 6	68,4	20,7
pH 8	69,6	20,4
pH 10	32,4	_____
pH 12	66,9	_____
pH 14	295,8	_____
Comercial	128,7	11,0

As amostras obtidas em pH 6 e 8 apresentaram áreas superficiais próximas sendo possível concluir, ao cruzar com os dados obtidos anteriormente, que estas apresentam morfologias muito parecidas.

O cálculo do valor de um diâmetro médio, assim como para os dados obtidos por DRX, faz sentido apenas para estruturas isotrópicas, como as amostras obtidas em pH 6 e 8. Os valores calculados a partir da Equação 3.3 são também mostrados na Tabela 4.2. A morfologia alongada da amostra obtida em pH 10 e as morfologias não muito definidas das amostras obtidas em pH 12 e 14 impossibilitam estes cálculos como forma de comparação com as outras amostras. Os valores obtidos por dados de BET para as amostras sintetizadas em pH 6 e 8 estão muito próximos dos obtidos por DRX, o que indica que suas partículas não estão sinterizadas e são sim unidades individuais. Esta coerência indica a existência de um material monocristalino, o que permite aproximar o valor de tamanho de cristalito obtido por DRX ao tamanho da partícula em estudo. Vale ressaltar mais uma vez que não foram utilizados padrões de alargamento do pico de difração, o que leva a uma pequena diminuição do valor do tamanho de cristalito. Caso tivessem sido utilizados tais padrões, os valores estariam, provavelmente, mais próximos.

A redução da área superficial específica da amostra obtida em pH 10 foi ocasionada pelo crescimento desta amostra com relação às anteriores. Este dado também está de acordo com aqueles obtidos por DRX.

Para a amostra obtida em pH 12 observa-se uma grande anisotropia, assim como para a síntese em pH 10. Entretanto, apesar desta amostra mostrar um crescimento preferencial em $\langle 001 \rangle$, uma notável redução é observada em $\langle 110 \rangle$, a qual é perpendicular à direção de crescimento. Comparando a razão entre os valores de coerência cristalográfica nestas duas direções para uma mesma amostra, percebe-se que a de pH 12 provavelmente se apresenta em forma de lamelas, como proposto anteriormente e visto pelas imagens de MEV

na Figura 4.1. Por conta desta redução em uma dimensão, há o aumento da área superficial específica para esta amostra, com relação à anterior.

A amostra obtida em pH 14 apresenta alta área superficial. Este dado está de acordo com aqueles mostrados na literatura, onde estruturas deste tipo mostram elevada área superficial específica.^{50,52} Isto ocorre devido à deficiência de hidrogênio no ambiente de síntese que promove a clivagem das estruturas lamelares formadas resultando em “folhas” de pequena espessura. Este evento é possível por conta da fraca interação química entre determinados planos cristalográficos do material.⁴⁹

4.2 - Propriedades Fotocatalíticas

4.2.1 – Estudos sobre a Molécula Teste Rodamina B

Antes de iniciar a apresentação dos dados de fotocatalise, é importante salientar que a atividade fotocatalítica de um material está intimamente relacionada com o composto a ser degradado.¹⁷ Para estudar este ponto, devemos ter em mente o comportamento do corante Rodamina B, utilizado como molécula teste, em uma solução aquosa. Desta forma podemos verificar e justificar a viabilidade de adsorção da espécie na superfície dos fotocatalisadores, um importante mecanismo a ser considerado.¹⁵

A solução de Rodamina B (Rod.B) foi preparada dissolvendo seu sal cloreto em água. Após dissolução, o sal se dissocia em seus íons catiônicos referente à Rodamina B, e aniônicos, no caso os cloretos. A Figura 4.3 mostra a estrutura molecular do cátion formador do corante.

A molécula possui dois anéis aromáticos, um grupo de sal de amônio e as funções alceno, amina, éter e ácido carboxílico.

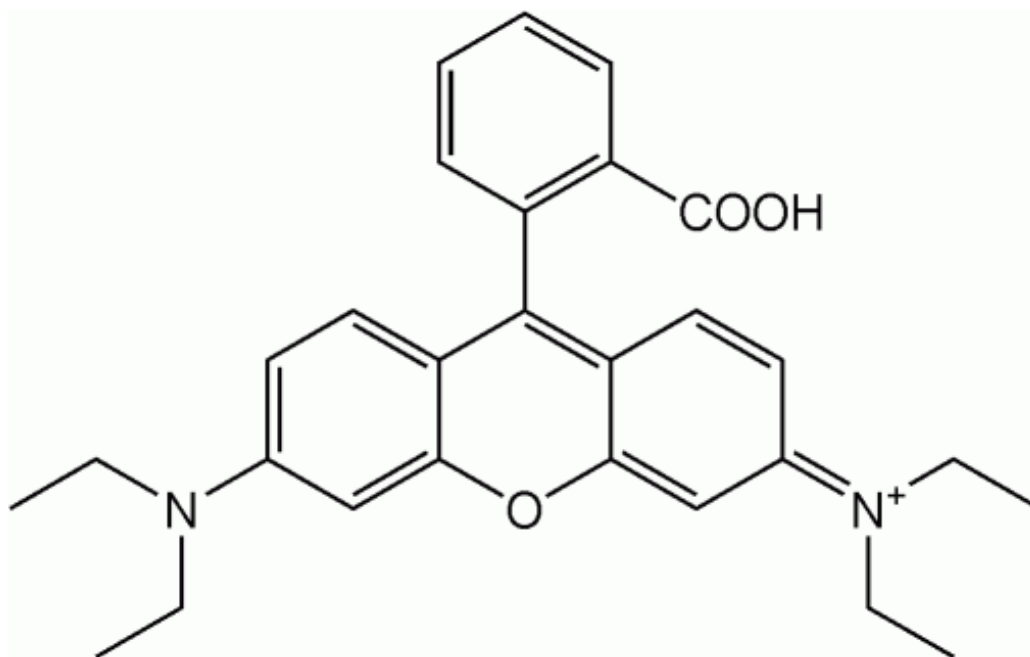


FIGURA 4.3: Estrutura química do cátion formador da Rodamina B.

O sal de amônio forma uma base tão forte quanto os hidróxidos de sódio ou potássio, não podendo promover hidrólise. A função amina possui um caráter fortemente básico, porém como seu nitrogênio está diretamente ligado ao anel aromático, seu par de elétrons responsável por seu comportamento básico se deslocaliza neste, diminuindo drasticamente sua basicidade em até seis ordens de grandeza (10^{-3} para 10^{-9}), impossibilitando a ocorrência de hidrólise. O grupamento éter é uma base mais fraca que a água, também não reagindo com esta.

Sendo assim, a pequena acidez da solução de Rodamina B se deve unicamente à ionização do grupo carboxílico. Considerando que sua constante de dissociação ácida seja próxima a do ácido benzóico, que possui $k_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$,⁵³ o pH de uma solução deste na concentração de $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$) seria de aproximadamente 5,0. Este valor está muito próximo do valor medido experimentalmente que foi de 5,1, o que indica que as considerações feitas são satisfatórias.

Outra importante característica do sistema deve ser notada nestes cálculos. Trabalhos sobre esta linha de pesquisa tratam a molécula de Rodamina

B como um composto que possui uma carga positiva, devido sua natureza catiônica.¹⁵ Porém, em solução esta carga é contrabalanceada pela dissociação do grupamento carboxílico, que gera uma carga negativa. O grau de ionização da amostra na concentração acima é de 87,5%, e este valor aumenta com a diminuição da concentração do material, estando a carga global da molécula cada vez mais próxima da neutralidade. Nas condições estudadas, grande parte das moléculas estão na forma de um *zwitterion*, isto é, composto eletricamente neutro, porém com cargas opostas em diferentes átomos da molécula. Para uma solução na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ de Rodamina B, o grau de ionização é superior a 93,0%. Esta modificação gera mudanças na forma de interação entre contaminante e fotocatalisador, o que pode influenciar no processo de degradação fotocatalítica.

Devido aos pares de elétrons livres e dos sistemas insaturados conjugados, a molécula de Rodamina B deve se apresentar com uma “carga efetiva” muito próxima de zero. Este fato se torna importante ao ponto de descartamos diferenças entre as atividades fotocatalíticas dos materiais provenientes do mecanismo de degradação por adsorção do poluente na superfície do catalisador e transferência eletrônica direta entre estes. Esta hipótese pode ser confirmada pelo fato de não haver diferença perceptível na concentração da solução de Rodamina B em contato por um determinado tempo com os fotocatalisadores, sem a irradiação de luz. O teste mencionado foi feito ao deixar as amostras em contato com a solução de Rodamina B por 24 h na ausência de luz. A não modificação na absorção da solução de contaminante antes e após o processo mostra que não há ocorrência de adsorção. Caso ocorresse adsorção a concentração de Rodamina na solução após um longo período de contato seria menor que a inicial, mesmo sem a incidência de luz UV.⁵⁴ Tendo isso em mente, podemos analisar os dados dos testes fotocatalíticos.

4.2.2 – Ensaios de Degradação Fotocatalítica Normalizados por Massa de TiO₂

O primeiro ensaio fotocatalítico foi feito utilizando-se a mesma quantidade em massa dos fotocatalisadores e os resultados são mostrados na Figura 4.4 A. Apesar de as amostras sintetizadas neste trabalho terem mostrado uma menor fotoatividade comparada com a comercial, estas mostraram coerência em suas curvas de degradação. As amostras seguem a seguinte ordem decrescente de eficiência: amostra sintetizada em pH 8 seguida pelas sintetizadas em pH 6, pH 10, pH 12 e finalmente pH 14. O resultado para a atividade fotocatalítica dos titanatos de hidrogênio está de acordo com aqueles relatados na literatura,^{55,56} onde estas estruturas apresentaram atividade fotocatalítica apenas quando dopadas.

A Figura 4.4 B mostra os espectros de absorção da solução de Rodamina B em diferentes tomadas de tempo. A não formação de novas bandas indica que os subprodutos não absorvem na região medida. Este fato mostra a confiabilidade dos dados de concentração relativa.

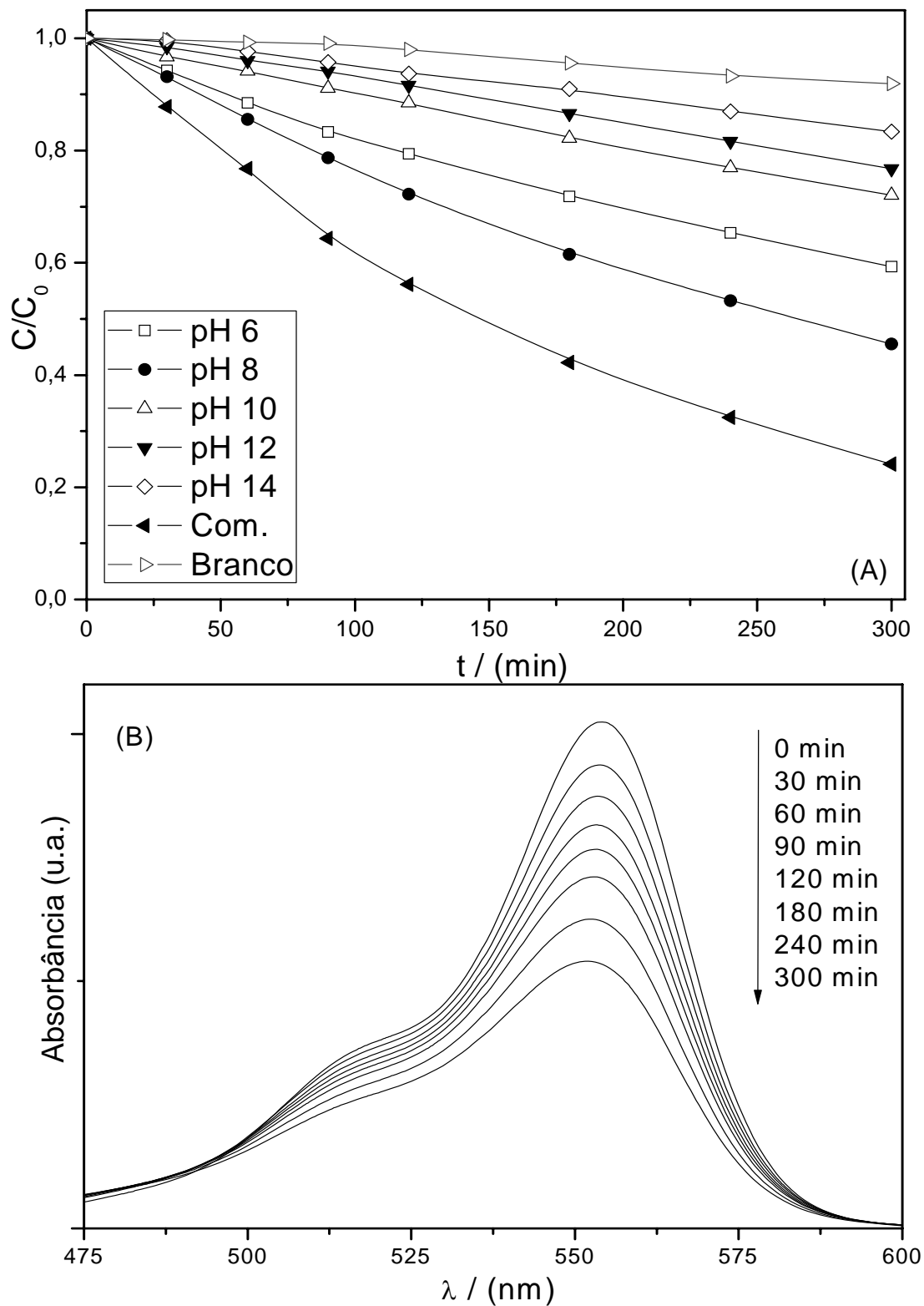


FIGURA 4.4: A) Curva de degradação fotocatalítica de Rodamina B com a mesma massa de fotocatalisador; B) Espectro UV-vís da Rodamina B e o decaimento de sua intensidade com a degradação do composto.

4.2.3 – Cinética de Reação

O seguinte conjunto de equações desenvolve o estudo cinético acerca dos dados de fotocatalise. Este estudo é importante pelo fato de a partir dele ser possível verificar se a reação segue pelo mesmo mecanismo durante todo o tempo averiguado ou se há a variação deste.

Pelo perfil exponencial mostrado pelas curvas de degradação, a hipótese é de que a reação deve seguir uma cinética de primeira ordem com relação ao corante. Como mostrado no conjunto de equações a seguir, pelo modelo simples proposto, o coeficiente angular da reta obtida pela integração da lei de velocidade é a constante de velocidade da reação.

A lei de velocidade global para a reação é:

$$v = -\frac{d[\text{Rod.B}]}{dt} = k[\text{Rod.B}][\text{A.S.}] \quad (4.1)$$

Como a concentração de sítios ativos [A.S.] é constante para uma determinada amostra, uma vez que é diretamente proporcional à concentração de fotocatalisador e desconsiderando a possibilidade de envenenamento, então tem-se que:

$$-\frac{d[\text{Rod.B}]}{dt} = k'[\text{Rod.B}] \quad (4.2)$$

Onde $k \cdot [\text{A.S.}] = k'$.

Integrando a equação acima se tem a seguinte relação matemática entre o tempo decorrido e a concentração residual do contaminante:

$$-\ln\left(\frac{[\text{Rod.B}]}{[\text{Rod.B}]_0}\right) = k't \quad (4.3)$$

Portanto, de acordo com a Equação 4.3, o gráfico de $-\ln(C/C_0)$ por t deve mostrar uma reta com coeficiente angular igual à constante de velocidade da reação aparente k' .

A Figura 4.5 mostra o gráfico montado com os dados de degradação, mostrando a alta correlação linear entre os pontos e a reta obtida. A Tabela 4.3 lista os valores de k' obtidos para cada uma das amostras, seguindo a descrição matemática para uma cinética de primeira ordem com relação ao corante, como mostrado anteriormente.

A grande correlação linear é um indicativo de que a degradação deve seguir um único mecanismo pela ação do fotocatalisador, isto é, além da fotólise direta (degradação apenas pela ação da luz)

Como mostrado, a concentração de sítios ativos, sendo constante, está englobada na constante de reação. Para uma mesma espécie, maior deveria ser a constante de reação quanto maior for a concentração de sítios ativos, aqui entendido como diretamente proporcional à área superficial do fotocatalisador. Porém não é isto que ocorre, como pode ser visto no conjunto de dados obtidos.

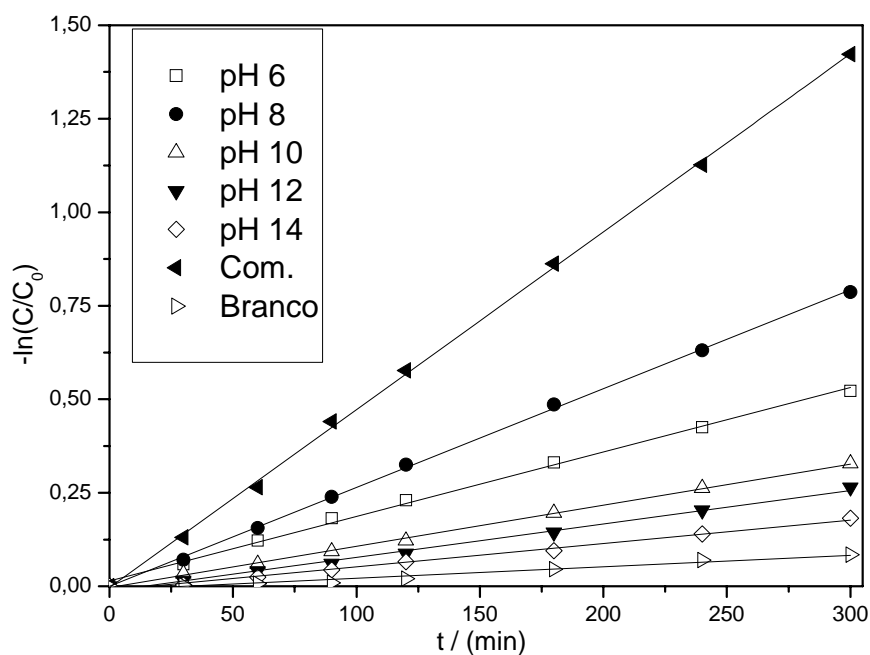


FIGURA 4.5: Gráfico com dados obtidos ao se aplicar equação matemática de cinética de 1° ordem com relação ao contaminante.

A diferença entre as amostras obtidas em pH 6 e 10 pode estar justamente no fato de a primeira possuir uma maior área superficial e, portanto, uma maior quantidade de sítios ativos, uma vez que foi utilizada as mesmas condições nos testes, como a concentração de Rodamina B. Todavia isto não pode explicar diretamente a diferença entre os outros resultados, como a maior efetividade da amostra obtida em pH 8, e o baixo desempenho da amostra obtida em pH 12.

TABELA 4.3: Constantes de velocidade para as fotodegradações com as amostras estudadas.

Amostras	$K' (10^3) / (\text{min}^{-1})$
Branco	0,3
pH 6	1,7
pH 8	2,6
pH 10	1,1
pH 12	0,9
pH 14	0,6
Amostra Comercial	4,8

Como visto pelos dados de tamanho de cristalito mostrados na Tabela 4.1 e pelas imagens de MEV da Figura 4.1, tendo em vista a diferença na efetividade dos materiais estudados, fica suposto para nós que a anisotropia do material pode influenciar na sua atividade fotocatalítica.

A diferença nas atividades fotocatalíticas é devido a dois principais fatores³⁴: Fator “fotoreativo” relacionado à interação do material com a luz, formação e manutenção do par elétron-buraco; Fator “área superficial” relacionado com o fenômeno de formação de radicais na superfície do material e a interação heterogênea entre H_2O , O_2 e contaminantes na superfície do óxido. Ambos os fatores podem, de alguma forma, se relacionar com a anisotropia do

material. O primeiro pelo fato de algumas estruturas propiciarem maiores espaçamentos entre elétrons e buracos fotogerados, e o segundo por conta de a área superficial ser diretamente relacionada à geometria do material.

4.2.4 - Ensaios de Degradação Fotocatalítica Normalizados por Área Superficial de TiO₂

Para verificar de modo mais exato a influência da área superficial na atividade fotocatalítica do material e mensurar seu efeito nos resultados acima, foram feitos ensaios de fotodegradação utilizando-se a mesma área superficial de catalisador, de modo a eliminar efeitos de área reduzida.

Estes ensaios nos permitem verificar se a diferença existente entre os materiais é efeito de quantidade de sítios ativos para fotocatalise (proporcional a área superficial) ou se há outros fatores influenciando na atividade do material. Os resultados obtidos neste ensaio são mostrados na Figura 4.6.

É interessante notar que a fotoatividade da amostra obtida em pH 8 difere desde o início das outras, que mostraram atividades muito próximas nos primeiros minutos de irradiação por luz UV. Como visto no primeiro ensaio de fotodegradação, Figura 4.4 A, mesmo nos minutos iniciais há uma perceptível diferença nas atividades fotocatalíticas dos materiais.

Como já discutido, a amostra obtida em pH 14 demonstra baixa atividade fotocatalítica. Este fato independe da área superficial do material e se relaciona a outros fatores tais como alargamento do *band-gap*, uq eleva à necessidade de radiação de maior energia para promover sua excitação eletrônica.⁵⁵ A amostra obtida em pH 12 também apresentou baixa atividade provavelmente devido a conseqüências decorrentes do ambiente de síntese, porém necessita de maiores estudos para esclarecimento do ocorrido.

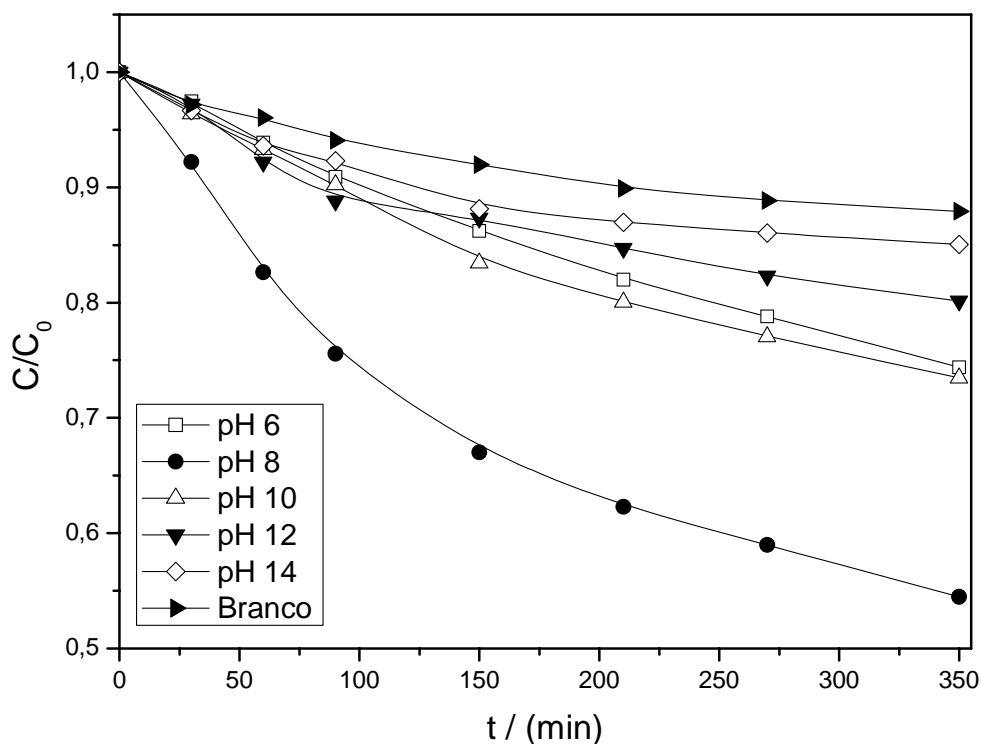


FIGURA 4.6: Curva de degradação fotocatalítica de Rodamina B com a mesma área superficial de fotocatalisador.

Analisando a Figura 4.6 é possível observar que as amostras obtidas em pH 6 e 10 apresentaram praticamente a mesma fotoatividade. Isto nos induz a concluir que a diferença entre estas está unicamente relacionada com a concentração de sítios ativos na superfície do material quando se utiliza a mesma massa de fotocatalisador. A diferença entre as amostras obtidas em pH 6 e 8 é aproximadamente a mesma obtida no ensaio anterior, uma vez que suas áreas superficiais específicas são próximas.

A maior efetividade fotocatalítica do material obtido em pH 8 e a baixa efetividade da obtida em pH 12 não podem ser explicadas até o momento com as ferramentas que utilizamos. Por conta disso foram estudadas as características superficiais e estrutura eletrônica, química e cristalina dos materiais para que se determine a razão pela qual a obtida em pH 8 apresentou maior fotoatividade com relação as demais e o motivo da baixa atividade

fotocatalítica da amostra obtida em pH 12, mesmo esta possuindo área superficial similar às demais.

4.3 - Discussões Comparativas sobre as Diferentes Fotoatividades

Medidas de potencial zeta foram efetuadas com o intuito de se estudar características superficiais dos materiais sintetizados. A Figura 4.7 mostra os resultados obtidos para uma varredura de pH de 12 a 2. A Tabela 4.4 lista os valores do potencial zeta no ponto crítico ($\zeta_{\text{crít}} = 0$ mV) e também o valor do potencial no pH da solução de Rodamina B medido experimentalmente.

O valor de $\zeta_{\text{crít}}$ para as amostras de titânia estão entre 5,05 e 3,52, tendo a amostra comercial o maior valor seguido das amostras obtidas em pH 6, 8, 10 e 12. É importante salientar neste ponto que antes de qualquer análise ou teste as amostras foram lavadas exaustivamente com água destilada até que a água de lavagem apresentasse pH próximo ao da água de origem. Este procedimento evita qualquer efeito de resíduos de ácidos, bases ou contra-íons provenientes do ambiente de síntese.

Como pode ser visto na Tabela 4.4, o valor do pH de síntese está relacionado com $\zeta_{\text{crít}}$. Quanto maior o pH de síntese, menor o valor de pH com potencial de superfície nulo. Não há nenhuma amostra com potencial nulo em pH acima do valor de pH da solução de Rodamina B, portanto durante os estudos de degradação não há qualquer amostra com potencial de superfície positivo em ambiente aquoso.

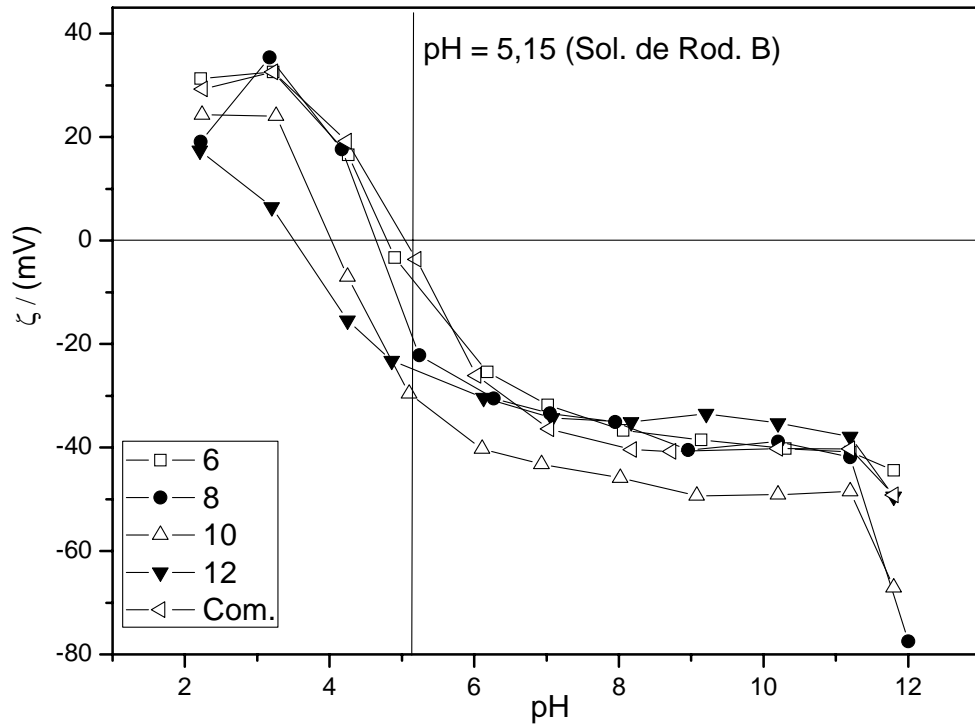


FIGURA 4.7: Potencial Zeta em função do pH para as amostras estudadas. As linhas em $\zeta = 0$ e $\text{pH} = 5,15$ são apenas para melhor visualização.

TABELA 4.4: ζ crítico das amostras estudadas e ζ em $\text{pH} = 5,15$.

Amostra	$\zeta_{\text{crítico}}$ (pH)	ζ em $\text{pH} = 5,15$ (mV)
pH 6	4,8	-7,60
pH 8	4,5	-19,9
pH 10	4,0	-29,7
pH 12	3,5	-25,0
Com.	5,0	-3,60

Os testes fotocatalíticos foram feitos sem algum tipo de agitação no sistema e independente do pH as amostras tiveram uma parcela de material sedimentado no fundo do recipiente utilizado. Num primeiro momento, não foi possível verificar influência do valor de potencial zeta com relação à estabilidade do material em solução. Este tipo de efeito repulsivo e geração de

colóides estáveis se tornam pronunciados a valores de potenciais de superfície maiores que 30 mV em módulo.⁵⁷ Essa é uma importante característica do sistema, uma vez que seria viável imaginar que materiais com maior potencial em módulo estariam mais dispersos e assim poderiam apresentar maior atividade fotocatalítica, caso houvesse compatibilidade entre este potencial de superfície e a carga da molécula a ser degradada. Devido às características da técnica, os valores de potencial zeta no pH da solução de Rodamina B não são importantes para nossos estudos.

De acordo com mecanismos de fotocatalise propostos em estudos fundamentais,^{8,10,54} a formação de radicais hidroxila, entre outras espécies reativas, na superfície do catalisador é uma das principais formas de degradação de compostos orgânicos, que são oxidados quando atacados por estes últimos. A presença destes grupos na superfície deve ser importante na eficiência do material além de gerar uma diferença no valor de pH de seu potencial zeta crítico. Para as amostras sintetizadas neste trabalho, menores valores de $\zeta_{\text{crit.}}$ se relacionam com uma maior hidroxilação da superfície do material, uma vez que as amostras são provenientes de uma mesma metodologia de síntese.

Considerando que maiores hidroxilação de superfície poderiam gerar maior concentração de radicais hidroxilas,⁵⁸ este ponto parece ser válido ao analisarmos a diferença na fotoatividade entre as amostras obtidas em pH 6 e pH 8, esta última mais fotoativa que a primeira, porém as amostras obtidas em maiores valores de pH mostraram uma redução na atividade fotocatalítica, mesmo com uma maior hidroxilação superficial mostrada pelas medidas de potencial zeta. Isto pode ser ocasionado por outros fatores que se tornam mais relevante que a hidroxilação da superfície da partícula, como, por exemplo, a anisotropia do material ou algum efeito gerado pelo crescimento da partícula, porém este ponto ainda necessita de estudos.

Com o objetivo de se estudar a estrutura química do material, foram obtidos os espectros de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy)

das amostras sintetizadas em pH 8, 10 e 14, mais a comercial, utilizada como referência. A escolha destas amostras se justifica pela redução da atividade catalítica, mesmo com o aumento da hidroxilação de superfície, com o aumento do pH de síntese de 8 para 10. Esta técnica nos permitirá inferir se esta redução está relacionada com os sítios catalíticos na superfície do material, ou se relaciona com a mudança na forma geométrica destes. Os espectros da região de XANES são mostrados na Figura 4.8 (A). Na Figura 4.8 (B) é possível observar a região da pré-borda das amostras estudadas em comparação com o composto de referência (TiO_2 comercial).

Em destaque, na Figura 4.8 (B), são mostrados os picos A_1 em aproximadamente 4968,7 eV, A_2 em aproximadamente 4970,6 eV, A_3 em aproximadamente 4971,7 eV e B em aproximadamente 4974,1 eV. As bandas A_3 e B são atribuídas a transições $1s - 3d$ para o Ti num campo octaédrico.⁵⁹ A origem da banda A_1 é menos clara, porém acredita-se estar relacionada com transições ao estado hibridizado do Ti $3d - 4p$.⁵⁹ A banda A_2 é comumente atribuída para espécies de titânio pentacoordenado devido à redução no seu número de coordenação com um grande aumento de área superficial específica.⁶⁰ Como de fato, esta banda somente é claramente observada na amostra obtida em pH 14, evidenciando a estrutura de titanatos de hidrogênio, em acordo com os padrão de DRX da Figura 4.2. Esta diferença estrutural dos titanatos pode ser um dos fatores que levam à baixa fotoatividade

As bandas A_1 , A_3 e B indicam que as amostras de anatase obtidas em pH 8 e pH 10 são estruturalmente idênticas à amostra comercial. Sendo assim, a diferença em suas atividades fotocatalíticas não pode ser atribuída à vizinhança próxima dos átomos de titânio. Estes resultados são indicativos de que o sítio catalítico é o mesmo para todas as amostras de anatase, independente da morfologia pela qual esta se apresenta. Com base nestes resultados, efeitos de diferentes coordenações de Ti na superfície do material podem ser desconsiderados.

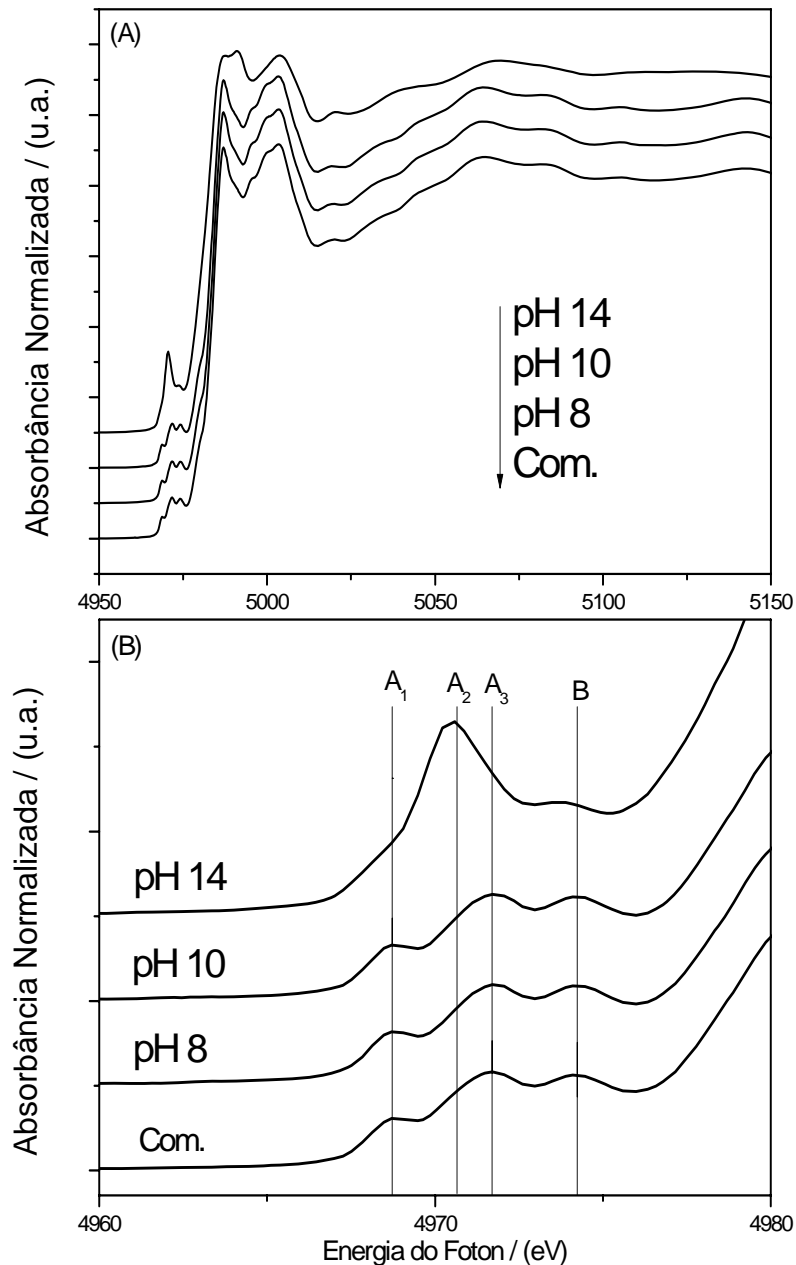


FIGURA 4.8: A) Espectro de XANES normalizados obtidos na borda K do Ti; B) Ampliação da região de pré-borda do espectro do Ti.

Considerando os resultados apresentados até aqui, e como efeitos geradores do fenômeno de fotocatalise são dependentes da estrutura eletrônica das nanopartículas, a diferença nas fotoatividades pode ser proveniente da configuração eletrônica específica do material, como diferentes níveis de doadores/aceptores de elétrons. Para estudar este ponto, foram obtidos os espectros de fotoluminescência das amostras, Figura 4.9 A. Na Figura 4.9 B

estão destacadas as transições observadas. A Tabela 4.5 relaciona as bandas observadas com as transições possíveis na estrutura eletrônica do TiO₂ anatase, de acordo com Daude et al.⁶¹ A notação de níveis de energia é aquela dada por Serpone et al.⁶² Na Tabela, X denota as bordas e Γ o centro da Zona de Brillouin (BZ).⁶² De acordo com estes cálculos teóricos, o *band-gap* do material é a transição indireta do centro para a borda da BZ de maior energia, localizada em aproximadamente 3,19 eV.

Não há grandes diferenças na estrutura eletrônica dos materiais, portanto efeitos eletrônicos como, por exemplo, o efeito de confinamento quântico que poderia levar ao deslocamento para maiores valores de energia do *band-gap* do material devido ao tamanho das partículas, podem ser descartados para as amostras de TiO₂ anatase estudadas. Porém diferentes tamanhos e presença de defeitos podem afetar a dinâmica de relaxação dos portadores de carga.⁶²

Mesmo para a amostra obtida em pH 14 não há grande diferenças eletrônicas estruturais de acordo com os espectros da Figura 4.9, onde é possível identificar todas as transições descritas para o TiO₂ anatase do ponto de vista de seu comportamento semicondutor. Esta similaridade mostra que a atividade fotocatalítica não está relacionada a uma específica transição eletrônica.

O que há de diferente entre as amostras é a intensidade do espectro de fotoluminescência, como visto na Figura 4.9 A. A intensidade destes espectros se relaciona com a formação, taxa e tipo de recombinação das cargas fotogeradas.⁶³ Quanto mais intenso for o espectro de fotoluminescência de uma espécie, maior deve ser sua atividade fotocatalítica.⁶³

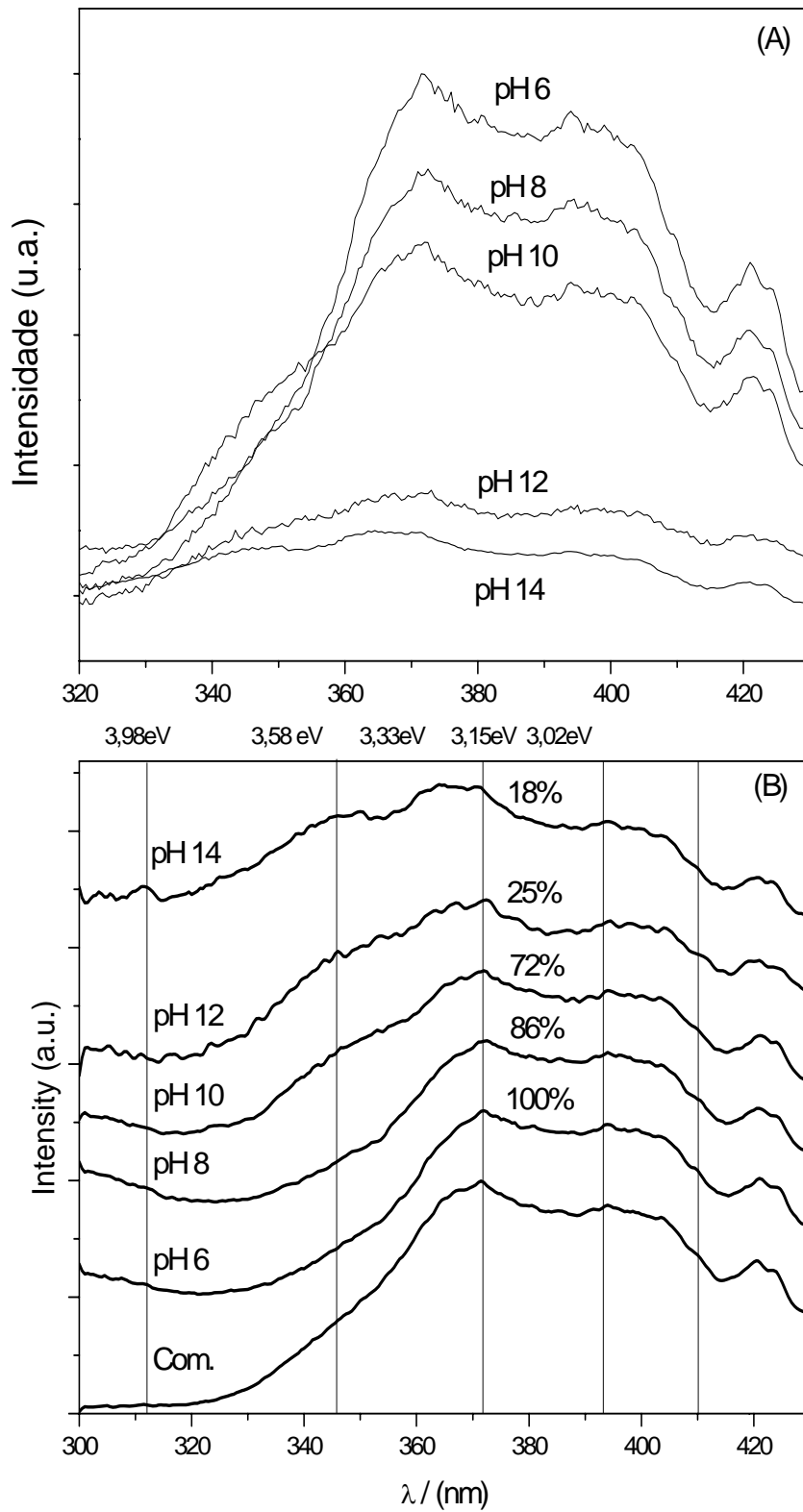


FIGURA 4.9: A) Espectros de fotoluminescência originais para as amostras estudadas; B) Espectros normalizados pelo *band-gap*, mostrando as transições identificadas.

A amostra comercial mostrou espectro de maior intensidade dentre todas as amostras (não mostrado o original aqui). As obtidas em pH 12 e 14 mostraram espectros de baixa intensidade. As demais apresentaram intensidade comparável entre si, com a amostra obtida em pH 6 um pouco mais intensa que a obtida em pH 8, que por sua vez, mostrou intensidade ligeiramente maior que a obtida em pH 10.

TABELA 4.5: Energias de transições eletrônicas diretas e indiretas no semicondutor TiO₂ anatase.⁶²

Transição	Natureza	Experimental (bulk cristalino) (eV)	Experimental (partículas) (eV)
$\Gamma_{5'a} \rightarrow \Gamma_{1b}$	direta	4,05	3,98
$X_{2b} \rightarrow X_{1b}$	direta	3,59	3,58
$X_{1a} \rightarrow X_{1b}$	direta	3,45	3,33
$\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$	indireta	3,19	3,15
$X_{2b} \rightarrow \Gamma_{1b}$	indireta	3,05	3,02

Como dito, a intensidade destes espectros se relaciona com a forma de recombinação das cargas foto geradas. Esta intensidade deve ser inversamente proporcional à existência de centros de recombinação na estrutura do material semicondutor, consequência da presença de defeitos no *bulk*. Estes defeitos são centros onde ocorre o aprisionamento das cargas foto geradas e devido à proximidade destas, há o fenômeno da recombinação. Estes processos de recombinação que ocorrem por conta de defeitos cristalinos são do tipo não-radiativo, portanto, o excesso de energia não é liberado na forma de fótons, e sim de fônons, gerando espectros de baixa intensidade. Considerando que estes processos ocorrem no interior do *bulk*, pode-se supor que eles impossibilitam a ocorrência de reações na superfície do material que poderiam gerar radicais

responsáveis pela degradação do contaminante. Este efeito é frequentemente relacionado a uma medida qualitativa denominada cristalinidade do material.^{14,64,65}

Desta forma, podemos sugerir que a baixa efetividade da amostra obtida em pH 12 se deve à possível grande quantidade de centros de recombinação em sua estrutura provenientes do ambiente de síntese. O mesmo efeito deve estar atuando na amostra obtida em pH 10, pois mesmo com uma superfície mais hidroxilada que a amostra obtida em pH 8, esta se mostrou menos fotoativa.

Com relação à amostra obtida em pH 6, mesmo possuindo um espectro mais intenso que a amostra obtida em pH 8, esta se mostrou menos fotoativa. Isto está relacionado ao fato de a amostra obtida em pH mais elevado possuir uma maior quantidade de grupos hidroxilas superficiais. Até este ponto, o aumento do número de centro de recombinação foi mais que proporcionalmente recompensado pelo efeito do aumento da hidroxilação superficial. Para a amostra obtida em pH 10, com relação à de pH 6, essa compensação não é majoritária, como visto pela degradação normalizada pela área superficial do material. A presença de defeitos na amostra obtida em pH 10 é compensada pela hidroxilação da superfície sem que isso traga alguma vantagem com relação à amostra obtida em pH 6. Por conta disso, estas duas amostras possuem praticamente a mesma atividade fotocatalítica por unidade de área.

A amostra comercial, apesar da aparente menor quantidade de hidroxilas na superfície, possui uma alta atividade fotocatalítica por conta da sua alta cristalinidade, que possibilita uma maior separação das cargas fotogeradas, porém a comparação direta com as amostras sintetizadas não é viável por motivos já discutidos.

De modo a se esclarecer e visualizar estes pontos, foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução

(HRTEM) para as amostras sintetizadas, Figura 4.10. Para as amostras obtidas em pH 6, 8, 10 e 12 podemos identificar claramente a fase TiO_2 anatase. Para a amostra obtida em pH 14 é identificado o parâmetro de rede referente ao titanato de hidrogênio. Ambos os dados corroboram aqueles obtidos por DRX.

As amostras obtidas em pH 6 e 8 são morfologicamente similares, como já visto pelas imagens de MEV da Figura 4.1. A única diferença perceptível entre ambas, considerando todas as análises efetuadas, é a hidroxilação de superfície evidenciada pelas medidas de potencial zeta. As imagens tratadas por FFT mostram a não ocorrência de defeitos nestas estruturas, diferente da amostra obtida em pH 10.

A formação de estruturas alongadas como as obtidas em pH 10 está provavelmente relacionada ao mecanismo de coalescência orientada.³⁹ As imagens de HRTEM possibilitam a visualização mais clara da ocorrência de tal processo. Defeitos gerados por pontos de coalescência são visíveis nesta amostra. A partícula em destaque mostra uma superfície irregular e vários pontos de defeitos cristalinos, evidenciados na figura. Estes pontos atuam como centro de recombinação, o que diminui a atividade fotocatalítica do material por impossibilitar que o buraco gerado pela fotoexcitação participe de reações de oxidação na superfície do catalisador.^{65,66}

Para a amostra obtida em pH 12, é ainda mais evidente a presença destes defeitos, que são gerados por consequência de seu crescimento e fenômenos relacionados ao ambiente de síntese. Isso é visível pelas imagens em campo claro e campo escuro, evidenciando as diferentes orientações cristalográficas com relação ao feixe de elétrons incidentes.

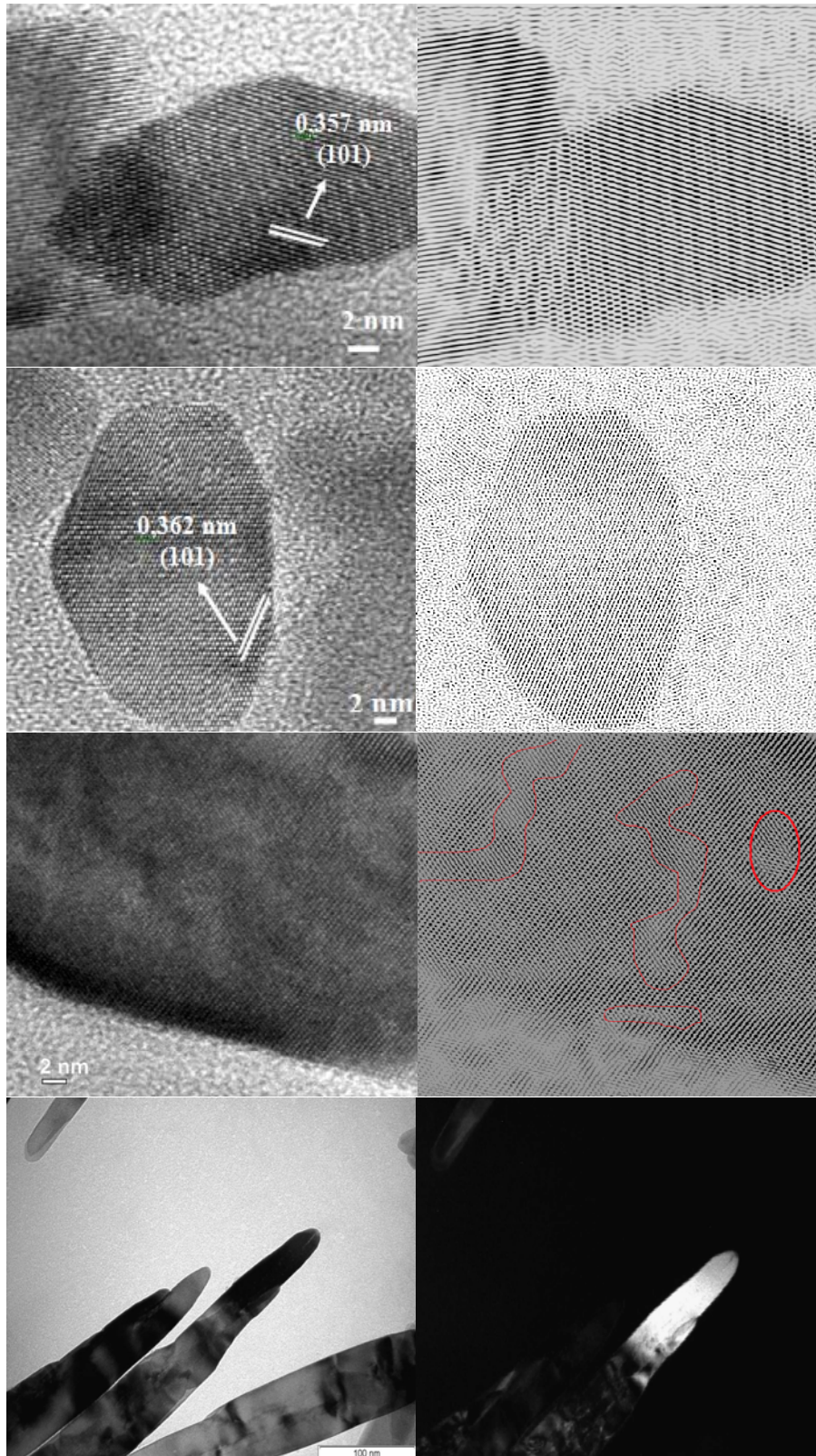


FIGURA 4.10: Imagens de MET; HRTEM para as amostras de anatase sintetizadas. Da superior para inferior: pH 6, pH 8, pH 10, pH 12.

Desta forma, identificamos como responsáveis por variações na atividade fotocatalítica dos materiais dois principais efeitos diretamente relacionados com as condições de síntese aplicada: 1) Hidroxilação de superfície; 2) Presença de defeitos cristalinos.

Com o objetivo de se estudar e ratificar o efeito da hidroxilação da superfície na atividade fotocatalítica do material, foi sintetizada amostra de TiO_2 em $\text{pH} = 4$ ($\zeta_{\text{crit.}} = 5,0$), obtendo-se também unicamente a fase anatase, Figura 4.11 A. Como já mostrado,³⁹ não há grande diferença morfológica entre esta e as obtidas em $\text{pH} 6$ e 8 , desta forma efeitos gerados pelo crescimento ainda não estão atuando. Esta amostra também teve sua estrutura eletrônica caracterizada por espectroscopia de fotoluminescência, Figura 4.11 B, tendo seu espectro mostrado aproximadamente a mesma intensidade que aquele da amostra obtida em $\text{pH} 6$. Testes fotocatalíticos foram efetuados com o intuito de ratificar o que foi proposto com relação à superfície do material e fotocatalise, Figura 4.11 C.

Através da Figura 4.11 C é possível observar que de fato a eficiência fotocatalítica segue o aumento do pH de síntese. Este fato está relacionado, como proposto anteriormente, ao grau de hidroxilação da superfície proveniente do ambiente de síntese, uma vez que a formação de pares elétrons-buracos não deve diferenciar muito das demais.

Este efeito se torna mais evidente por conta dos conjuntos de dados apresentados na tabela a seguir. De acordo com dados de domínio de coerência cristalográfica, considerando partículas esféricas, a amostra sintetizada em $\text{pH} 4$ deverá possuir maior área superficial que as demais, uma vez que seu diâmetro médio de tamanho de cristalito foi menor. Mesmo essa amostra possuindo essas características superiores ou próximas às demais (provável maior área superficial específica e intensidade do espectro de fotoluminescência comparável), esta amostra apresentou menor atividade fotocatalítica, pronunciando o efeito de hidroxilação de superfície.

TABELA 4.6: Dados de diâmetro médio obtidos a partir de dados de DRX.

Amostras	Diâmetro médio (nm)
pH 4	15,2
pH 6	16,8
pH 8	17,5

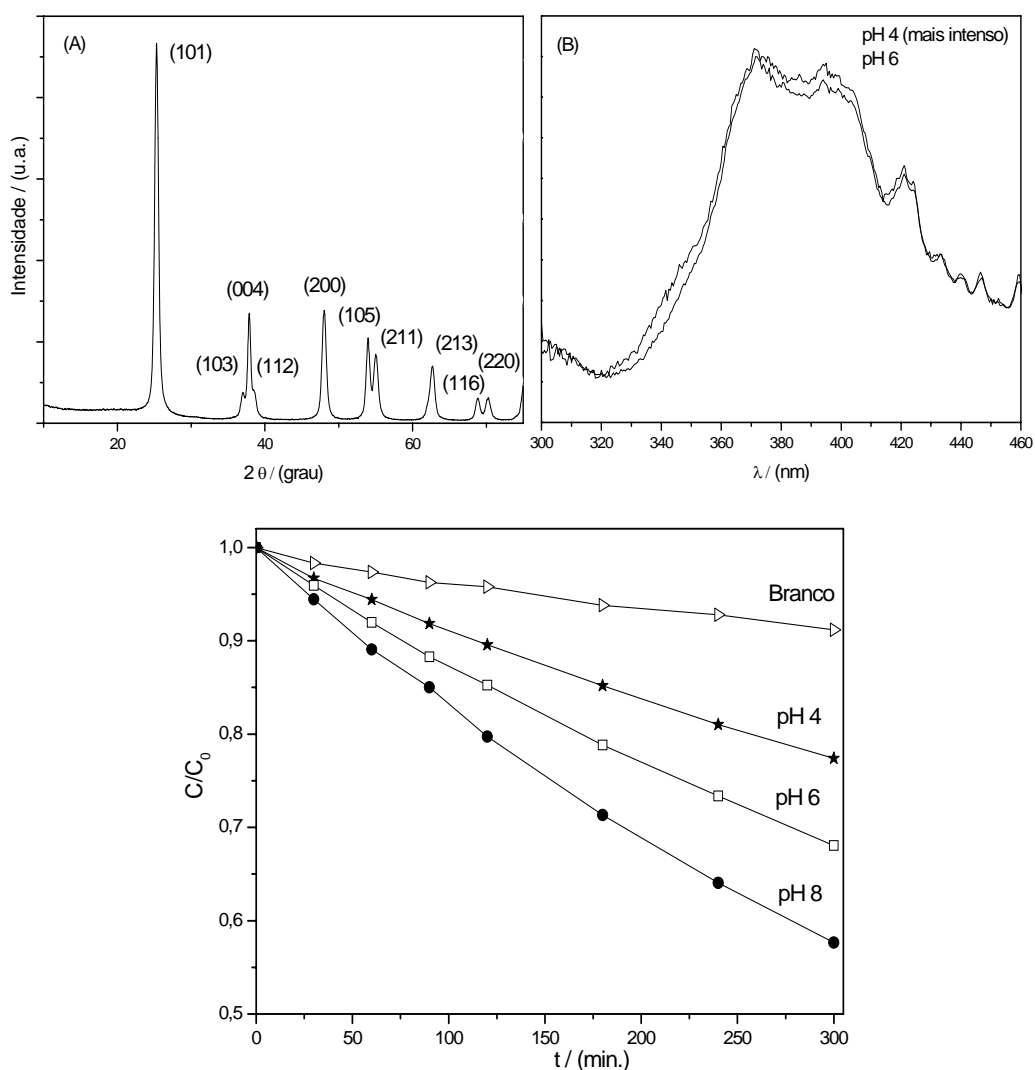


FIGURA 4.11: A) Padrão de DRX para amostra pH 4, mostrando unicamente a fase anatase; B) Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas em pH 4 e pH 6; C) Testes fotocatalíticos normalizado por massa de fotocatalisador.

5 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados e baseados nos objetivos do trabalho, têm-se como conclusões:

- Dentre as amostras de anatase sintetizadas (pH 4, 6, 8, 10, 12), Com morfologias e características diferentes, aquela obtida em pH 8 mostrou maior atividade fotocatalítica, por conta de suas características superficiais e estruturais, como hidroxilação de superfície e maior tempo de vida das cargas fotogeradas.
- A diferença na fotoatividade exibida pelas amostras obtidas em pH 6 e pH 8 deve ser função unicamente da hidroxilação da superfície. Até este ponto efeitos gerados pelo crescimento da partícula não são importantes ao ponto de sobressair a esta hidroxilação.
- Com o crescimento anisotrópico das estruturas e geração de centro de recombinação, mesmo com a superfície possuindo maiores quantidades de grupos hidroxila, não há formação suficiente de pares elétron-buraco que atinjam a superfície para oxidar estes grupos de modo a gerar radicais que promovem a degradação do contaminante, justificando, assim a redução da fotoatividade com o aumento do pH de síntese a partir de 8.
- De posse destes resultados, podemos relacionar o mecanismo de crescimento por coalescência orientada com redução da atividade fotocatalítica. Também se torna visível efeito da anisotropia do material, como percebido entre as amostras obtidas em pH 6 e 10. Mesmo tendo efeitos diferentes influenciando na fotoatividade, estes são quantitativamente próximos, o que nos permite mostrar o efeito de área superficial na atividade fotocatalítica do material, uma vez que a diferença na fotoatividade foi unicamente efeito de área reduzida.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As conclusões deste trabalho remetem à sugestões para trabalhos futuros, de modo a se complementar, expandir ou simplesmente utilizar as idéias aqui contidas. Essas propostas são listadas a seguir:

- Complemento importante é a quantificação da geração de radicais hidroxilas através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).
- Síntese de outras estruturas pela mesma rota, como por exemplo, heteroestruturas contendo TiO_2 e SnO_2 , promoveriam um maior entendimento acerca dos mecanismos de crescimento cristalino em meio hidrotermal e a real influência deste nas propriedades finais do material.
- Desenvolvimento de diferentes rotas sintéticas que possibilitem, através da modificação de um único parâmetro, a obtenção de materiais em uma mesma fase, porém em diferentes morfologias, como aqui apresentado para a síntese hidrotermal por degradação do peroxo complexo.

Estes dados complementariam os resultados expostos neste trabalho e colaborariam para um melhor entendimento do sistema em estudo.

7 - BIBLIOGRAFIA

-
- [1] ALMEIDA, E.; ASSALINI, M. R.; ROSA, M. A. & DURÁN, N. “Tratamentos de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio”. *Química Nova*, **27**(5): 818, 2004.
- [2] LAGALY, G. “Pesticide-clay interactions and formulations”. *Applied Clay Science*, **18**(5): 205, 2001.
- [3] CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F. & DEZOTTI, M. “Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas* sp.”. *Química Nova*, **27**(5): 689, 2004.
- [4] KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. G. A. B. & GRASSI, M. T. “Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores”. *Química Nova*, **26**(1): 133, 2003.
- [5] MORAIS, J. L.; SIRTORI, C. & PERALTA-ZAMORA, P. G. “Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional”. *Química Nova*, **29**(1): 20, 2006.
- [6] *Diário Oficial da União*- Nº 5, 8 de janeiro de 2008.
- [7] CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. & GARCIA-CALVO, E. “Pesticide Chemical Oxidation: state-of-the-art”. *Water Resesearch*, **34**(2): 366, 2000.
- [8] HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W. & BAHNEMANN, D.W. “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”. *Chemical Reviews*, **95**: 69, 1995.
- [9] GREGG, B. A. “The photoconversion mechanism of excitonic solar cells”. *MRS Bulletin*, **30**: 20, 2005.
- [10] MILLS, A.; DAVIES, R. H. & WORSLEY, D. “Water Purification by Semiconductor Photocatalysis”. *Chemical Society Reviews*, **22**: 417, 1993.
- [11] GRATZEL, M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989.
- [12] MOURÃO, H. A. de J. L. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e sua Aplicação na Despoluição de Águas*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 92 p.

-
- [13] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. M. "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chemical Reviews*, **93**: 671, 1993.
- [14] YEUNG, K. L.; YAU, S. T. ; MAIRA, A. J. ; CORONADO, J.M. ;SORIA, J. & YUE, P. L. "The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂". *Journal of Catalysis*, **219**: 107, 2003.
- [15] ZHAO, J.; WU, T.; WU, K.; OIKAWA, K.; HIDAKA, H. & SERPONE, N. "Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye Rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles". *Environmental Science Technology*, **32**: 2394, 1998.
- [16] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. & YATES, J. T. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results". *Chemical Reviews*, **95**: 735, 1995.
- [17] TEOH, W. Y.; DENNY, F.; AMAL, R.; FRIEDMANN, D.; MADLER, L. & FRATSINIS, S. E. "Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a comparison of flame-made TiO₂ catalysts". *Topics in Catalysis*, **44**: 489, 2007.
- [18] Ficha cristalográfica JCPDS – PDF#21-1272
- [19] CARP. O.; HUISMAN, C. L. & RELLER, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry*, **32**: 33, 2004.
- [20] KHAN, S. U. M.; AL-SHAHRY, M. & INGLER Jr., W. B. "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂". *Science*, **297**: 2243, 2002.
- [21] IRIE, H.; WATANABE, Y. & HASHIMOTO, K.; "Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst". *Chemistry Letters*, **32**: 772, 2003.
- [22] ZHONG, J.; CHEN, F. & ZHANG, J. L. "Carbon-deposited TiO₂: Synthesis, characterization and visible photocatalytic performance". *Journal of Physical Chemistry C*, **114**: 933, 2010.
- [23] BURDA, C.; LOU, Y.; CHEN, X.; SAMIA, A. C. S.; STOUT, J. & GOLE, J. L.; "Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles". *Nano Letters*, **3**(8): 1049, 2003.

-
- [24] TAFEN, D. N.; WANG, J.; WU, N. & LEWIS J. P. "Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO₂ nanobelts". *Applied Physics Letters*, **94**: 093191, 2009.
- [25] UMEBAYASHI, T.; YAMAKI, T.; TANAKA, S. & ASAI, K.; "Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂". *Chemistry Letters*, **32**: 330, 2003.
- [26] OHNO, T.; AKIYOSHI, M.; UMEBAYASHI, T.; ASAI, K.; MITSUI, T. & Matsumura, M. "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light" *Applied Catalysis A-General*, **265**(1): 115, 2004.
- [27] ANPO, M. & TAKEUCHI, M. "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation". *Journal of Catalysis*, **216**: 505, 2003.
- [28] WANG, H. W.; LIN, H. C.; KUO, C. H.; CHENG, Y. L. & YEH, Y. C. "Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**: 633, 2008.
- [29] LIN, J.; YU, J. C.; LO, D. & LAM, S. K. "Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions". *Journal of Catalysis*, **183**: 368, 1999.
- [30] MOURÃO, H. A. J. L. ; MENDONÇA, V. R., MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". *Química Nova*, **32**(8), 2181, 2009.
- [31] SAYILKAN, F.; ERDEMOGLU, S.; ASILTURK M.; AKARSU, M.; SENER, S.; SAYILKAN H.; ERDEMOGLU, M. & ARPAÇ, E. "Photocatalytic performance of pure anatase nanocrystallite TiO₂ synthesized under low temperature hydrothermal conditions". *Materials Research Bulletin*, **41**: 2276, 2006.
- [32] HAN, S.; CHOI, S-H.; KIM, S-S.; Cho, M.; JANG, B.; KIM, D-Y; YOON, J. & HYEON, T. "Low-temperature synthesis of highly crystalline TiO₂ nanocrystals and their application to photocatalysis". *Small*, **1**: 812, 2005.
- [33] BAIJU, K. V.; SHUKLA, S.; SANDHYA, K. S.; JAMES, J. & WARRIER, K. G. K. "Photocatalytic activity of sol-gel-derived nanocrystalline titania".

Journal of Physical Chemistry C, **11**: 7612, 2007.

[34] KOLEN'KO, Y. V.; CHURAGULOV, B. R.; KUNST, M.; MAZEROLLES, L. & COLBEAU-JUSTIN, C. "Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method". *Applied Catalysis B-Environmental*, **54**: 51, 2004.

[35] THONGSUWAN, W.; KUMPIKA, T. & SINGJAI, P. "Photocatalytic property of colloidal TiO₂ nanoparticles prepared by sparking process". *Current Applied Physics*, **8**: 563, 2008.

[36] RACHEL, A.; SARAKHA, M.; SUBRAHMANYAM, M. & BOULE, P. "Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids". *Applied Catalysis B-Environmental*, **37**: 293, 2002.

[37] KONTOS, A. I.; ARABATZIS, I. M.; TSOUKLERIS, D. S.; KONTOS, A. G.; BERNARD, M. C.; PETRAKIS, D. E. & FALARAS, P. "Efficient photocatalytic by hydrothermal treatment of TiO₂". *Catalysis Today*, **101**: 275, 2005.

[38] LIU, Y-J.; AIZAWA, M.; WANG, Z-M.; HATORI, H.; UEKAWA, N. & KANO, H. "Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxo titanate approach from different precursors". *Journal of Colloid and Interface Science*, **322**: 497, 2008.

[39] RIBEIRO, C.; BARRADO, C. M.; CAMARGO, E.R.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: The role of the pH value". *Chemistry-A European Journal*, **15**: 2217, 2009.

[40] Willians, D. B. & Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy*. New York, Plenum Press, 1996.

[41] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

[42] SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39**(259): 11, 1993.

[43] DAVID R. LIDE, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84^o edição, CRC, 2003-2004;

-
- [44] CEZAR, J. C.; VICENTIN, F. C. & TOLENTINO, H. C. N. “Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos”. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**: 363, 2000.
- [45] SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London, Butterworths, 1966.
- [46] PANKOVE, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, 1971.
- [47] MA, Y. & YAO, J-N. “Comparison of photodegradative rate of Rhodamine B assisted by two kinds of TiO₂ films”. *Chemosphere*, **38**: 2407, 1999.
- [48] WU, D.; LIU, J.; ZHAO X.; LI, A.; CHEN, Y. & MING, N. “ Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts”. *Chemistry of Materials*, **18**: 547, 2005.
- [49] ZHANG, S.; PENG, L. M.; CHEN, Q.; DU, G. H.; DAWSON, G. & ZHOU, W. Z. “Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇ Nanotubes”. *Physical Review Letters*, **91**: 256103, 2003.
- [50] GAO, T.; FJELLVAG, H. & NORBY, P. “Crystal structure of titanate nanotubos: A Raman scattering study”. *Inorganic Chemistry*, **48**: 1423, 2009.
- [51] RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPA, D. B.; MASTERALO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E. & LEITE, E. “Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutilo TiO₂ phase”. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 5871, 2007.
- [52] KASUGA T.; HIRAMATSU M.; HOSON A.; SEKINO T. & NIIHARA K. “Formation of titanium oxide nanotube”. *Langmuir*, **14**: 3160, 1998.
- [53] SKOOG, D. A. *Analytical Chemistry: An Introduction*. Saunders, 2000.
- [54] GAYA, U. I. & ABDULLAH, A. H. “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**: 1, 2008.
- [55] MAO, Y. & WONG, S. S. “Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures”. *Journal of American Chemical Society*, **128**: 8217, 2006.

[56] HODOS, M.; HORVÁTH, E.; HASPEL, H.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z. & KIRICSI, I. “Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubos by CdS nanoparticles”. *Chemical Physics Letters*, **399**: 512, 2004.

[57] Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3^o ed. CRC, 1997

[58] VORONTSOV, A. V.; ALTYNNIKOV, A. A.; SAVINOV, E. N. & KURKIN, E. N. “Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **144**: 193, 2001.

[59] HANLEY, T.L.; LUCA, V.; PICKERING, I. & HOWE, R.F. “Structure of titania sol-gel films: A study by X-ray absorption”. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**: 1153, 2002.

[60] CHEN, L. X.; RAJH, T.; WANG, Z. & THURNAUER, M. C. “XAFS studies of surface structures of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic reduction of metal ions”. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**: 10688, 1997.

[61] DAUDE, N.; GOUT, C. & JOUANIN, C. “Electronic band structure of titanium dioxide”. *Physical Review B*, **15**: 3229, 1977.

[62] SERPONE, N.; LAWLESS, D. & KHAIRUTDINOV, R. “Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?”. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**: 16646, 1995.

[63] LIU, B. S.; WANG, X. L.; CAI, G. F. WEN, L. P.; SONG, Y.B. & ZHAO, X. J. “Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies”. *Journal of Hazardous Materials*, **169**: 1112, 2009.

[64] TOYODA, M.; NANBU, Y.; NAKAZAWA, Y.; HIRANO, M. & INAGAKI, M. “Effect of crystallinity of anatase on photoactivity for methyleneblue decomposition in water”. *Applied Catalysis B – Environmental*, **49**: 227, 2004.

[65] DODD, A.; MCKINLEY, A.; TSUZUKI, T. & SAUNDERS, M. “A comparative evaluation of the photocatalytic and optical properties of nanoparticulate ZnO synthesized by mechanochemical processing”. *Journal of Nanoparticle Research*, **10**: 243, 2008.

[66] JUNG, K. Y.; PARK, S. B. & ANPO, M. “Photoluminescence and photoactivity of titania particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **170**: 247, 2005.