

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Programa de Pós-Graduação em Química

**ALINE MAXILINE PEREIRA OLIVEIRA**

**Preparação de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> por meio  
de tratamento hidrotérmico e aplicação no  
processo de fotocatalise heterogênea**

**Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890**

**O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

**11/07/2013**

ALINE MAXILINE PEREIRA OLIVEIRA

**Preparação de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> por meio  
de tratamento hidrotérmico e aplicação no  
processo de fotocatalise heterogênea**

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de Mestra em  
Ciências (Química)*

*Orientador (a): Prof Doutor Renato Sanches Freire*

São Paulo

2013

## Dedicatórias

A toda a minha família,  
por todos os ensinamentos, o apoio e a paciência,  
principalmente em memória de meu querido pai  
Orlando José de Oliveira, por todo incentivo, confiança  
e por ter sempre acreditado em mim.

Muito Obrigada!

## **Agradecimentos:**

À Deus por sempre se fazer presente na minha vida.

Ao meu orientador, Professor Doutor Renato Sanches Freire, por todo apoio, incentivo e confiança, por ter se disponibilizado a me orientar, e por todo o aprendizado, e também por todo carinho e apreço que devota a seus orientandos.

Ao amigo Doutor Thiago Lewis Reis Hower, pelas discussões enriquecedoras, pelo apoio, carinho e amizade e por todo conhecimento transmitido.

Aos amigos e colegas do Grupo de Química Verde e Ambiental (GPQVA) pela convivência e pela amizade, principalmente à Luciana, Larissa, Andressa, Raquel, Lígia, Beatriz, Geórgia.

Ao Professor Doutor José Fernando Queiruga Rey, da UFABC (Universidade Federal do ABC) e a seu orientando Cícero Inácio, pelo apoio e auxílio instrumental.

Aos amigos e colegas de trabalho dos laboratórios didáticos de Química da UFABC por toda a compreensão.

A toda minha família pelo amor, confiança e carinho que me devotaram.

Ao meu marido Fagner Campos Rocha pelo carinho, companheirismo e paciência. A minha filha Alice, por ter vindo de surpresa e mudado meu mundo e minhas percepções.

“Um cientista deve, acima de tudo ser como uma criança. Se ele vê algo, deve dizer o que está vendo, independente daquilo ser o que ele imaginava ver ou não. Ver primeiro, testar depois. Mas sempre ver primeiro. Senão você só vai ver o que espera ver”

Douglas Adams

## Resumo

(Oliveira, A.M.P) **Preparação de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> por meio de tratamento hidrotérmico e aplicação no processo de fotocatalise heterogênea. 2013.** Número de páginas do trabalho (68p). Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciências Químicas. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Entre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea tem se destacado na degradação de poluentes recalcitrantes aos tratamentos convencionais. Neste processo, a geração de espécies radicalares ocorre a partir de uma fotoreação catalisada por materiais semicondutores, sendo o dióxido de titânio um dos mais utilizados, principalmente, devido a sua estabilidade química e baixo custo. A estrutura do TiO<sub>2</sub> possui grande influência no processo fotocatalítico. Neste trabalho buscou-se preparar, a partir do TiO<sub>2</sub> comercial e do TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método sol gel, diferentes nanoestruturas do dióxido de titânio e avaliar o desempenho fotocatalítico destes materiais na degradação de fenol.

Utilizando o tratamento hidrotérmico em meio fortemente alcalino, foi possível obter materiais nanoestruturados com maior área superficial, de até 308 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O tratamento foi aplicado em três diferentes precursores, com diferentes morfologias iniciais. Avaliou-se o efeito de diferentes temperaturas (120 e 200 °C) e tempos de tratamento (12, 24 e 48 horas), a fim de avaliar a influência das condições de tratamento e da morfologia inicial nos materiais obtidos.

As amostras obtidas foram empregadas como catalisadores na degradação do poluente fenol por fotocatalise heterogênea. Em dois dos precursores estudados foram obtidas estruturas nanotubulares quando empregou-se condições mais brandas de tratamento. Em temperaturas mais severas, observou-se a formação de nanobastões. As amostras nanotubulares derivadas do TiO<sub>2</sub> comercial anatásio, quando aplicadas na degradação do fenol, permitiram porcentagens de degradação superiores ao do precursor. Quando calcinadas, as amostras apresentaram resultados ainda melhores. O material tratado por 48 horas à 120 °C possibilitou uma degradação de cerca de 100% do poluente, após 3 horas de irradiação. Utilizando três precursores com morfologias iniciais distintos foram observados resultados diferentes quanto a formação de nanoestruturas e atividade fotocatalítica, sendo o material obtido utilizando o TiO<sub>2</sub> comercial anatásio, o que apresentou melhores resultados na degradação do fenol.

**Palavras Chaves:** nanotubos, tratamento hidrotérmico, fotocatalise heterogênea, TiO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

(Oliveira, A.M.P) Nanostructured TiO<sub>2</sub> preparation by hydrothermal treatment and its application in heterogeneous photocatalysis process. 2013. (68p). Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Among the advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis has attracted great attention due the degradation of pollutants recalcitrant to conventional treatments. In this process, the generation of radical species takes place from a photoreaction catalyzed by semiconductor materials. Titanium dioxide is the most used catalyst mainly because of its chemical stability and low cost. The TiO<sub>2</sub> structure has great influence on the photocatalytic process. In this study, different nanostructures of titanium dioxide were prepared from commercial TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> synthesized by sol gel method. The performance of these materials was evaluated the on the photocatalytic degradation of phenol.

Using the hydrothermal treatment in strongly alkaline media, it was possible to obtain nanostructured materials with higher surface area, up to 308 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The treatment was employed in three different precursors with different initial morphology. It was evaluated the effect of different temperatures (120 and 200 °C) and treatment times (12, 24 and 48 hours) to assess the influence of processing conditions and of the initial morphology.

The different materials were employed as catalysts in the phenol degradation by heterogeneous photocatalysis. In two precursors studied, nanotubular structures were obtained when it was used milder conditions of treatment. In more severe temperatures, it was observed nanorods formation. Nanotubular samples were obtained from commercial TiO<sub>2</sub> anatase. When applied to the degradation of phenol, this material allowed degradation percentages higher than the precursor. When calcined, these samples showed even better results. The material treated for 48 hours at 120 °C allowed a phenol degradation of almost 100% after 3 hours of irradiation. Using three precursors with different initial morphologies it was observed different results regarding the formation of nanostructures and photocatalytic activity. The material obtained from the commercial anatase TiO<sub>2</sub> it was the sample which presented the best result in the degradation of phenol.

**Keywords:** nanotubes, hydrothermal treatment, heterogeneous photocatalysis, TiO<sub>2</sub>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Esquema representativo do processo fotocatalítico	6
<b>Figura 2:</b> Células unitárias do TiO <sub>2</sub> , A: rutila e B: anatásio	9
<b>Figura 3:</b> Adaptação do diagrama esquemático do mecanismo proposto por Bavykin et al	15
<b>Figura 4:</b> Adaptação da representação esquemática do mecanismo proposto por Kukovecz	16
<b>Figura 5:</b> Adaptação da representação esquemática do mecanismo proposto por Lu et al	17
<b>Figura 6:</b> Difratoograma da amostra 1: TiO <sub>2</sub> comercial	24
<b>Figura 7:</b> Difratoogramas de raios x das amostras de TiO <sub>2</sub> antes e depois do tratamento hidrotérmico	26
<b>Figura 8:</b> Difratoograma de raios x da amostra 2 antes tratamento hidrotérmico	28
<b>Figura 9:</b> Difratoogramas de raios x das amostras antes e após o tratamento hidrotérmico em diferentes condições	29
<b>Figura 10:</b> Difratoograma de raios x da amostra 3 sem tratamento	31
<b>Figura 11</b> Difratoogramas de raios x das amostras antes do tratamento hidrotérmico, sem calcinar, e das amostras após o tratamento hidrotérmico nas diversas condições aplicadas, após calcinação à 400 °C.	33
<b>Figura 12:</b> Microscopias das amostras de TiO <sub>2</sub> comercial anatásio, A: antes do tratamento hidrotérmico e B: após o tratamento hidrotérmico por 12 horas à 120°C	35
<b>Figura 13:</b> Microscopias das amostras de TiO <sub>2</sub> comercial depois do tratamento hidrotérmico: A: tratamento por 24 horas à 120°C, B: tratamento por 48 horas à 120°C e C: tratamento por 24 horas à 200°C.	36
<b>Figura 14:</b> Imagem de microscopia Eletrônica de Transmissão de amostra de TiO <sub>2</sub> comercial depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 120°C com diferentes ampliações.	37
<b>Figura 15:</b> Micrografias da Amostra de TiO <sub>2</sub> sem tratamento com aumento de 5000X(A) e de 20.000X B	40
<b>Figura 16:</b> Micrografias das amostras de TiO <sub>2</sub> sintetizado pelo método sol gel, após tratamento hidrotérmico em temperatura de 120°C por 12 horas (A), 24 horas (B) e 48 horas (C)	41
<b>Figura 17:</b> Micrografias das amostras de TiO <sub>2</sub> comercial P25, antes do tratamento hidrotérmico (A) e depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 120 °C	43

<b>Figura 18:</b> Micrografias da amostra 3 , depois do tratamento hidrotérmico por 48 horas à 120°C (A) e depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 200°C	44
<b>Figura 19:</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o TiO <sub>2</sub> sem tratamento e após tratamento em 120°C por 12, 24 e 48 horas e em 200°C por 24 horas.	47
<b>Figura 20:</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 2 antes e depois do tratamento hidrotérmico	50
<b>Figura 21:</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra 3 antes e depois do tratamento hidrotérmico.	52
<b>Figura 22:</b> Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L <sup>-1</sup> , com 1 mg ml <sup>-1</sup> dos catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas	54
<b>Figura 23:</b> Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L <sup>-1</sup> , com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico, nas condições supracitadas, após calcinação em temperatura de 400°C.	56
<b>Figura 24:</b> Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L <sup>-1</sup> , com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas	58
<b>Figura 25:</b> : Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L <sup>-1</sup> , com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas após calcinação em temperatura de 400°C	59

## Lista de Tabelas

- Tabela 1:** Variação da área superficial e do raio e volume de poro em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico da amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial 39
- Tabela 2:** Variação da área superficial em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico para amostra de  $\text{TiO}_2$ , sintetizada pelo método sol-gel 42
- Tabela 3:** Variação da área superficial, do volume e do tamanho do poro em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico para amostra 3. 45

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>18</b>
<b>3 Parte experimental</b> .....	<b>19</b>
3.1 Materiais e Métodos .....	19
3.1.2 Síntese do TiO <sub>2</sub> pelo método sol gel .....	19
3.1.3 Método hidrotérmico alcalino .....	20
3.1.4 Calcinação dos catalisadores.....	21
3.1.5 Experimentos de degradação.....	21
3.2 Métodos de Caracterização dos Catalisadores .....	22
3.2.1 Determinação da área superficial .....	22
3.2.2 Determinação do volume e raio dos poros:.....	22
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	23
3.2.5 Difração de raios X .....	23
<b>4 Resultados e Discussões</b> .....	<b>24</b>
4.1 Difração de raios X .....	24
4.1.1 Amostra 1: TiO <sub>2</sub> comercial.....	24
4.1.2 Amostra 2: TiO <sub>2</sub> Sol Gel .....	28
4.1.3 Amostra 3: TiO <sub>2</sub> Comercial P25 .....	31
4.2 Estudo da Morfologia:.....	35
4.2.2 Amostra 1: TiO <sub>2</sub> Comercial Anatásio .....	35
4.2.3 Amostra 2: TiO <sub>2</sub> sintetizado pelo método Sol Gel.....	40
4.2.4 Amostra 3: TiO <sub>2</sub> Comercial P25 .....	43
4.3 Isotermas de Adsorção - Dessorção.....	45
4.3.1 Amostra 1: TiO <sub>2</sub> Comercial .....	45
4.3.2 Amostra 2: TiO <sub>2</sub> Sol-gel.....	49

4.3.3 Amostra 3: TiO <sub>2</sub> comercial P25 (Evonik).....	51
4.4 Fotodegradação do poluente fenol.....	54
4.4.1 Amostra 1:TiO <sub>2</sub> comercial anatásio.....	54
4.4.2 Amostra 2: TiO <sub>2</sub> Sol Gel .....	56
4.4.2 Amostra 3: TiO <sub>2</sub> comercial P25.....	57
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>61</b>
<b>6.Bibliografia:.....</b>	<b>64</b>
<b>7. Súmula Curricular.....</b>	<b>67</b>

## 1. Introdução

Há muito se tem testemunhado a enorme degradação ambiental provocada pelo desenvolvimento desenfreado da espécie humana. A exaustão dos recursos naturais, desmatamento, lixo e poluição são apenas algumas consequências de décadas de negligência ambiental por parte da sociedade.

Em meados do século 18, com a invenção da máquina a vapor, o mundo entrou em um ritmo frenético de crescimento, com a industrialização em massa, mão de obra barata e com o desenvolvimento da economia, estabeleceu-se uma nova ordem mundial. Esta industrialização em massa privilegiou quaisquer métodos que diminuíssem o custo de produção e aumentassem o lucro sem atentar para os impactos ambientais e sociais causados, ao mesmo tempo em que a busca por novas matérias primas e fontes de energia não pouparam os recursos naturais do planeta.

O crescimento econômico e industrial acelerado conduziu a uma desenfreada utilização dos recursos ambientais do planeta, gerando uma degradação ambiental sem precedentes, que vem atingindo níveis inimagináveis com o processo de globalização econômica, ocasionando a geração de quantidades crescentes de resíduos de maior ou menor grau de risco para os seres vivos.<sup>1</sup>

Grande parte destes poluentes provém de processos industriais, que geram grandes quantidades de resíduos e efluentes, que impactam consideravelmente o meio ambiente.<sup>2</sup>

Os efluentes de grande parte das plantas industriais contém elevada concentração de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos, substâncias recalcitrantes, que são conhecidas por sua toxicidade, mutagenicidade e persistência<sup>3-5</sup>

O fenol é um sólido branco e cristalino no seu estado puro, solúvel em água e em solventes orgânicos, é sintetizado em escala industrial por extração do alcatrão da hulha, hidrólise do clorobenzeno (processo da Dow), e a partir do isopropilbenzeno (cumeno). É possível preparar compostos fenólicos simples, a partir da fusão de ácidos sulfônicos com o NaOH. O fenol é considerado um poluente primário, nocivo aos organismos vivos mesmo em baixas concentrações, podendo ser absorvido pela pele.<sup>6,7</sup>

Os compostos fenólicos exibem uma variedade de atividades biológicas diferentes. Sendo possível encontrar mais de 100 compostos com vários tipos de toxicidade, incluindo estrogenicidade. Em contraste, outros fenóis funcionam como aceptores de radicais como o alfa tocoferol (vitamina E), o antioxidante butil hidroxitolueno (BHT) e alguns compostos encontrados em alimentos e chás.<sup>8</sup>

Muitos compostos fenólicos são tóxicos devido a sua hidrofobicidade. Compostos hidrofóbicos, em quantidades suficientes podem exibir toxicidade não específica perturbando a bicamada lipídica das membranas celulares. Tendo sido encontrado na literatura compostos fenólicos com elevada toxicidade, devido aos substituintes doadores de elétrons, ligados no anel aromático. A localização dos substituintes também afeta a toxicidade destes

compostos, um átomo de cloro na posição orto em uma molécula de fenol diminui a toxicidade, enquanto que na posição meta a ação tóxica do composto aumenta.<sup>7,8</sup>

A variedade, toxicidade e persistência destes compostos podem impactar diretamente no equilíbrio dos ecossistemas, podendo contaminar a água potável, o solo e os aquíferos.<sup>9</sup>

O fenol possui várias aplicações, é utilizado como precursor na produção de resinas, plásticos, medicamentos, herbicidas e desinfetantes. Sendo também utilizado na produção de caprolactama (o qual é empregado na produção do nylon 6 e outras fibras sintéticas) e do bisfenol. Sua ocorrência na natureza deriva também da produção e do uso de numerosos pesticidas, como ácido 2,4 diclorofenoxiacético ou ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético.<sup>7,10</sup>

Os compostos fenólicos estão, portanto, presentes no efluente de uma variedade de indústrias químicas, podendo ocasionar a contaminação dos recursos hídricos. Os processos de tratamento de efluentes industriais comumente empregados, não são eficientes para a depuração destes compostos.<sup>4,6,11</sup>

De maneira geral os processos físicos permitem uma depuração dos efluentes, porém estes processos não promovem uma efetiva degradação das substâncias, apenas uma transferência de fase.<sup>4,11</sup>

O tratamento biológico também é comumente empregado para a degradação de poluentes industriais, entretanto a elevada toxicidade dos

compostos fenólicos é um empecilho para a utilização deste método em efluentes contendo com elevadas concentrações de fenóis, pois tais compostos são recalcitrantes à biodegradação e tóxicos aos microorganismos.<sup>4</sup>

Conseqüentemente muitos esforços vêm sendo realizados visando o desenvolvimento de métodos mais eficazes de tratamento e remediação ambiental.

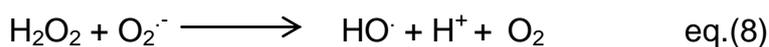
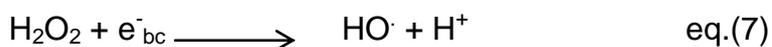
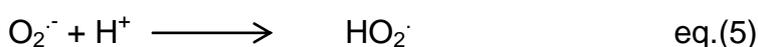
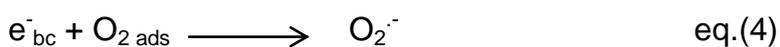
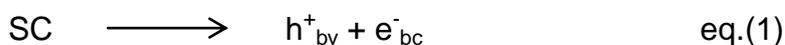
Dentre estes métodos tem-se destacado os processos oxidativos avançados (POA), cujo princípio se baseia na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agentes fortemente oxidantes, capazes de reagir com uma grande variedade de poluentes orgânicos, promovendo sua mineralização a compostos como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e ácidos inorgânicos. Os POA são capazes de promover a completa degradação de muitos poluentes ou a sua transformação em espécies menos poluentes, e não somente a transferência dos poluentes de uma fase para outra como em alguns tratamentos convencionais.<sup>12,13</sup>

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea, tem se sobressaído, como uma das alternativas promissoras, no tratamento de efluentes industriais, gerando excelentes resultados na depuração de um grande número de contaminantes. É alvo de inúmeras pesquisas com mais de duas mil publicações recentes sobre o tema só no início do século XXI.<sup>12,14,15</sup>

A fotocatalise é definida pela IUPAC, como uma variação na velocidade de uma reação química ou em sua iniciação, sobre a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância

(fotocatalisador) que absorve a luz, e está envolvido na transformação química dos reagentes.<sup>16</sup>

O mecanismo consiste na irradiação de uma espécie semicondutora, geralmente um semicondutor inorgânico. Este semicondutor absorve um fóton de energia que deve ser igual ou maior do que a sua energia de “band gap”, região entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Esta absorção provoca uma transição eletrônica, que acarretará na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, e na geração de lacunas na BV ( $h^+$ ). O par  $e^-_{bc}/h^+_{bv}$ , formado reage por meio de reações de oxidação e redução com as moléculas de água, oxigênio ou de poluentes adsorvidas na superfície das partículas, podendo reagir com estes sítios oxidantes e redutores. (eq 1-8)<sup>13,14,17</sup>



Os radicais gerados no processo de fotocatalise heterogênea são os principais responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos poluentes, as espécies oxigenadas como o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), os íons superóxidos ( $\text{O}_2^-$ ) e os peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tem sido relatados como espécies fundamentais na promoção das reações envolvidas no processo fotocatalítico.<sup>12,18</sup>

A produção destes radicais ocorre na superfície do catalisador (Figura 1). Na ausência de espéciesceptoras de elétrons podem ocorrer reações de recombinação entre as cargas produzidas, provocando a inativação de sítios de reação, diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico (eq 7).<sup>13,17,19</sup>

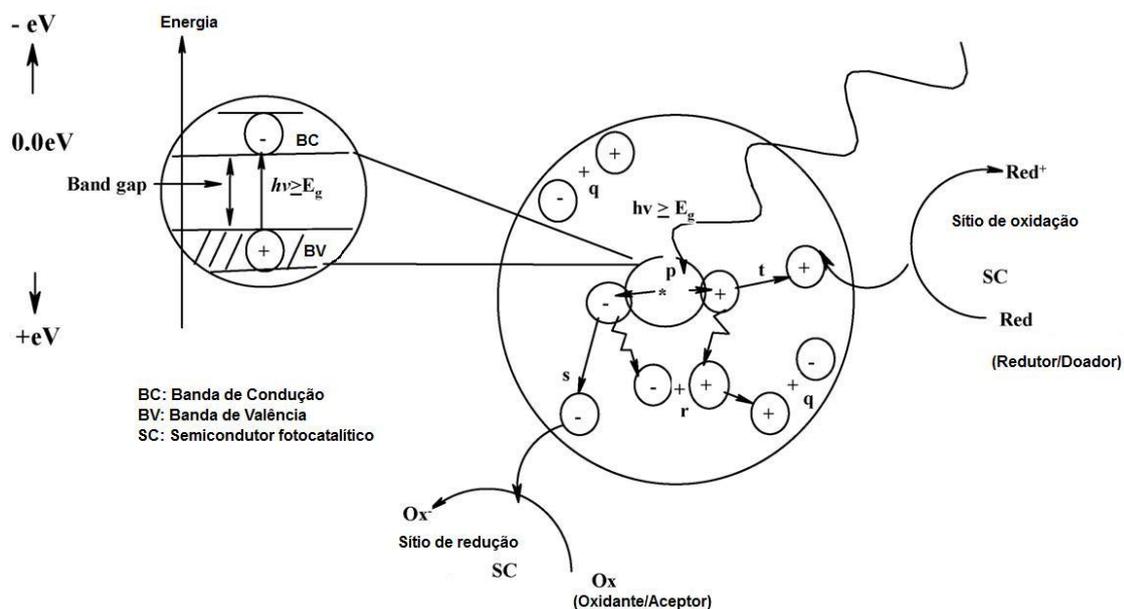
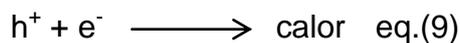


Figura 1: Esquema representativo do processo fotocatalítico.<sup>14</sup>

O oxigênio é um dos aceptores de elétrons de suma importância para prolongar a vida útil das cargas, evitando recombinação, permitindo a formação de radicais superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ) (eq.4), que posteriormente reagem produzindo radicais hidroxilil ( $HO_2^{\cdot}$ ) (eq.5), com subsequente formação de peróxido (eq.6), que pode produzir radicais hidroxilas ao reagir com os elétrons da BC, e com os radicais superóxidos (eq 7 e 8).<sup>19</sup>

A água é de vital importância na fotocatalise, para a formação dos radicais hidroxilas, altamente reativos, conduzindo a degradação das moléculas orgânicas, que reagem com os radicais formados no processo de fotocatalise heterogênea, sendo que as lacunas ( $h_{bv}$ ) formadas na superfície do catalisador também contribuem para o processo de degradação.<sup>19,20</sup>

O semicondutor mais empregado em fotocatalise heterogênea tem sido o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), principalmente devido à sua baixa toxicidade, insolubilidade em água e alta estabilidade química frente a diversos meios reacionais.<sup>19,21,22</sup>

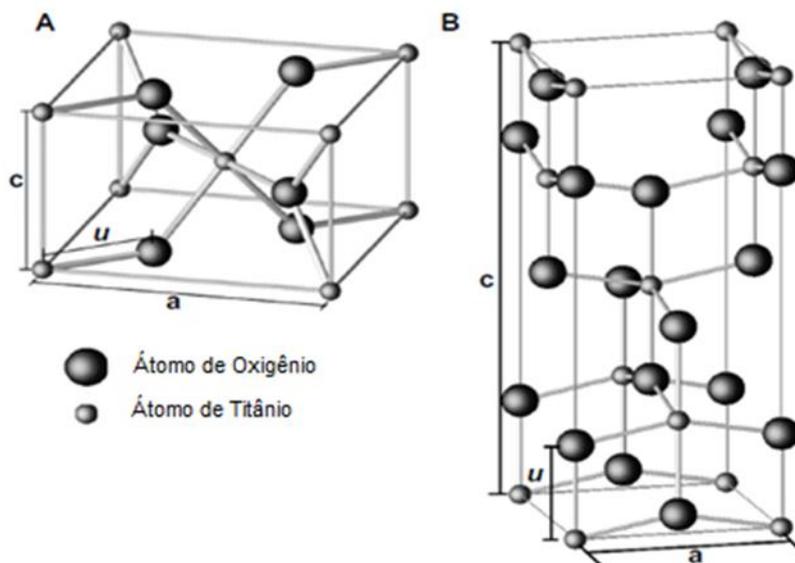
As propriedades estruturais do  $TiO_2$  tem forte influência na sua atividade fotocatalítica. A morfologia, o tamanho de partícula, a área superficial, a cristalinidade e a composição dos polimorfos são parâmetros importantes a serem considerados.<sup>17,23</sup>

O  $TiO_2$ , possui três estruturas cristalinas mais comuns, anatásio (tetragonal), rutila (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), possuindo também outras estruturas cristalinas menos conhecidas, como  $TiO_2$  II (columbita),  $TiO_2$  III (badeleíta),  $TiO_2$  H (holandita),  $TiO_2$  (R) (ramsdelite),  $TiO_2$  (B) (monoclínico), muitas delas ocorrendo apenas em condições peculiares.<sup>21</sup>

Na Figura 2 pode-se observar duas das estruturas mais comuns, a rutila (Figura 2A) cuja célula unitária contém dois átomos de Ti (nas posições  $[0\ 0\ 0]$ ,  $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ ), e quatro átomos de oxigênio, formando assim um octaedro distorcido ao redor do Ti. A célula unitária do anatásio (Figura 2B) contém quatro átomos de Ti (nas posições  $[0\ 0\ 0]$ ,  $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ ,  $[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$  e  $[-\frac{1}{2}\ 0\ -\frac{1}{4}]$ ) e oito átomos de oxigênio, que formam um octaedro distorcido de  $\text{TiO}_6$  ao redor de cada cátion de Ti.<sup>21,23</sup>

Dentre estas estruturas a rutila é a mais estável, enquanto que o anatásio (Figura 2B) é metastável em temperatura ambiente, sendo que quando aquecido em altas temperaturas, transforma-se irreversivelmente na fase rutila. Cristais naturais de rutila apresentam predominantemente as faces 110, a qual é considerada a mais estável para esse polimorfo, enquanto que na forma anatásio, a face (101) é mais estável.<sup>21,24</sup>

As diferentes estruturas dos polimorfos resultam em diferentes propriedades, como a energia de band gap, por exemplo, que é de  $\sim 3,2$  eV para o anatásio e  $\sim 3,0$  eV para a rutila.



**Figura 2:** Células unitárias do  $\text{TiO}_2$ , A: rutila e B: anatásio.<sup>21</sup>

Embora alguns trabalhos apontem para uma melhor atividade da estrutura cristalina anatásio em comparação com a rutila, existem estudos comprovando que a mistura dos dois polimorfos apresenta propriedades que não são vistas em nenhuma das duas estruturas em separado.<sup>25</sup>

O uso do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador apresenta algumas limitações, uma delas é que a band gap do  $\text{TiO}_2$ , requer uma energia de excitação na região do ultravioleta, que corresponde a apenas uma pequena parcela do espectro solar, sendo assim a fonte de energia artificial é a mais utilizada para a excitação do fotocatalisador. Pode-se citar também a alta taxa de recombinação dos elétrons e vacâncias foto gerados, sendo, portanto indispensável o desenvolvimento de estratégias para modificar as propriedades do  $\text{TiO}_2$  com o intuito de modular suas propriedades para aumentar a sua eficiência como fotocatalisador.<sup>22,26</sup>

Dentre as estratégias mais comuns, <sup>22,26,27</sup> a modificação estrutural do  $\text{TiO}_2$  tem mostrado bons resultados. A alteração de propriedades como área

superficial, porosidade, cristalinidade e morfologia demonstraram ter forte influência na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ <sup>3,14</sup>.

Uma maior área superficial com densidade superficial de substratos constante faz com que a taxa de reação dos elétrons e das vacâncias com os substratos seja mais rápida, por causa do grande número de substratos ao redor do par elétron-vacância. Neste sentido quanto maior a área específica, maior a atividade fotocatalítica.<sup>18</sup>

Zhang et al<sup>28</sup> apresentaram um estudo sistemático sobre o papel do tamanho da partícula em  $\text{TiO}_2$  puro e dopado. Em seu trabalho os autores constataram que fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  aumentou quando o tamanho da partícula foi reduzido de 21 para 11 nm, porém voltou a diminuir quando o tamanho foi reduzido para 6 nm. Tendo concluído que o tamanho da partícula tem grande influência na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , principalmente devido a dinâmica de recombinação dos pares elétrons-vacância.

Peng et al<sup>29</sup> prepararam nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com área superficial em torno de  $438 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , após a calcinação em diferentes temperaturas, a amostra calcinada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou a maior área superficial dentre as amostras calcinadas, cerca de  $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e foi a que apresentou maior atividade fotocatalítica, degradando cerca de 97% do corante em apenas 2 horas de irradiação. A amostra sem calcinar apresentou baixa atividade fotocatalítica, o que levou os autores a concluírem que a alta atividade fotocatalítica das amostras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas pode ser relacionada à grande área superficial e a cristalinidade.

Dentro deste contexto a aplicação de técnicas com objetivo de modular as propriedades estruturais e morfológicas do  $\text{TiO}_2$ , podem levar ao aumento de sua eficiência como fotocatalisador. Uma das alternativas que tem se apresentado é a obtenção de materiais nanoestruturados como nanofibras, nanopartículas, nanoesferas, nanotubos e nanofios.

Lee et al<sup>30</sup> sintetizaram nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  de diferentes morfologias, com áreas superficiais superiores a  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e diferentes composições cristalinas, obtidas por meio da variação de parâmetros de síntese, aplicando na fotocatalise do corante violeta básico 10, em solução aquosa. Concluindo que a área superficial, o volume de poro e a cristalinidade tiveram forte influência na atividade catalítica do semicondutor.

Materiais nanoestruturados com diferentes morfologias apresentam propriedades específicas, como maior área superficial, possibilitando diversas aplicações relacionadas com a forma e o tamanho das nanopartículas obtidas; tendo suscitado grande interesse no meio científico, na síntese e na compreensão dos mecanismos de formação de suas estruturas.<sup>31</sup>

Dentre os vários métodos de síntese de nanoestruturas<sup>32-35</sup>, o tratamento hidrotérmico em condições fortemente alcalinas tem se destacado por sua simplicidade, rapidez e pelo uso de reagentes acessíveis e de baixo custo.<sup>36-39</sup>

O método hidrotérmico envolve o aquecimento dos reagentes em um recipiente fechado, uma autoclave em meio aquoso. Quando a autoclave é aquecida, o aumento da pressão provoca o fenômeno conhecido como superaquecimento da água, ou seja, o meio reacional continua líquido mesmo

em temperaturas elevadas, estas condições que caracterizam o tratamento hidrotérmico.<sup>40</sup>

O tratamento hidrotérmico utiliza equipamentos simples e possui baixo custo operacional, permitindo ainda a aplicação de diversas condições de tratamento, sendo possível obter nanoestruturas com propriedades físicas e químicas melhores, área superficial elevada e alta taxa de transferência de elétrons.<sup>2,34</sup>

Kasuga et al<sup>39</sup> reportaram a síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com alta área superficial, partindo de um precursor com 49 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, obteve estruturas com até 257 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> os tubos foram preparados por meio do tratamento hidrotérmico de amostras de TiO<sub>2</sub> comercial predominantemente na fase rutila, foi utilizado hidróxido de sódio 10 mol L<sup>-1</sup> em uma autoclave, durante 20 horas, à 110 °C, seguida de lavagem com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As condições do tratamento hidrotérmico têm grande influência no material obtido. Com a alteração de fatores como tipo de álcali utilizado, precursor, temperatura e tempo de tratamento é possível obter nanoestruturas de diferentes morfologias.<sup>30,39,41,42</sup>

Yanqing et al<sup>43</sup> publicaram um estudo onde aplicaram o tratamento hidrotérmico em solução de TiCl<sub>4</sub> com concentrações variadas, a partir dos resultados encontrados foi possível correlacionar a concentração do reagente e o tamanho da partícula por meio de uma relação matemática semiquantitativa, obtida a partir da teoria da nucleação e do crescimento.

Diferentes materiais de partida podem ser usados para a obtenção de nanoestruturas, Menzel et al<sup>41</sup> utilizaram em seus estudos três diferentes

precursores, TiO<sub>2</sub> rutila, TiO<sub>2</sub> anatase e uma mistura dos dois polimorfos, todos obtidos de fontes comerciais, apresentando diferentes tamanhos de partícula. As amostras de TiO<sub>2</sub> rutila e de TiO<sub>2</sub> anatase, originaram materiais com morfologia similar em forma de nanofios, embora com área superficial diferente, 49 e 92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente. Já a amostra constituinte da mistura dos dois polimorfos originou, quando comparada as outras, estruturas menores e uniformes com morfologias bem diferentes em forma de nanotubos, com uma área superficial bem elevada, cerca de 142 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

A influência do tipo de álcali empregado no tratamento hidrotérmico foi objeto de estudo de Bavykin et al<sup>36</sup>, no qual uma mistura de álcalis (NaOH e KOH) foi aplicada ao tratamento hidrotérmico de uma amostra de TiO<sub>2</sub> anatasio comercial. Os autores concluíram que a composição da mistura dos álcalis pode ser ajustada de maneira a favorecer a formação de nanotubos em detrimento de outras nanoestruturas, concluiu também que a utilização da mistura dos dois álcalis possibilita a obtenção de nanotubos em temperaturas menores do que quando empregado somente o NaOH.

Outros trabalhos mostram que a temperatura do tratamento hidrotérmico exerce um importante papel na nucleação e no crescimento cristalino, sendo que para temperaturas abaixo de 100 °C, a maioria dos trabalhos sugerem não ser possível a visualização de formação de nanotubos, e em temperaturas maiores do que 180 °C há um decréscimo na formação dos nanotubos, com a formação de nanobastões com menor área superficial.<sup>2</sup>

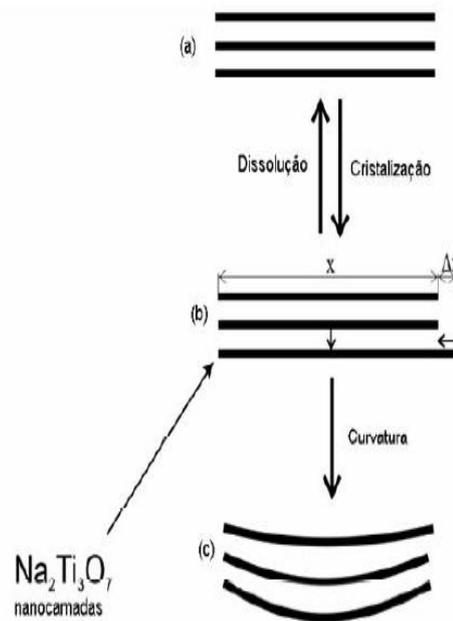
Li et al<sup>44</sup> utilizaram TiO<sub>2</sub> (Evonik, P25) como precursor para o tratamento hidrotérmico, com solução de NaOH 10 mol L<sup>-1</sup>, variando as condições de

tempo e temperatura, seus resultados mostraram que quanto maior a temperatura aplicada, menos tempo foi necessário pra observar a mudança na estrutura cristalina do produto obtido. A temperatura também teve influência na morfologia do material obtido. Mantendo-se o tempo em 12 horas e variando apenas a temperatura, notou-se a formação de estruturas de diferentes morfologias, à 90 °C as partículas se apresentaram em formato de nanofolhas. À 110 °C, já foi possível visualizar nanotubos concomitantemente com as nanofolhas, à 130 °C a grande maioria das partículas obtidas apresentavam formato de nanotubos e a 150 °C, as partículas se apresentaram em formato de nanofios.<sup>44</sup>

O mecanismo de formação das nanoestruturas via tratamento hidrotérmico, ainda não é consenso entre os cientistas, existindo na literatura mecanismos divergentes sendo propostos.

Zhang et<sup>45</sup> propuseram um mecanismo para a formação dos nanotubos de trititanato no tratamento hidrotérmico com o NaOH, segundo o qual, primeiramente o  $\text{TiO}_2$  se decompõem em uma fase desordenada, da qual crescem algumas moléculas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  em formato de placas. As camadas de trititanato são esfoliadas das placas, se enrolando em nanotubos. Os autores verificaram que a tensão superficial devida a uma assimetria ocasionada pela deficiência de hidrogênio nas camadas superficiais das placas é a força motriz principal da clivagem, sendo que a dimensão dos nanotubos é controlada por esta tensão superficial, juntamente com a energia de acoplamento entre as camadas e a força coulumbiana.

Bavykin et al<sup>46</sup> sugeriram um outro mecanismo envolvendo um estágio em que ocorre o enrolamento das multicamadas de titanato, sendo que a força necessária para que as nanofolhas se dobrem é atribuída ao estresse mecânico provocado devido ao desequilíbrio da largura das camadas que compõem a estrutura multicamadas do titanato (Figura 3).



**Figura 3:** Adaptação do diagrama esquemático do mecanismo proposto por Bavykin et al<sup>46</sup>

Já o estudo efetuado por Kukovecze et al<sup>47</sup>, em que o polimorfo do TiO<sub>2</sub> anatásio foi submetido à tratamento hidrotérmico, a 130 °C por 72 horas, sugere um mecanismo diferente, em que considera que as flutuações de concentração na superfície do cristalito, inicia a formação de nanofitas, os quais depois se tornam gérmenes, para um processo de coalescência orientada, levando a formação de nanotubos, cujo formato da seção transversal é determinado pela curvatura do nanolaço de origem. (Figura 4)

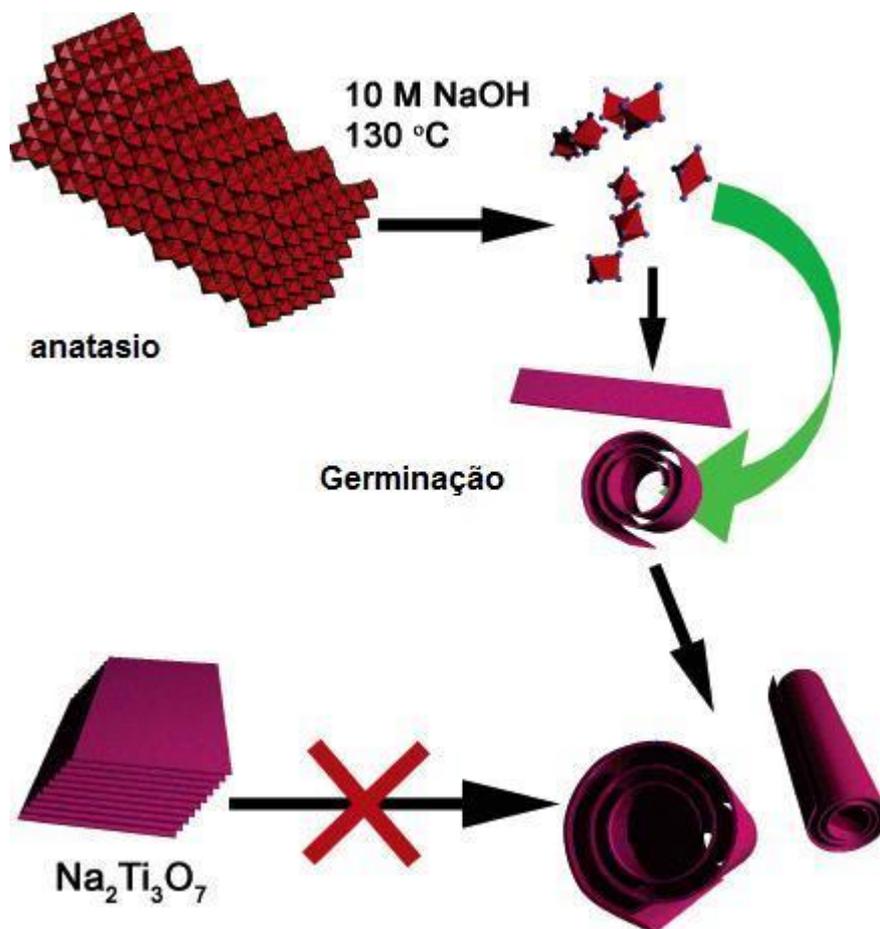
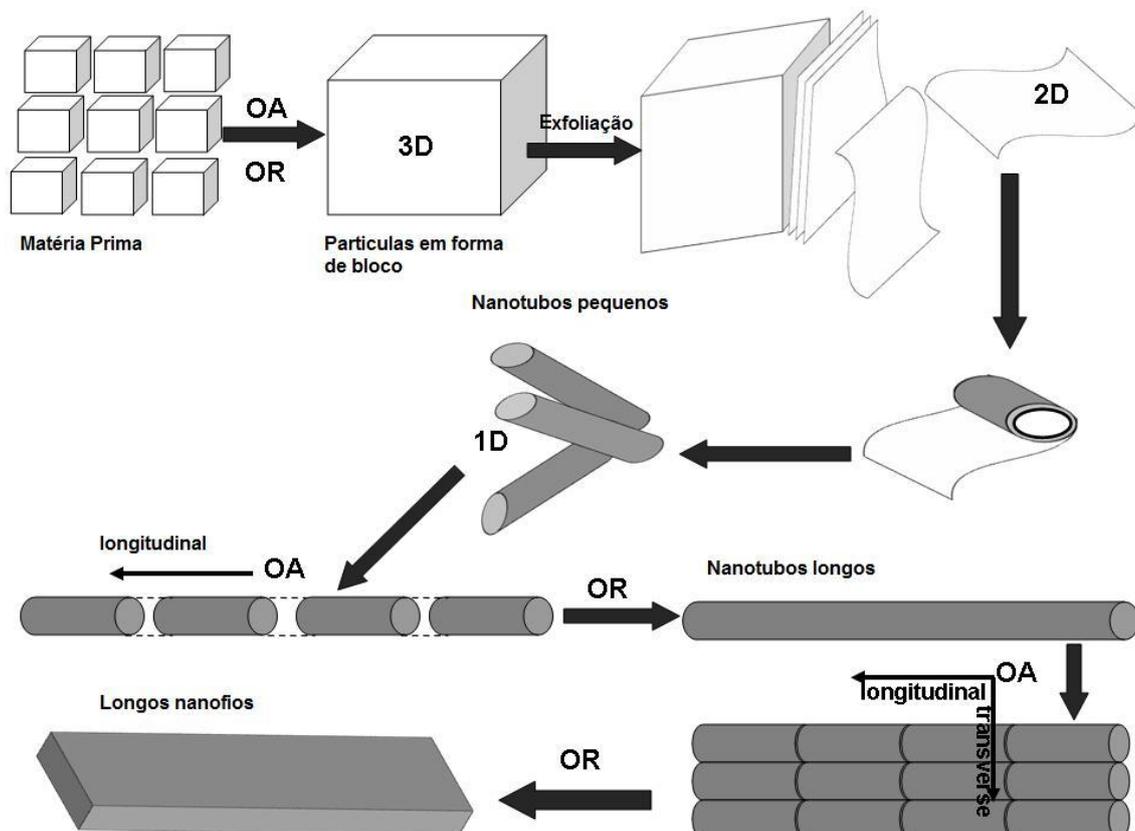


Figura 4: Adaptação da representação esquemática do mecanismo proposto por Kukovecz<sup>47</sup>

Recentemente Lu et al<sup>48</sup>, efetuaram um estudo em que a partir de um precursor consistindo de 60% rutila e 40% anatásio, foi aplicado o tratamento hidrotérmico com NaOH em temperaturas de 100, 130 e 150 °C, no intervalo de tempo entre 1 min-120 h. A partir dos resultados obtidos foi proposto que com o progresso da reação, ocorre a agregação do material de partida em partículas largas via mecanismo de maturação de Ostwald, em seguida nanofolhas lamelares são esfoliadas de partículas maiores e se curvam em pequenos nanotubos, que transformam-se em nanotubos maiores via mecanismos de

maturação de Ostwald e coalescência orientada. Os nanotubos longos se juntam e se integram, formando nanofios (Figura 5).



**Figura 5:** Adaptação da representação esquemática do mecanismo proposto por Lu et al<sup>48</sup>.

Muitas pesquisas tem sido realizadas com o intuito de melhorar o desempenho do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, neste sentido o tratamento hidrotérmico mostra-se como método promissor, principalmente por permitir a obtenção de catalisadores com diferentes morfologias. É de suma importância esclarecer o papel do tratamento hidrotérmico na síntese de semicondutores nanoestruturados e qual a influência destes materiais na eficiência do processo fotocatalítico.

Assim, este trabalho pode contribuir para o entendimento do método hidrotérmico alcalino na obtenção de catalisadores com diferentes morfologias, avaliando sua performance quando aplicados no processo de fotocatalise heterogênea.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistem na avaliação do método hidrotérmico na obtenção de diferentes nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , e no estudo da morfologia dos materiais obtidos e sua influência na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na degradação de fenol. Especificamente pretende-se:

- ✓ Aplicar o método hidrotérmico ao  $\text{TiO}_2$  comercial polimorfo anatase, e ao  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método sol gel, e ao  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Evonik) em diferentes condições experimentais.
- ✓ Caracterizar a estrutura morfológica dos materiais obtidos, por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, isotermas de adsorção/desorção de  $\text{N}_2$ .
- ✓ Avaliar o efeito da calcinação na área superficial e na atividade fotocatalítica dos materiais.
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores na degradação do poluente fenol.

### 3 Parte experimental

#### 3.1 Materiais e Métodos

Foram empregados os catalisadores o  $\text{TiO}_2$  da empresa Evonik (utilizado como referência), conhecido comercialmente como P25, o  $\text{TiO}_2$  comercial da marca Baker e  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método sol-gel.

O  $\text{TiO}_2$  P25 possui as seguintes características declaradas pelo fabricante: área superficial de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , composição cristalina de 80% anatase e 20% rutila, e partículas de tamanho médio de 50 nm.

O  $\text{TiO}_2$  comercial da marca Baker, não teve as propriedades informadas pelo fabricante, tendo sido necessário determiná-las, observou-se tratar-se de  $\text{TiO}_2$  composto 100% do polimorfo anatase, com área superficial de  $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A fonte de titânio empregada na síntese pelo método sol-gel foi o titânio isobutóxido da Gelest. Os demais reagentes utilizados, fenol, 4-amino-antipirina,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{NaOH}$ , foram adquiridos da Merck. As soluções empregadas neste estudo foram preparadas com água deionizada (Mili-Q,  $>18 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-3}$ ).

##### 3.1.2 Síntese do $\text{TiO}_2$ pelo método sol gel

Em um balão reacional de 250 mL, adicionou-se 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 3,0 mL de  $\text{HNO}_3$  (65% v/v), mantendo-se o sistema à  $50^\circ\text{C}$ . Em seguida sobre agitação vigorosa, adicionou-se lentamente 16,5 mL de titânio isobutóxido. Posteriormente o sistema foi mantido sobre agitação vigorosa a  $50^\circ\text{C}$  por aproximadamente 12 horas, obteve-se um

sol de  $\text{TiO}_2$ , que foi dialisado, controlando-se o pH entre 2,5 e 3,0 (fim da diálise), com ácido clorídrico. Após a diálise a amostra obtida foi submetida à tratamento hidrotérmico.

### 3.1.3 Método hidrotérmico alcalino

O método hidrotérmico foi realizado partindo de três diferentes precursores. O  $\text{TiO}_2$  comercial anatase (amostra 1) e o  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método sol gel (amostra 2) e o  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Evonik) Dispersou-se aproximadamente 2 g de material de partida, em 80 mL de solução aquosa de  $\text{NaOH}$   $10 \text{ mol L}^{-1}$ , a suspensão permaneceu sob agitação constante durante uma hora, para permitir uma boa dispersão das partículas de  $\text{TiO}_2$  no meio reacional. Em seguida transferiu-se para uma autoclave de Teflon<sup>®</sup> com volume total de 100 mL. O tratamento hidrotérmico foi realizado nas seguintes condições, para a amostra 1: temperaturas de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , (com permanências de 12, 24 e 48 horas) e à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Amostra 2 temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (com permanências de 12, 24 e 48 horas). Na amostra 3, temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (com permanência de 24 e 48 horas) e temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após concluído o tratamento a amostra foi submetida à lavagem com solução de  $\text{HCl}$  [ $1 \text{ mol L}^{-1}$ ] e depois com água deionizada. A amostra foi submetida ao procedimento de lavagem, até que o pH da água de lavagem fosse de aproximadamente 6,0. Em seguida a amostra foi submetida à secagem à  $80^\circ\text{C}$ , em seguida a amostra foi macerada em almofariz de ágata.

### 3.1.4 Calcinação dos catalisadores

A calcinação dos catalisadores foi realizada em uma mufla EDG, modelo FC2 a uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantendo-se um patamar de temperatura máxima por 1 hora. A amostra foi calcinada à temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$

### 3.1.5 Experimentos de degradação

Foi utilizado um reator cilíndrico com volume de 400 mL, 20 cm de altura por 7 cm de diâmetro. O sistema foi montado com controle de temperatura, borbulhamento de  $\text{O}_2$ , agitação magnética e camisa interna de pirex<sup>®</sup>, empregando-se  $1\text{mg ml}^{-1}$  do catalisador em suspensão, para a degradação de solução de fenol [ $100\text{ mg L}^{-1}$ ]. Durante os experimentos foi utilizada como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, com o bulbo externo removido.

#### 3.1.5.1 Determinação da degradação (redução de fenol)

A quantificação da degradação, ou seja, a taxa de redução na concentração inicial do fenol foi avaliada por meio de fotometria de absorção no UV/visível, conforme procedimento 5530 D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*<sup>49</sup>, que se baseia na reação do fenol com a 4-amino-antipirina, na presença de persulfato de potássio pH 10. Nestas condições é obtido um complexo colorido, cuja intensidade de coloração é diretamente proporcional à concentração dos compostos fenólicos presentes na amostra. As absorbâncias das amostras foram obtidas com o

auxílio de um espectrofotômetro Femto modelo 700S, em comprimento de onda de 510 nm.

## **3.2 Métodos de Caracterização dos Catalisadores**

### **3.2.1 Determinação da área superficial**

As áreas superficiais dos catalisadores foram obtidas pela análise de adsorção de nitrogênio por meio do método de isotermas de Brunauer Emmett Teller (BET), efetuada em um intervalo de pressões relativas de 0,05 a 0.095. Utilizou-se o aparelho Quantacrome 100E para a obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio.

### **3.2.2 Determinação do volume e raio dos poros:**

O método de integração numérico de Barret, Joyner e Halenda (BJH)<sup>50</sup> foi utilizado para determinar o volume de poro ( $V_{\text{poro}}$ ) e raios de poro ( $r_{\text{poro}}$ ). Os valores foram determinados com o software NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol SEM-FEG, modelo FSM 7401F. As amostras foram dispersas em isopropanol ou água e sonicadas por 10 minutos. Posteriormente, depositou-se

aproximadamente 50  $\mu\text{L}$  da suspensão sobre fita de carbono ou cobre. Após a evaporação do solvente seguiu-se a análise no microscópio.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias TEM (*Transmission electron microscopy*) dos catalisadores foram obtidas em um equipamento Zeiss, modelo LEO 906E, operando a 80 Hz e 10,0 kV. Os materiais foram suspensos em álcool isopropílico e depositados em uma grade de cobre recoberta com carbono.

### 3.2.5 Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em dois equipamentos diferentes, um deles consiste em um aparelho Rigaku – Multiflex com radiação de CuK $\alpha$ , com um intervalo angular de  $4^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . O passo de contagem empregado foi de  $0,05^\circ$  e o tempo de contagem de 10 segundos. O outro equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-x D8 Focus, Bruker AXS, com radiação de CuK $\alpha$ , intervalo angular de  $4^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Com passo de contagem de  $0,02^\circ$ .

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Difração de raios X

#### 4.1.1 Amostra 1: TiO<sub>2</sub> comercial

Nesta etapa foram analisadas as estruturas cristalinas das amostras de TiO<sub>2</sub> antes do tratamento hidrotérmico e após submetidas ao tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas.

Na Figura 6 pode-se observar o difratograma da amostra 1, antes do tratamento hidrotérmico, e também o difratograma padrão do polimorfo anatásio ICDD 202243.

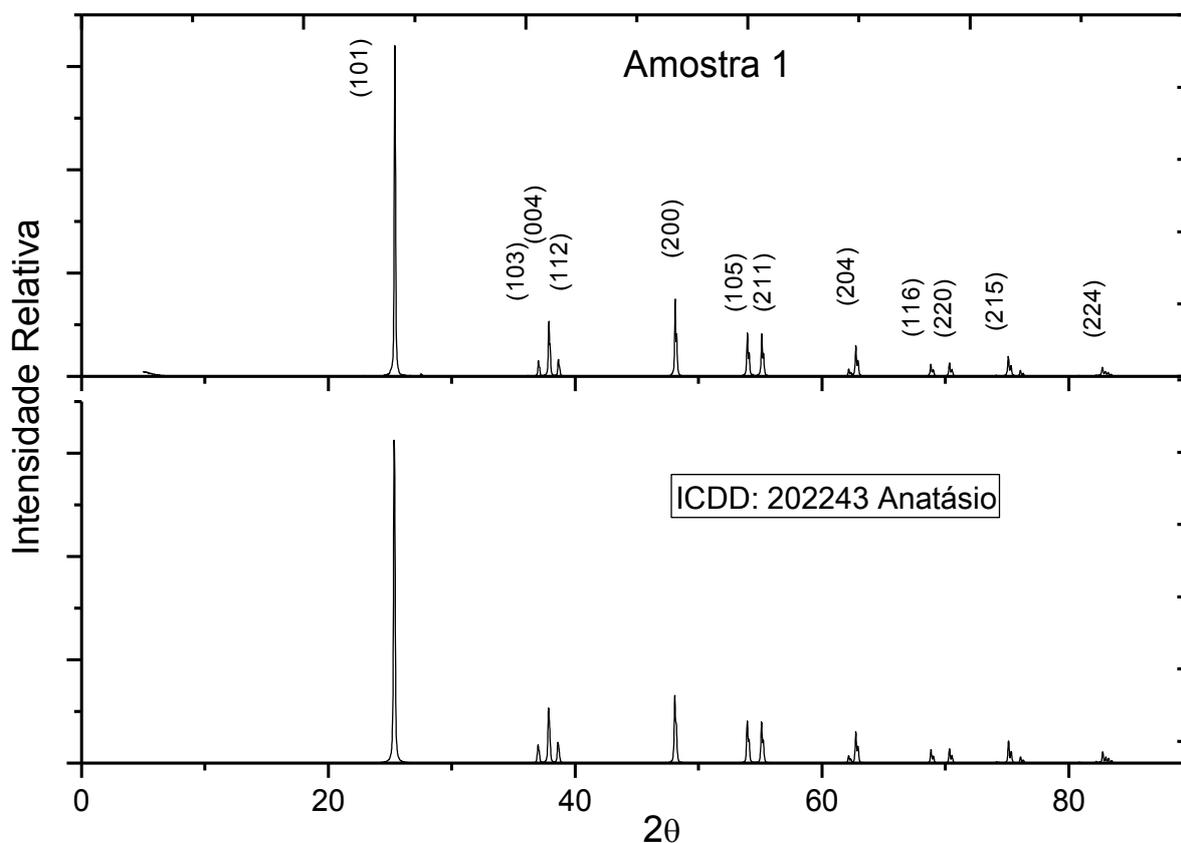
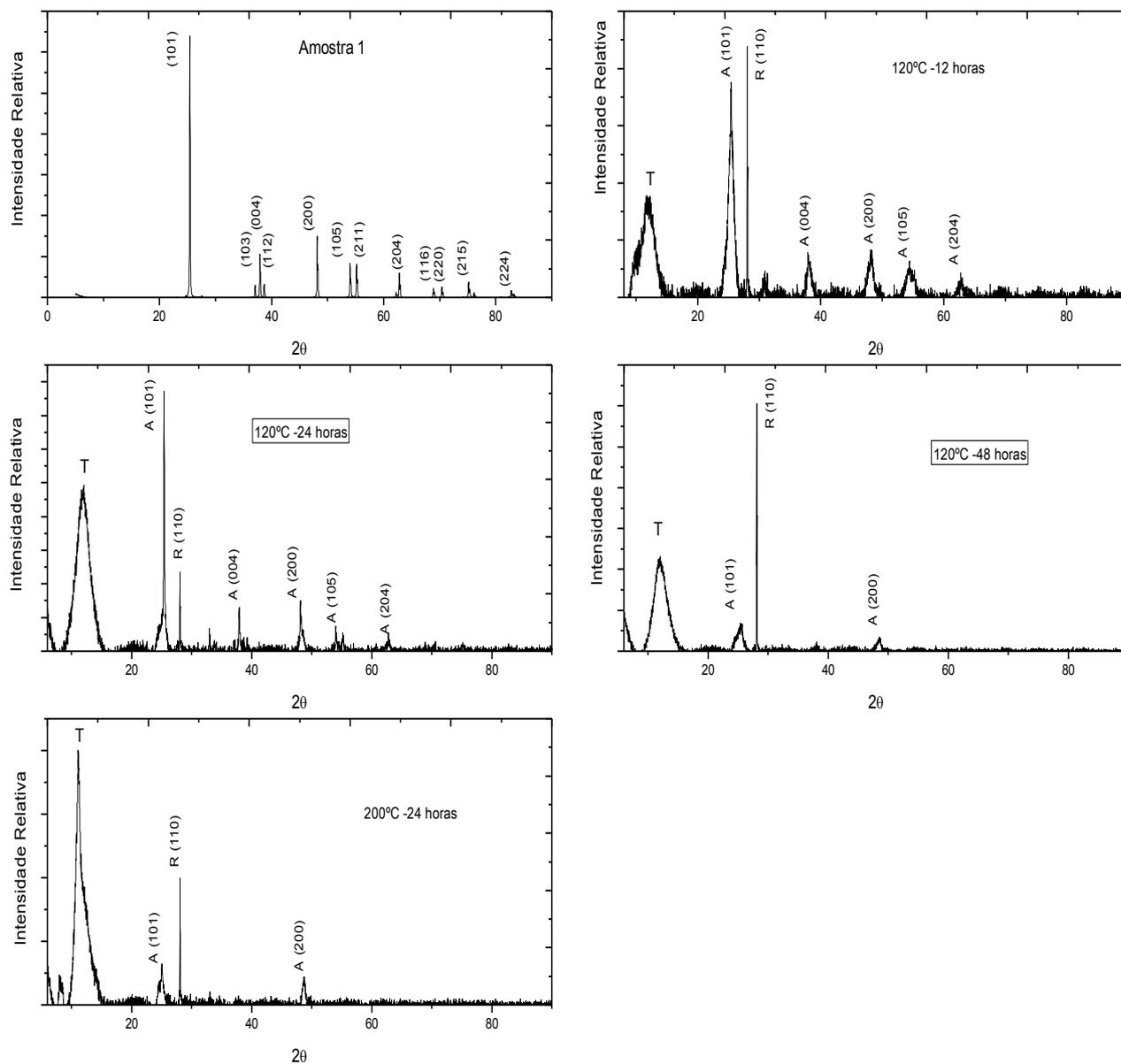


Figura 6: Difratograma da amostra 1: TiO<sub>2</sub> comercial

Observando o difratograma é possível inferir que o material de partida constitui-se de uma estrutura cristalina, cuja análise apresentou picos atribuídos ao polimorfo anatásio. Comparando os dois difratogramas apresentados, pode-se verificar que a amostra possui apenas uma fase cristalina.

Confrontando os difratogramas (Figura 7) obtidos após a aplicação do tratamento hidrotérmico em diversas condições, nota-se uma alteração na estrutura cristalina da amostra, o que denota a alteração morfológica provocada pelo tratamento hidrotérmico.

A análise dos difratogramas nos permite inferir que o tratamento hidrotérmico provoca mudanças na estrutura cristalina e na morfologia da amostra. O tamanho das partículas tem influência na largura da base dos picos e na intensidade, pois pequenos cristais podem promover um espalhamento mais intenso à medida que ocorrem reflexões internas ao sistema. Comparando os difratogramas das amostras antes e depois do tratamento, em temperaturas mais brandas, 120 °C (Figura 7) observa-se que os nanocristais apresentam picos mais largos em relação aos picos da amostra sem tratamento, o que pode ser um indicativo da formação de partículas de tamanho menor.



**Figura 7:** Difractogramas de raios x das amostras de TiO<sub>2</sub> antes e depois do tratamento hidrotérmico. **Legenda:** A: picos referentes ao anatásio; R: picos referentes ao rutila; T: picos referentes ao titanato.

Os difratogramas nos permitem observar também uma mudança na composição de fase das amostras. Na amostra tratada por 12 horas à 120 °C, observa-se um pico largo e intenso, que pode ser atribuído a formação do titanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Além disso, há formação do polimorfo rutila, o que pode ser atribuído as elevadas temperaturas e pressões à que a amostra é submetida na autoclave.

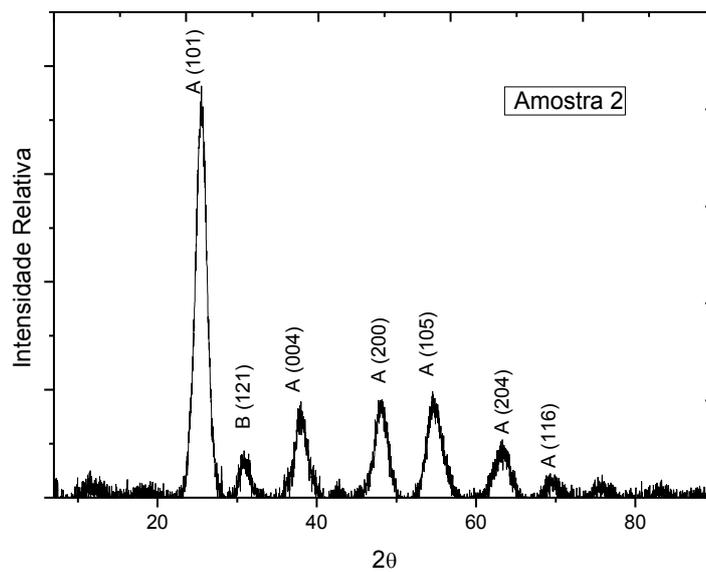
Quando a amostra é mantida no tratamento por um tempo superior, com a mesma temperatura, observa-se a presença de uma quantidade menor de picos referentes ao polimorfo anatásio. Com um tempo de 48 horas, observa-se que a fase referente ao polimorfo anatásio, fica cada vez menos representativa, com a presença de majoritariamente titanato e rutila. Comportamento que também se observa na amostra aquecida à 200 °C pelo tempo de 24 horas.

Wang et al<sup>51</sup> identificaram a presença de titanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) em amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial anatásio, após o tratamento hidrotérmico alcalino com NaOH, na temperatura de 150°C, após 48 horas de tratamento. Neste trabalho pudemos identificar a formação de titanato com apenas 12 horas de tratamento.

O difratograma da amostra tratada à 200 °C, apresenta picos mais finos em relação as amostras tratadas em condições mais brandas de temperatura. Demonstrando que em condições extremas, com temperaturas elevadas, ocorre uma modificação ainda maior da morfologia, e o tamanho das partículas é maior, fato que pode ser atribuído a coalescência dos cristais, devido a maior energia recebida pelo sistema e que também foi observado na microscopia da amostra pela formação de nanobastões (Figura 7C).

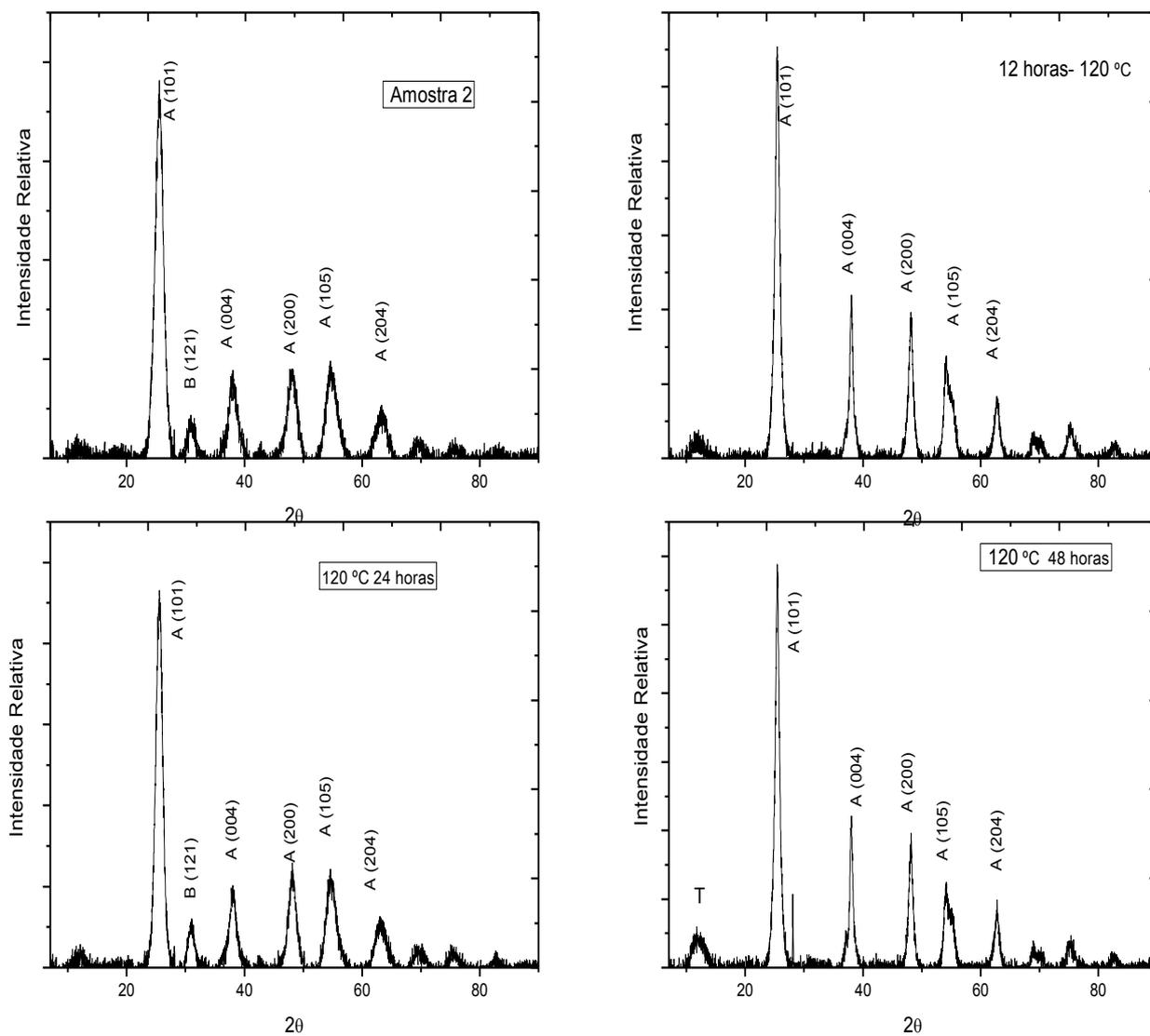
#### 4.1.2 Amostra 2: TiO<sub>2</sub> Sol Gel

A amostra de TiO<sub>2</sub> sintetizada pelo método sol gel, também foi submetida à análise de raios x, o difratograma do material de partida pode ser observado na Figura 8.



**Figura 8:** Difratograma de raios x da amostra 2 antes tratamento hidrotérmico.  
**Legenda:** A: picos referentes ao anatásio; B: picos referentes ao brookita.

O difratograma obtido mostrou tratar-se de um material com uma mistura de dois polimorfos do TiO<sub>2</sub>, com um pico de menor intensidade característico do polimorfo brookita, predominando picos do polimorfo anatásio. São picos largos, o que denota tratar-se de uma partícula com tamanho menor do que a do primeiro precursor utilizado. Na Figura 9 é possível observar os difratogramas das amostras pós-tratamento hidrotérmico



**Figura 9:** Difratogramas de raios x das amostras antes e após o tratamento hidrotérmico em diferentes condições.

**Legenda:** A: picos referentes ao anatásio; B: picos referentes ao brookita; T: picos referentes ao titanato.

Os difratogramas das amostras após o tratamento hidrotérmico nos permite avaliar o efeito provocado pelo tratamento hidrotérmico na cristalinidade das amostras e na composição de suas fases cristalinas. Após a 12 horas de tratamento em temperatura de 120 °C, o difratograma apresenta apenas picos referentes ao polimorfo anatásio, de maior intensidade que a amostra sem tratamento. O que pode ser atribuído ao efeito da temperatura elevada do tratamento hidrotérmico, quando o tempo de tratamento é mantido por 24 horas, observa-se também o surgimento de pico referente ao polimorfo brookita, ao manter-se o aquecimento pelo tempo de 48 horas é possível visualizar um pico largo e de pequena intensidade que pode ser atribuído ao titanato ( $H_2Ti_3O_7$ ).

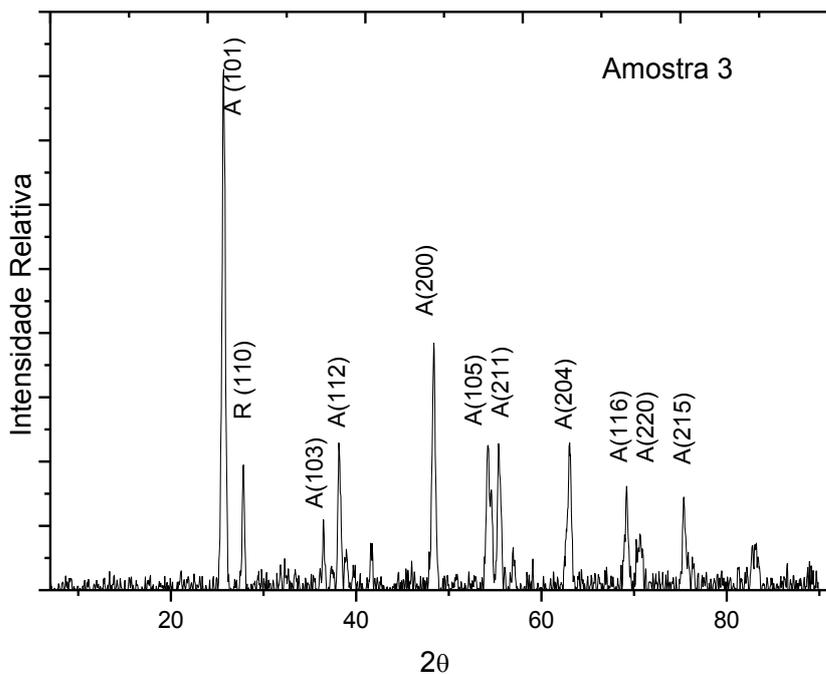
Os picos observados após o tratamento hidrotérmico não são tão largos quanto os observados na amostra 1, corroborando com as microscopias eletrônicas que mostram a não formação dos nanotubos. Porém o tratamento provoca um mudança na cristalinidade das amostras, sendo inclusive possível visualizar um pico referente a formação do titanato depois de 48 horas de tratamento.

Em um trabalho recente, Seck et al<sup>52</sup> sintetizaram  $TiO_2$  por meio do método sol-gel, e submeteram a amostra à tratamento hidrotérmico na temperatura de 150 °C por 24 horas, a análise dos difratogramas obtidos mostrou a formação apenas da fase anatásio, e as microscopias eletrônicas apresentadas em seus estudos, sugerem que também não houve a formação de nanotubos ou nanobastões. Diferentemente do estudo de Seck, este trabalho aplicou o tratamento hidrotérmico por diferentes períodos de tempo,

onde foi possível inferir que mesmo dobrando o tempo de tratamento não é possível visualizar a formação das nanoestruturas.

#### 4.1.3 Amostra 3: TiO<sub>2</sub> Comercial P25

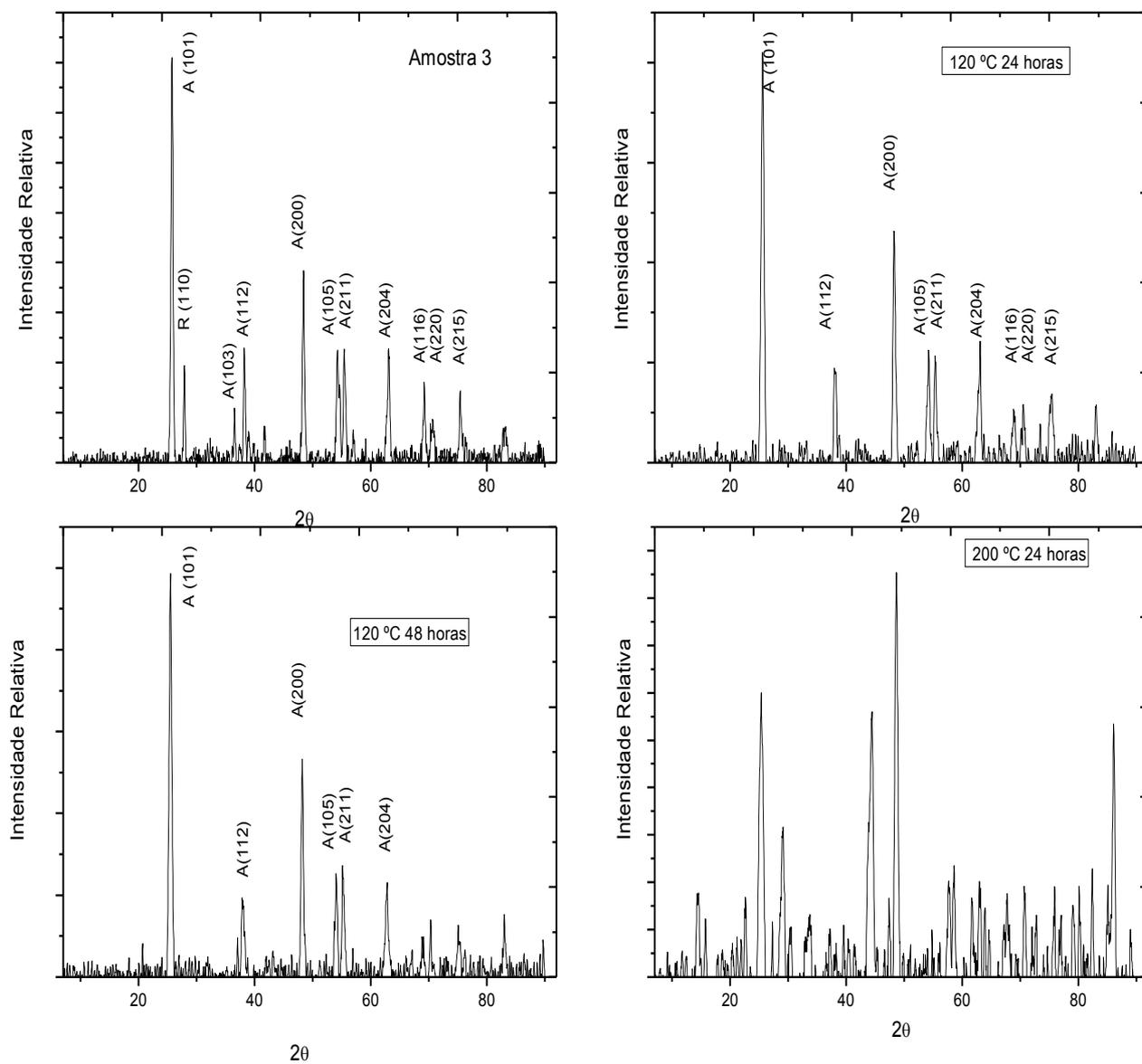
Foram obtidos os difratogramas da amostra 3, antes e após o tratamento hidrotérmico, na Figura 10 é apresentado o correspondente a amostra sem tratamento.



**Figura 10:** Difratograma de raios x da amostra 3 sem tratamento **Legenda:** A: picos referentes ao anatásio; R: picos referentes ao rutila.

O difratograma confirma a informação do fabricante, mostrando que a amostra trata-se de uma mistura dos polimorfos anatásio e rutila, com predominância da fase anatásio. Em seguida são apresentados os difratogramas obtidos após o tratamento hidrotérmico (Figura 11). O tratamento hidrotérmico causou uma amorfização das amostras, por isso para a obtenção destes difratogramas, as amostras foram calcinadas à 400 °C.

Após o tratamento hidrotérmico, não foi possível visualizar a formação da fase correspondente à formação do titanato. Com o tratamento em temperatura de 120 °C por 24 horas, o pico correspondente à fase rutila não aparece mais, restando apenas picos menos intensos correspondentes ao polimorfo anatásio. Com o aumento do tempo de tratamento para 48 horas, a amostra continua apresentando somente picos correspondentes ao polimorfo anatásio, após a utilização de uma temperatura mais severa de 200 °C, com tempo de tratamento de 24 horas, o difratograma obtido apresenta picos de intensidades muito baixas, não sendo possível identificar com exatidão nenhuma fase cristalina. Apenas sendo possível observar que a cristalinidade da amostra diminui bastante com o aumento da temperatura de tratamento.



**Figura 11:** Difratoogramas de raios x das amostras antes do tratamento hidrotérmico, sem calcinar, e das amostras após o tratamento hidrotérmico nas diversas condições aplicadas, após calcinação à 400 °C. **Legenda:** A: picos referentes ao anatásio; R: picos referentes ao rutila;

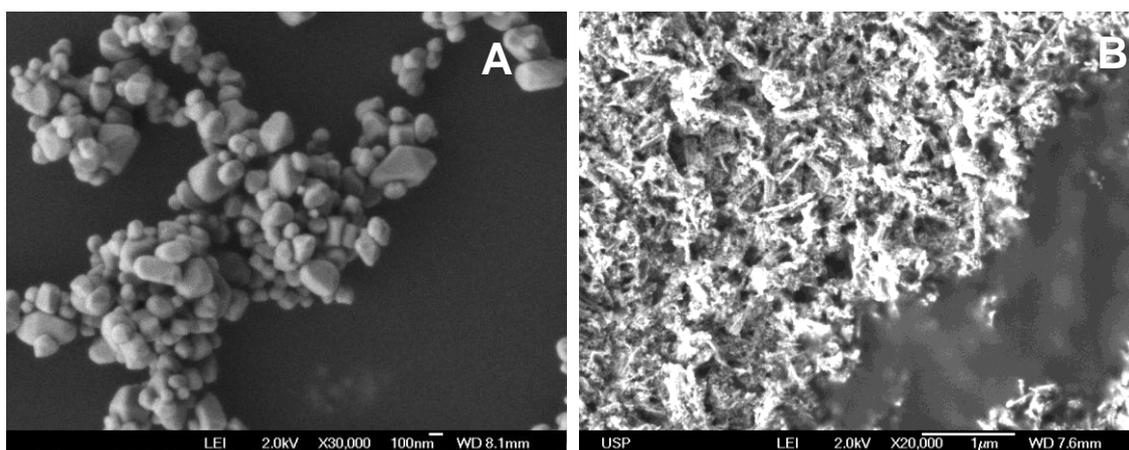
Apesar da formação do titanato não se apresentar tão evidente quanto a da amostra 1, ocorreu a formação dos nanotubos em temperaturas de 120 °C e dos nanobastões em 200 °C, que foram visualizados nas análises de microscopia de varredura (Figuras 17 e 18). O que denota que a formação dos nanotubos não está condicionada a formação dos titanatos.

## 4.2 Estudo da Morfologia:

O controle das condições do tratamento hidrotérmico, conforme sugerido em trabalhos recentes<sup>42,53</sup>, é capaz de permitir a modulação das propriedades morfológicas do TiO<sub>2</sub>. As condições de tratamento empregadas no presente trabalho resultaram em estruturas com propriedades diferentes, mesmo partindo de um mesmo precursor, variando conforme o tempo e a temperatura empregada no tratamento, observando também variações decorrentes da cristalinidade das estruturas empregadas.

### 4.2.2 Amostra 1: TiO<sub>2</sub> Comercial Anátasio

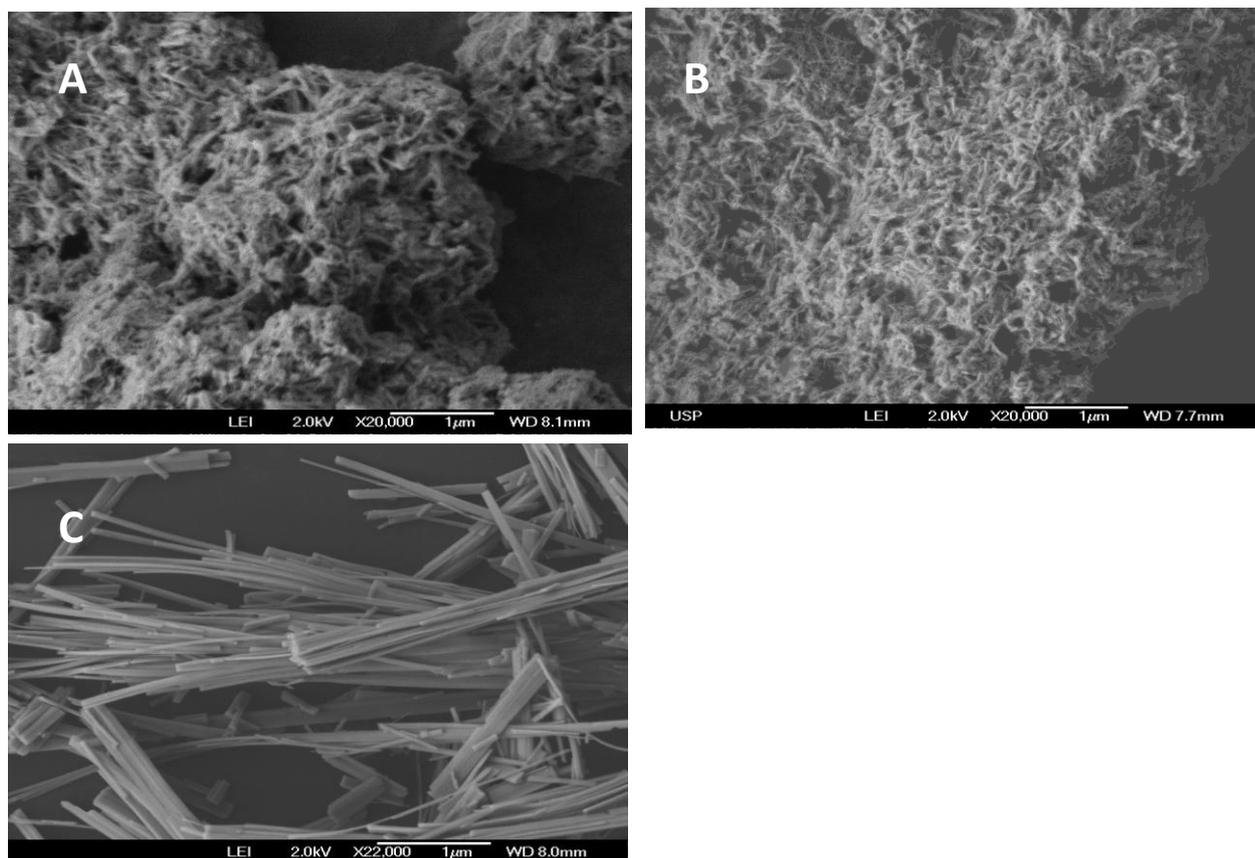
O tratamento hidrotérmico alcalino tem sido apregoado como método formador de nanoestruturas, a técnica de microscopia eletrônica de varredura nos permite observar as morfologias das amostras obtidas, como pode ser visto na Figura 12.



**Figura 12:** Microscopias das amostras de TiO<sub>2</sub> comercial anátasio, A: antes do tratamento hidrotérmico e B: após o tratamento hidrotérmico por 12 horas à 120°C.

O TiO<sub>2</sub> utilizado como precursor apresenta uma estrutura granular disforme, (Figura 12A) com tamanho de partícula em torno de 125 nm, após a aplicação do tratamento hidrotérmico por um período de tempo de 12 horas à

120°C, nota-se o aparecimento de uma estrutura totalmente diferente daquela do precursor (Figura 12B), ou seja, já é possível visualizar a formação de nanoestruturas.

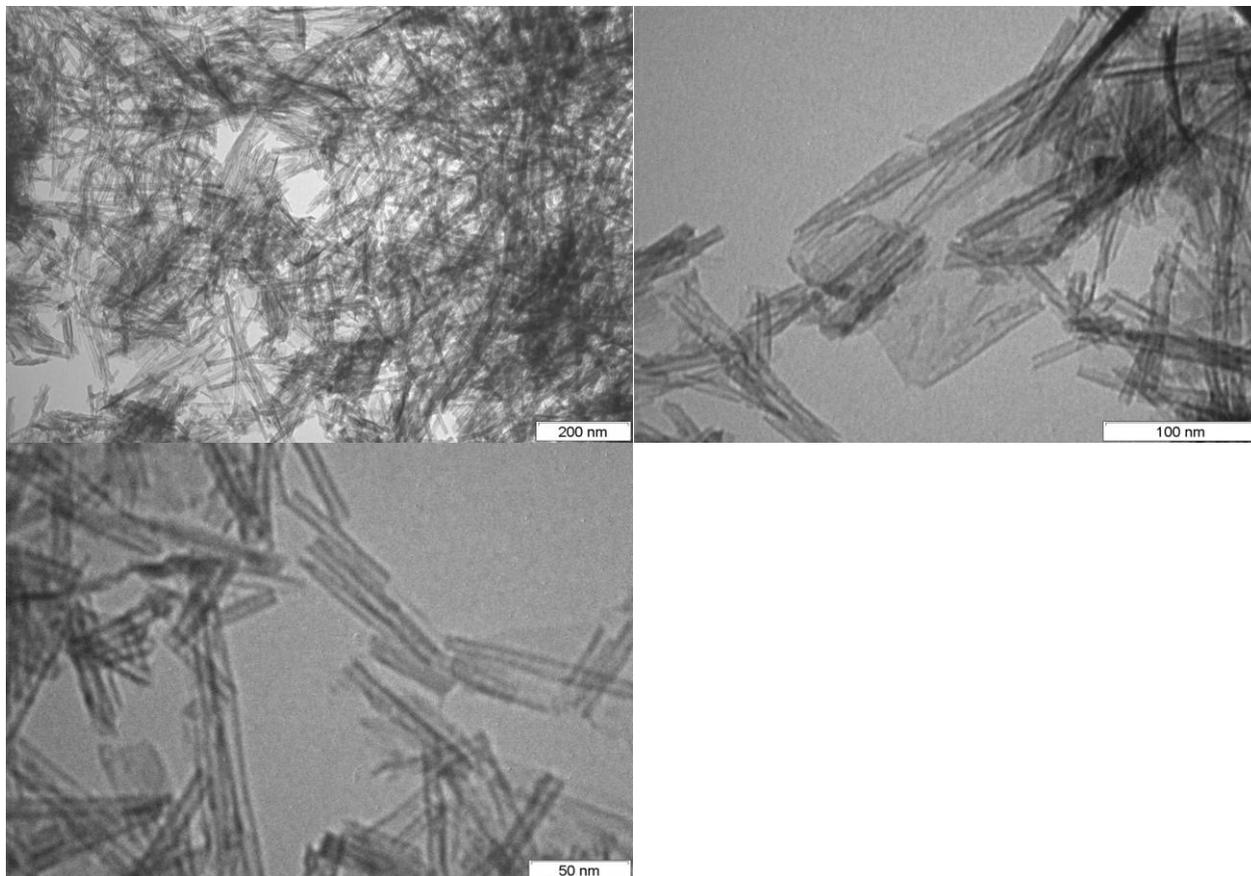


**Figura 13:** Microscopias das amostras de  $\text{TiO}_2$  comercial depois do tratamento hidrotérmico: A: tratamento por 24 horas à 120°C, B: tratamento por 48 horas à 120°C e C: tratamento por 24 horas à 200°C.

A mudança no tamanho e no volume dos poros (Tabela 1), provocada pelo tratamento hidrotérmico, juntamente com as imagens de microscopias nos permitem uma avaliação mais completa das alterações morfológicas ocorridas na amostra.

Com o tratamento hidrotérmico em 120 °C por 24 horas observou-se a formação de nanotubos enovelados (Figura 13A). Foi obtida uma imagem de

microscopia eletrônica de transmissão visando confirmar a formação dos nanotubos, como ilustrado na Figura 14.



**Figura 14:** Imagem de microscopia Eletrônica de Transmissão de amostra de TiO<sub>2</sub> comercial depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 120°C com diferentes ampliações.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão demonstrou a formação dos nanotubos, mas também foi possível observar a presença de uma estrutura lamelar. Esse resultado indicou que esta estrutura é uma forma intermediária à formação dos nanotubos.

Esta mudança na morfologia das partículas, em relação ao precursor, foi acompanhada de um expressivo aumento no volume dos poros com diminuição do tamanho e aumento da área superficial (Tabela 1).

A amostra tratada por 12 horas apresentou volume de poro cerca de 16 vezes maior do que aquele do precursor. Foi observado também um aumento na área superficial do material (Tabela 1). Os nanotubos apresentaram área superficial de  $308 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , cerca de 24 vezes superior aquela do precursor.

Com o aumento do tempo, mantendo-se constante a temperatura, observa-se a formação de estruturas menores, em torno de 6 nm similares a pequenas agulhas, Figura 13B. Também foi observado uma leve diminuição da área específica, o que corrobora com o mecanismo proposto por Lu et al<sup>48</sup>, em que foi previsto a formação de nanotubos maiores a medida em que se eleva o tempo de tratamento hidrotérmico.

Com o tempo de 24 horas e aumento da temperatura para  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  foram obtidas nanoestruturas mais uniformes, maiores do que aquelas observadas anteriormente (Figura 13C) e apresentando também um raio de poro maior.

O tratamento hidrotérmico à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas, produziu amostras com volume de poro de  $0,83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , cerca de 32 vezes maior do que aquele do precursor. Esse tratamento gerou amostras com tamanho de poro cerca de 32 vezes maior do que o tamanho de poros do  $\text{TiO}_2$  de partida.

Nota-se que com o aumento da temperatura, mantendo-se o tempo de 24 horas ocorre a formação de uma estrutura internamente mais compacta, formando nanobastões com diminuição expressiva da área superficial, cerca de nove vezes menor do que aquela da amostra obtida à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. O volume de poros também diminui expressivamente, embora sejam maiores do que aqueles do precursor, corroborando para formação dos nanobastões.

Ao aplicar o tratamento hidrotérmico na obtenção de nanoestruturas, Li et al<sup>44</sup> também obtiveram diferentes nanoestruturas com a alteração das condições do tratamento. Após elevação da temperatura, observaram que os nanotubos se transformaram em nanobastões.

Em trabalho desenvolvido por Elsanousi<sup>54</sup> et al, TiO<sub>2</sub> comercial anatásio também foi submetido à tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas e tempos de tratamento, obtendo nanotubos em temperaturas mais brandas e nanobastões em temperaturas mais elevadas.

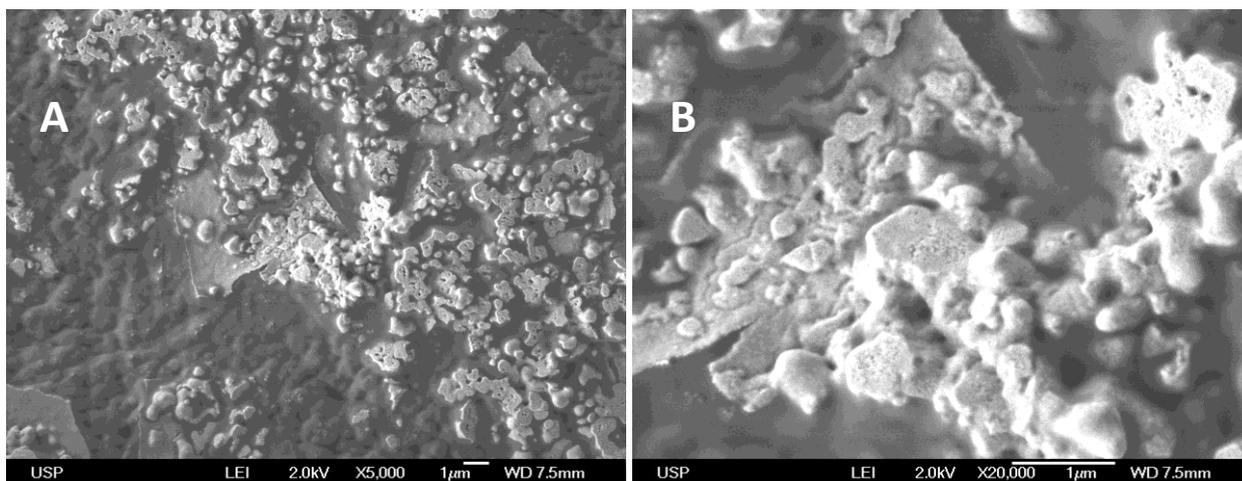
**Tabela 1:** Variação da área superficial e do raio e volume de poro em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico da amostra de TiO<sub>2</sub> comercial.

<b>Tempo de tratamento</b> (h)	Temperatura (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio de Poro (nm)
<b>Sem tratamento</b>	-	13	0,026	1,9
<b>12</b>	120	308	0,41	1,5
<b>24</b>	120	256	0,87	1,7
<b>48</b>	120	245	0,83	4,7
<b>24</b>	200	28	0,112	1,8

O comportamento apresentado pelas amostras depende das características dos precursores, como será discutido adiante, a morfologia e cristalinidade do material de partida tem grande influência na formação das nanoestruturas, bem como no tempo e temperatura necessários para a sua obtenção.

#### 4.2.3 Amostra 2: TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Sol Gel

A amostra de TiO<sub>2</sub> sintetizada pelo método sol gel, não apresentou a formação de nanoestruturas após a realização do tratamento hidrotérmico em nenhuma das condições supracitadas. Na Figura 15, pode-se observar as micrografias da amostra antes de realizado o tratamento hidrotérmico:

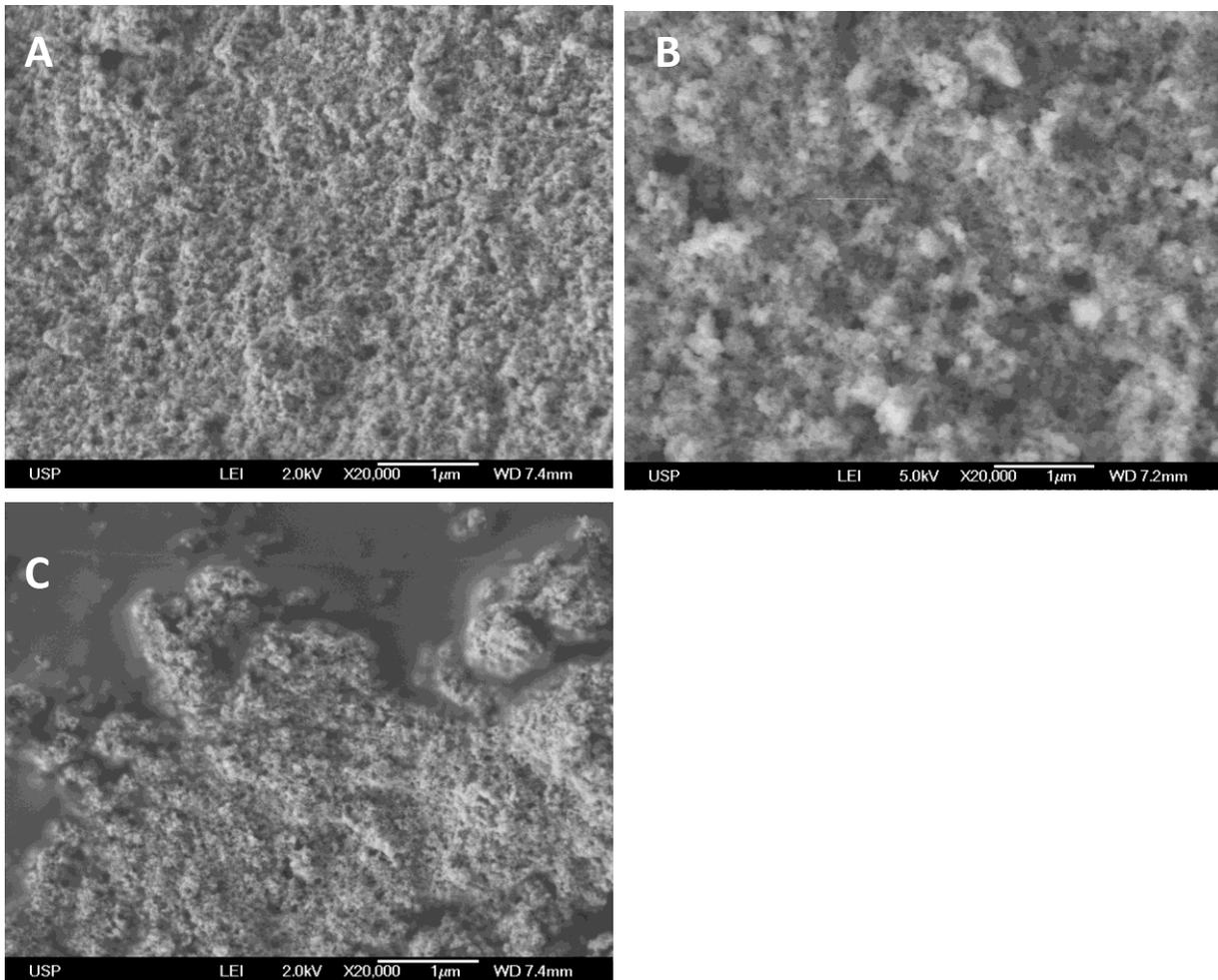


**Figura 15:** Micrografias da Amostra de TiO<sub>2</sub> sem tratamento com aumento de 5000X( A) e de 20.000X B).

Observa-se que a amostra sintetizada constituía-se de partículas aglomeradas, de dimensões menores, diferindo da estrutura da amostra comercial de anatásio. Com a aplicação do tratamento hidrotérmico na condição inicial (12 horas, 120 °C), não foi observada a formação de nanoestruturas (Figura 16A). Porém, apesar de não ocorrer a formação dos nanotubos, observa-se uma modificação na morfologia da amostra em relação ao precursor.

Após tratamento por 24 horas, (Figura 16B), observou-se a formação de um material flocoso, e que mesmo com maior tempo de tratamento, 48 horas

(Figura 10C) não correu a formação de nanoestruturas. A morfologia alterou-se com a aglutinação das partículas.



**Figura 16:** Micrografias das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método sol gel, após tratamento hidrotérmico em temperatura de 120°C por 12 horas (A), 24 horas (B) e 48 horas (C)

A principal diferença notada a partir das imagens de microscopia entre as duas amostras é a morfologia do precursor, podendo-se então inferir que uma das razões para a não formação das nanoestruturas pode estar relacionada com a morfologia inicial da amostra precursora.

O tratamento por 12 horas promoveu a diminuição na área superficial da amostra e um aumento de cerca de 4 vezes em relação ao volume dos poros do precursor.

O tamanho de poro foi 2,3 vezes maior em relação ao tamanho de poro do precursor (Tabela 2). Com o tratamento hidrotérmico de 24 horas na mesma temperatura, observou-se um aumento significativo da área superficial, (Tabela 2), que pode ser relacionado a alteração morfológica observada na imagem de microscopia (Figura 16B). O tamanho e o volume de poros foram maiores para esta condição. Por outro lado, o aumento do tempo de tratamento provocou uma diminuição da área superficial (ainda menor do que a do precursor) e no tamanho e volume dos poros em relação às outras condições de tratamento. Corroborando com a alteração morfológica observada na imagem (Figura 10C), que sugere que o aumento tempo de tratamento ocasionou a aglomeração das estruturas, que apresentaram-se mais coesas e uniformes.

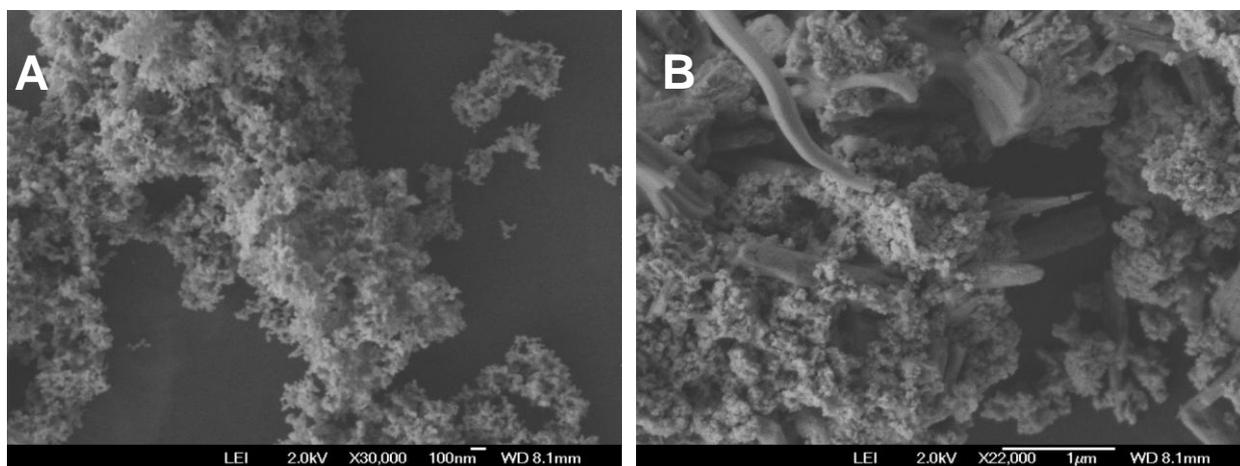
**Tabela 2:** Variação da área superficial em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico para amostra de TiO<sub>2</sub>, sintetizada pelo método sol-gel.

<b>Tempo de tratamento</b> (h)	Temperatura (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio de Poro (nm)
<b>Sem tratamento</b>	-	286	0,11	1,7
<b>12</b>	120	249	0,5	3,9
<b>24</b>	120	372	0,8	4,3
<b>48</b>	120	271	0,4	3,5

Como não foi observada a formação de nanotubos, ou nanofolhas nem depois de 48 horas de tratamento hidrotérmico, a aplicação de temperatura elevada não foi realizada, pois o foco principal deste trabalho foi a obtenção e caracterização de nanotubos para a aplicação em fotocatalise,

#### 4.2.4 Amostra 3: TiO<sub>2</sub> Comercial P25

Na amostra 3, após o tratamento hidrotérmico por 24 horas na temperatura de 120 °C, já é possível visualizar, por meio da microscopia eletrônica de varredura, uma mudança drástica na morfologia inicial, como pode ser observado na Figura 17.

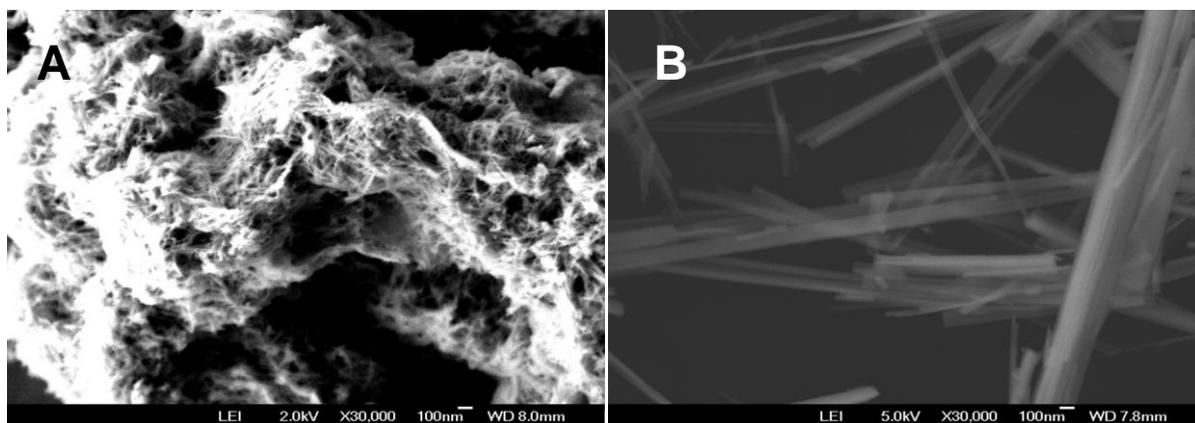


**Figura 17:** Micrografias das amostras de TiO<sub>2</sub> comercial P25, antes do tratamento hidrotérmico (A) e depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 120°C.

Essa amostra antes do tratamento hidrotérmico consistia-se de cristais granulares com tamanho perto de 26 nm, (Tabela 3) observados pelo microscópio eletrônico de varredura, (Figura 17A). Após o tratamento por 24 horas à 120 °C, ocorreu um aumento da área superficial com diminuição do volume dos poros (Tabela 3). Comportamento diferente daquele observado para as outras amostras, nas quais o tratamento hidrotérmico provocou um aumento do volume de poros.

Na estrutura observada após o tratamento por 24 horas, os nanotubos não estão completamente formados (Figura 17B). Na mesma imagem foi

possível constatar a coexistência de duas estruturas diferentes, demonstrando uma formação parcial das estruturas tubulares. No tratamento por maior tempo, as partículas apresentam uma morfologia distinta (Figura 18A) com maior área superficial, aproximadamente sete vezes maior do que aquela do precursor e poros com tamanho cerca de 4 vezes maior do que aquele do precursor (Tabela 3). Formam-se nanotubos agregados, similares a estrutura formada pela amostra 1 com menor tempo de tratamento.



**Figura 18:** Micrografias da amostra 3, depois do tratamento hidrotérmico por 48 horas à 120°C (A) e depois do tratamento hidrotérmico por 24 horas à 200°C.

Quando o tratamento foi realizado em temperatura mais elevada, observou-se, a formação dos nanobastões, (Figura 18B) que também foram observados na amostra 1. A área superficial foi reduzida em comparação com os nanotubos formados em condições mais amenas, o que corrobora com a formação das estruturas mais compactas, como pode ser observado na Figura 12B. Os poros tiveram o volume e tamanho reduzidos em comparação com as demais condições de tratamento.

**Tabela 3:** Variação da área superficial, do volume e do tamanho do poro em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico para amostra 3.

<b>Tempo de tratamento (h)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>total</sub> de poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Raio de poro (nm)</b>
<b>Sem tratamento</b>		57	0,140	1,6
<b>24</b>	120	369	0,051	1,8
<b>48</b>	120	390	1.3	7,2
<b>24</b>	200	39	0.11	1,8

Morgan et al<sup>55</sup> também obtiveram nanoestruturas a partir de amostras de TiO<sub>2</sub> comercial P25 Evonik, em diferentes condições de tratamento hidrotérmico alcalino. Observaram a formação de nanotubos em temperaturas mais brandas de tratamento e a formação de um amterial internamente mais compacto, com a consequente formação de nanobastões.

### 4.3 Isotermas de Adsorção - Dessorção

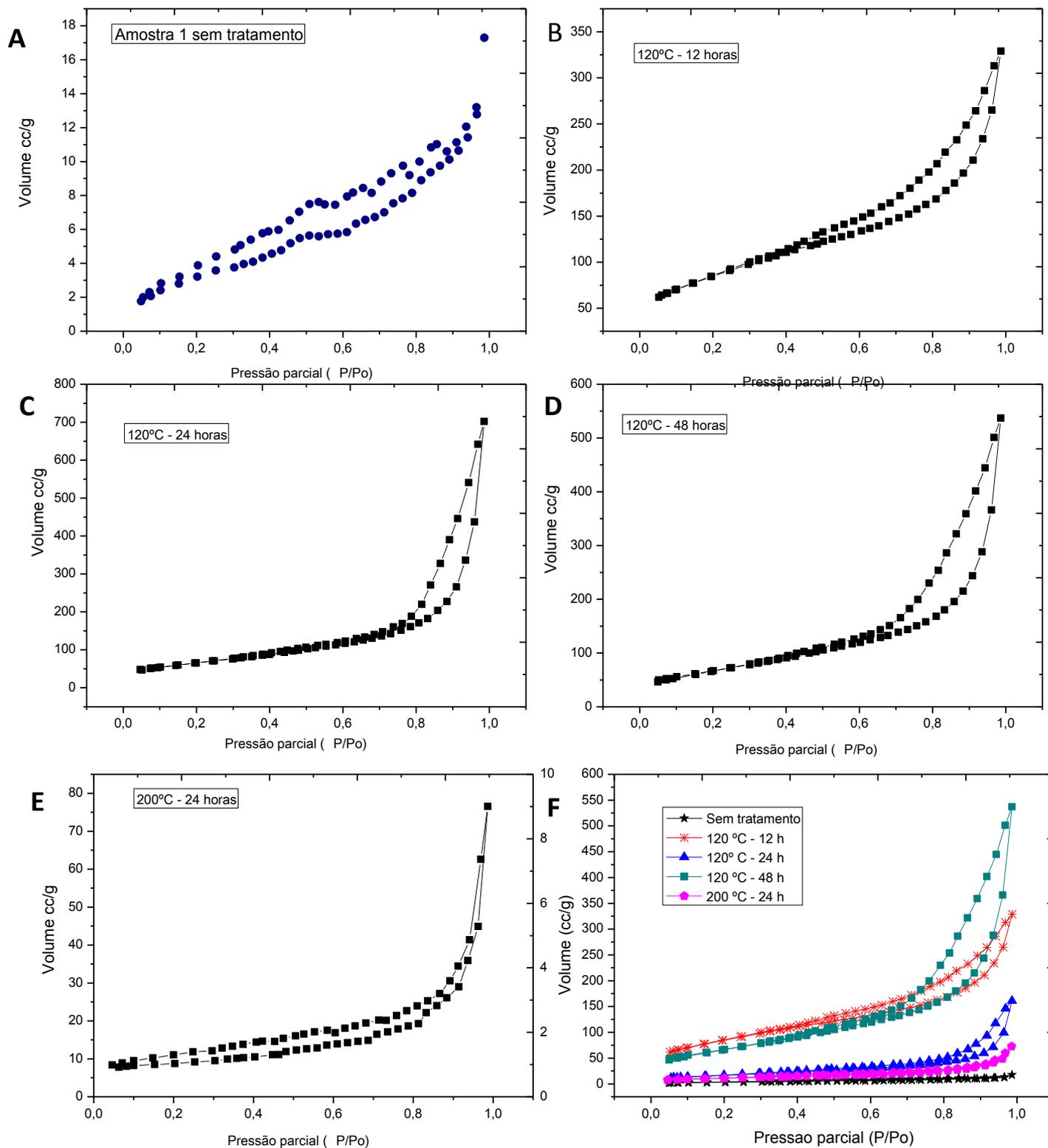
#### 4.3.1 Amostra 1: TiO<sub>2</sub> Comercial

As características texturais dos nanomateriais sintetizados foram avaliadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. A técnica utilizada possui algumas limitações, e algumas amostras apresentaram poros maiores do que a técnica pode determinar. Apesar desta limitação foi possível obter isotermas que permitiram que fossem avaliadas características como tamanho e forma dos poros, e também a área superficial. Parâmetros estes

que possuem grande importância em catalise heterogênea, em sistemas que envolvam a interface sólido-líquido, já que a adsorção do poluente no catalisador é um dos fatores de fundamental importância para o processo fotocatalítico.<sup>56,57</sup>

O perfil das curvas de adsorção-dessorção se apresenta de acordo com as características textuais dos materiais avaliados, sendo possível obter informações sobre suas propriedades de superfície.<sup>56,58</sup>

Na Figura 19 observa-se o perfil das isotermas de adsorção-dessorção dos materiais obtidos após tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas, tendo como material de partida a amostra 1.



**Figura 19:** Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para o TiO<sub>2</sub> sem tratamento e após tratamento em 120°C por 12, 24 e 48 horas e em 200°C por 24 horas.

É notável a diferença entre as isotermas obtidas dos materiais antes de depois do tratamento hidrotérmico. A alteração de alguns desses fatores podem afetar a fotoatividade do catalisador.

A isoterma evidencia a diferença na morfologia causada pelo tratamento hidrotérmico, o material de partida (Figura 19A) adsorve um volume bem menor de gás, do que os materiais após o tratamento hidrotérmico na temperatura de 120 °C (Figura 19B, 19C e 19D), a formação de um material mais poroso e com maior área superficial e volume de poro (Tabela 1), corrobora para a mudança morfológica observada pelas imagens de microscopias. A amostra tratada na temperatura de 48 horas (Figura 19D) é a que exhibe maior adsorção de gás, com o maior incremento no tamanho de poro, o que pode ser atribuído a formação das nanoestruturas tubulares. Já amostra tratada a temperatura de 200°C, apresenta uma isoterma com um volume menor de gás adsorvido, em decorrência da formação de bastões, uniformes com menor área superficial e com menor porosidade.

De acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)<sup>58</sup>, a isoterma de adsorção obtidas a partir da análise da amostra antes do tratamento hidrotérmico é do tipo II, característica de materiais macroporosos ou não porosos. Após o tratamento hidrotérmico à 120°C as isotermas apresentadas são do tipo III, apresentando histerese do tipo H3, observada em partículas agregadas achatadas, dando origem a poros com formato de fendas.<sup>58</sup>

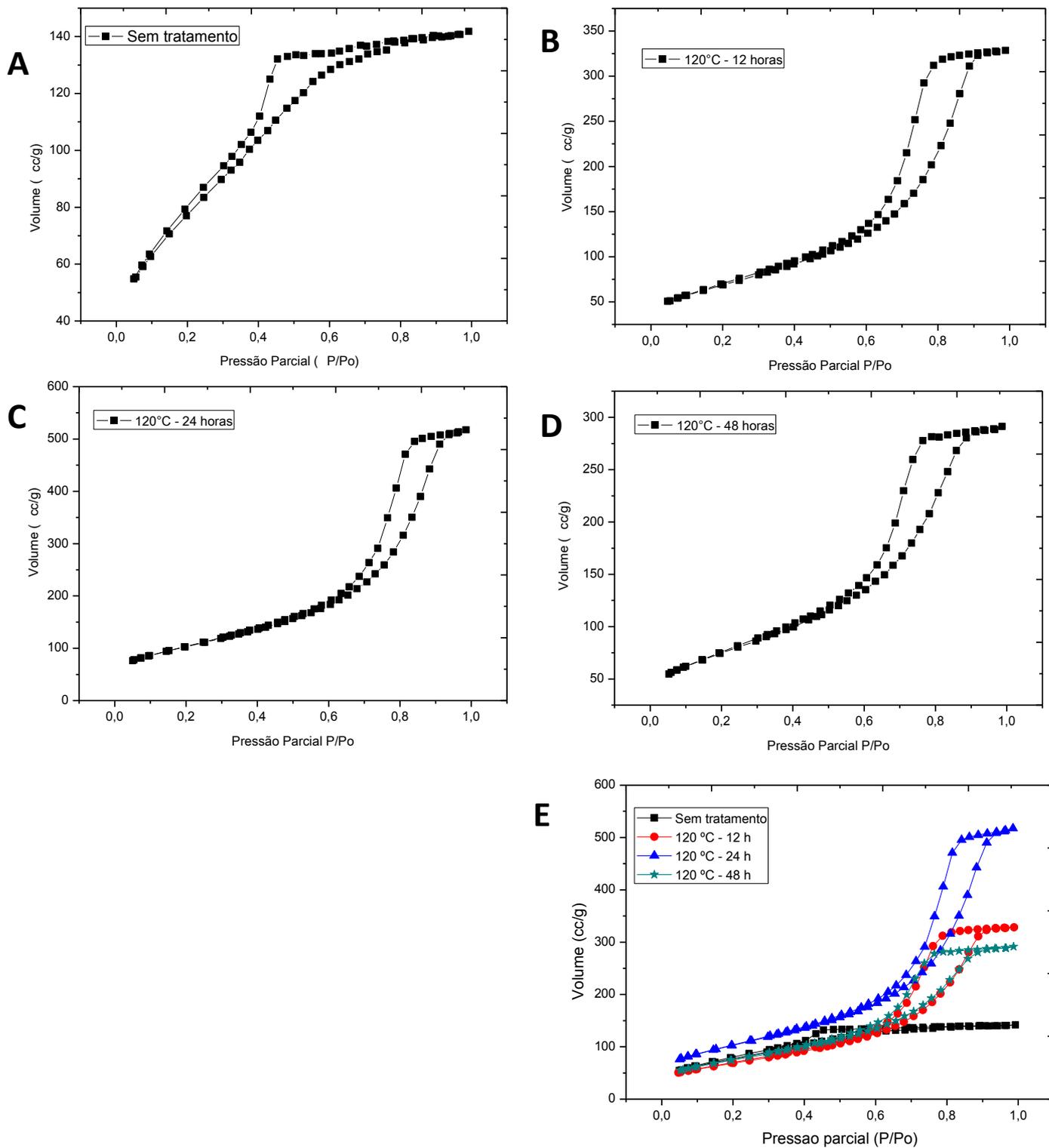
A isoterma do material tratado à 200 °C, é do tipo II, resultado que corrobora com a microscopia obtida que revela que em temperatura mais extrema ocorre a formação de nanobastões.

#### **4.3.2 Amostra 2: TiO<sub>2</sub> Sol-gel**

As amostras que tiveram como precursor o TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método sol-gel também tiveram suas isotermas avaliadas para análise texturais (Figura 20)

As isotermas apresentadas denotam a diferença texturais entre os materiais de partida, e as transformações ocorridas em consequência do tratamento hidrotérmico.

A isoterma do material antes do tratamento hidrotérmico apresenta, segundo a classificação da IUPAC, perfil tipo IV, característica de materiais mesoporos, associado com o processo secundário de condensação capilar está a presença da histerese, no qual o preenchimento completo dos mesoporos ocorre em pressão relativa menor do que 1 ( $P/P_0 < 1$ ). A histerese é do tipo H2, relativa a uma estrutura mais complexa, aonde o tamanho dos poros e a forma não são bem definidas. Este tipo de isoterma representa a adsorção gradual das múltiplas camadas de adsorção da superfície do material.<sup>58</sup>



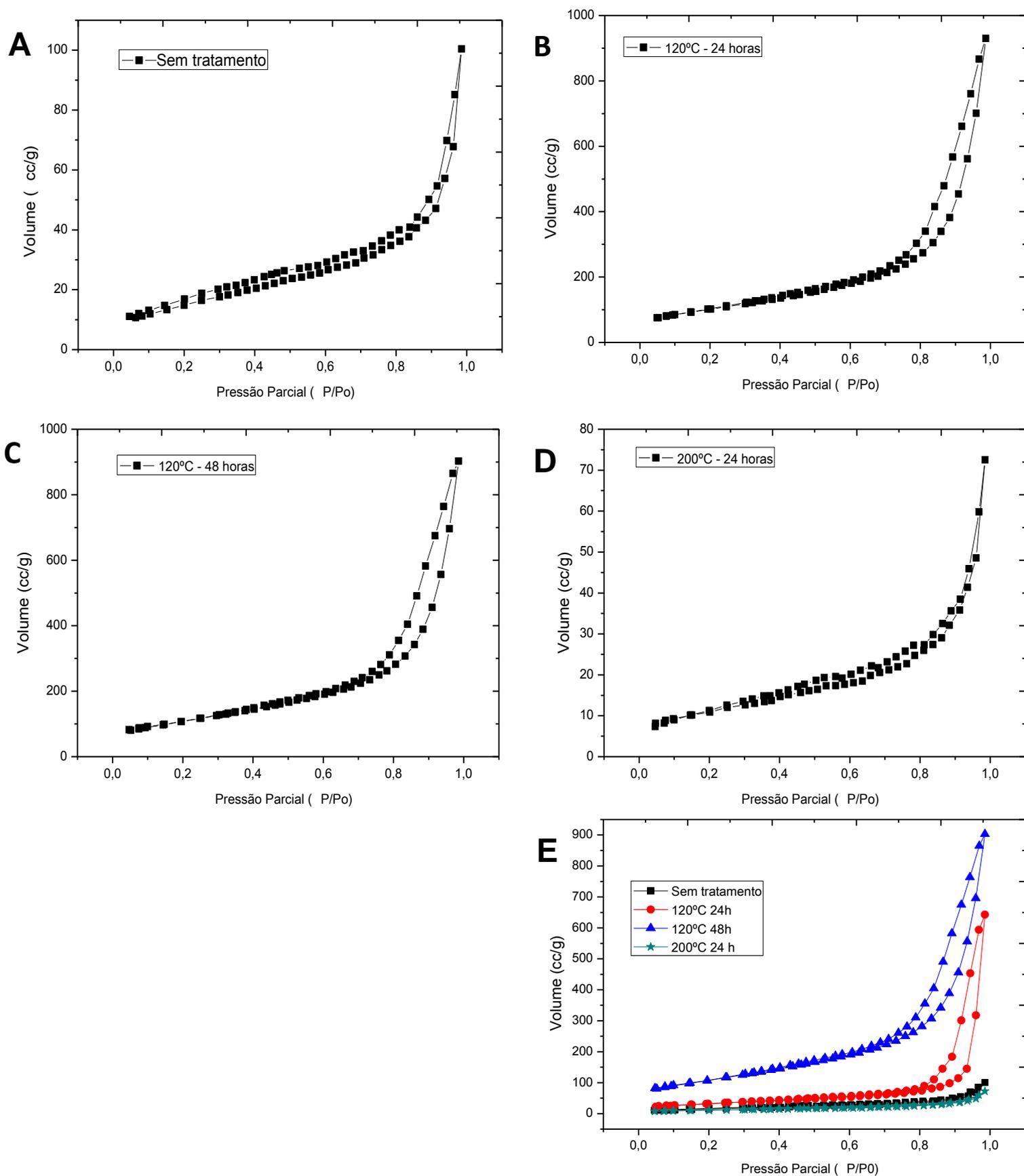
**Figura 20:** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para a amostra 2 antes e depois do tratamento hidrotérmico

As amostras testadas após o tratamento hidrotérmico apresentam o mesmo perfil de isoterma, porém com histerese diferente, características de adsorventes com estreita distribuição de poros.

Apesar de não haver a formação de estruturas nanotubulares, a mudança no formato da histerese das isotermas é um dos fatores que sugerem que o tratamento hidrotérmico promoveu uma mudança morfológica no material testado.

#### **4.3.3 Amostra 3: TiO<sub>2</sub> comercial P25 (Evonik)**

As isotermas obtidas por meio de análise da amostra 3 antes do tratamento e das amostras após o tratamento hidrotérmico estão representadas na Figura 21:



**Figura 21:** Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para a amostra 3 antes e depois do tratamento hidrotérmico.

As isotermas apresentadas pela amostra 3 são do tipo III, elas também são outro indicativo da mudança morfológica ocorrida na amostra após o tratamento hidrotérmico. Observa-se que o volume máximo adsorvido da amostra tratada à 120°C por 24 horas (Figura 21B) é cerca de até 10 vezes maior do que o seu precursor, denotando a formação dos nanotubos, que tem maior área superficial. Na amostra tratada à 120°C por 48 horas (Figura 21C) nota-se um fenômeno semelhante. Para a amostra que foi obtida a uma temperatura mais alta (Figura 21D), observou-se que o volume adsorvido diminuiu consideravelmente, o que pode ser atribuído a formação dos nanobastões, estruturas mais compactas, e com menor área superficial.

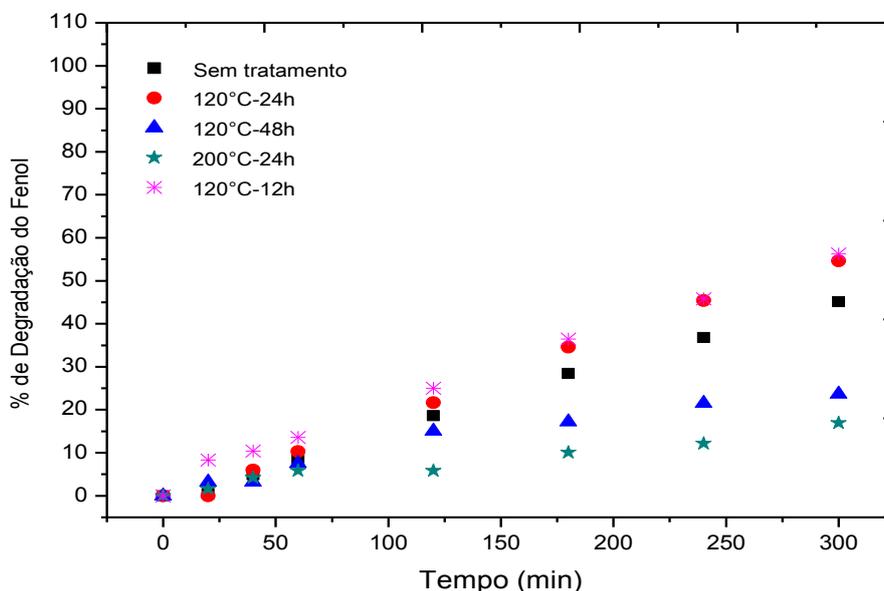
As diferenças entre as isotermas obtidas para as três amostras analisadas, sustentam que as propriedades morfológicas e texturais dos precursores tem grande influência no material obtido pós tratamento hidrotérmico. De maneira geral o tratamento hidrotérmico provocou mudanças na porosidade, área superficial e morfologia em todas as amostras analisadas neste trabalho.

#### 4.4 Fotodegradação do poluente fenol

As amostras em que foi possível observar a formação das nanoestruturas foram aplicadas na degradação do poluente fenol por meio de fotocatalise heterogênea. Foram, portanto utilizadas os materiais derivados das amostras um e três.

##### 4.4.1 Amostra 1:TiO<sub>2</sub> comercial anatásio

Na Figura 22 é apresentado o desempenho dos materiais antes e após o tratamento hidrotérmico, antes da calcinação, quando aplicadas em fotocatalise heterogênea na degradação do poluente fenol.



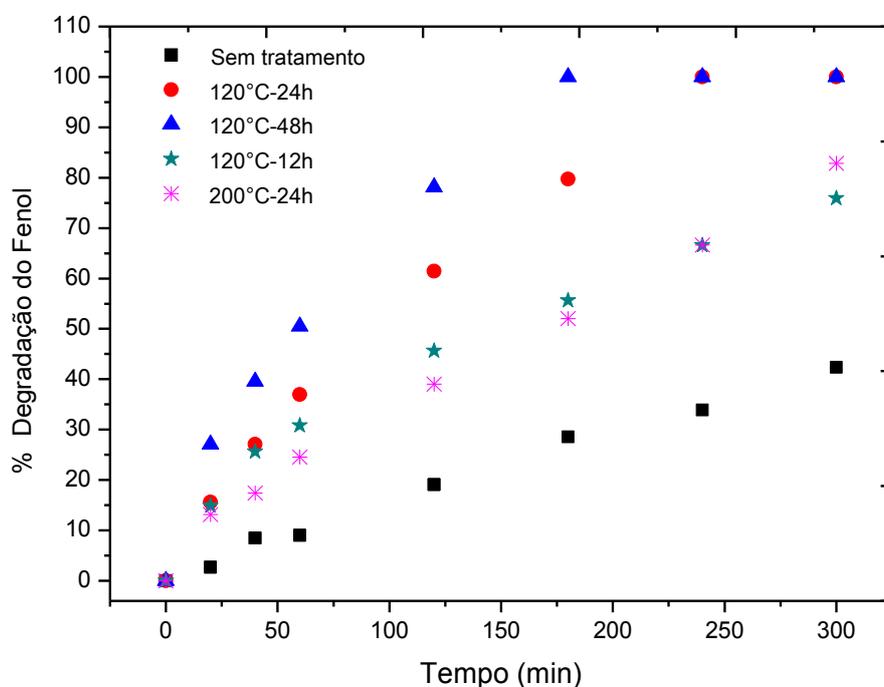
**Figura 22:** Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L<sup>-1</sup>, com 1 mg ml<sup>-1</sup> dos catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico.

Após o tratamento hidrotérmico, as amostras tratadas na temperatura de 120°C por 12 e 24 horas, quando aplicadas como catalisador no tratamento do

poluente fenol, apresentaram desempenho superior ao do precursor mesmo antes da calcinação (Figura 22). O material obtido após 24 horas de tratamento hidrotérmico apresentou uma porcentagem de degradação cerca de 10%, sendo que do material tratado por 12 horas apresentou um valor ainda maior de cerca de 12% de degradação. Estes resultados mostram que a utilização do tratamento hidrotérmico é capaz de produzir catalisadores com grande atividade fotocatalítica. Com o aumento do tempo de tratamento e da temperatura, o material não apresenta desempenho satisfatório.

A calcinação dos catalisadores foi realizada, a fim de avaliar seu efeito na atividade fotocatalítica do material.

Na Figura 23, está apresentada a porcentagem de degradação para os materiais após a calcinação na temperatura de 400°C.



**Figura 23:** Porcentagem de degradação de solução de fenol  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico, nas condições supracitadas, após calcinação em temperatura de 400°C.

Os materiais tratados em todas as condições apresentaram um rendimento melhor do que o precursor calcinado na mesma temperatura. Nota-se que ocorre uma mudança na atividade dos materiais após a calcinação. A amostra tratada hidrotérmicamente na temperatura de 120°C por 48 horas apresentou os melhores resultados. Constatou-se que após 3 horas de irradiação, já degradaram aproximadamente 100% do poluente, enquanto que a amostra obtida por tratamento hidrotérmico por 24 horas após o mesmo período promoveu uma porcentagem de degradação de cerca de 80%, não se detectou a presença do poluente após 4 horas de irradiação. A amostra que foi obtida por tratamento hidrotérmico de 12 horas promoveu 75% de taxa de degradação, após 5 horas de irradiação.

Com a elevação da temperatura de tratamento hidrotérmico para 200°C, já era esperado a diminuição da atividade, devido a formação de nanobastões com menor área superficial. Este resultado ocorreu com a amostra sem calcinar, porém após a calcinação à 400°C, verificou-se uma melhora substancial em relação ao precursor, apresentando uma taxa de degradação um pouco maior do a amostra tratada à 120°C por 12 horas, após 5 horas de irradiação, apresentando uma porcentagem de degradação de cerca de 83%.

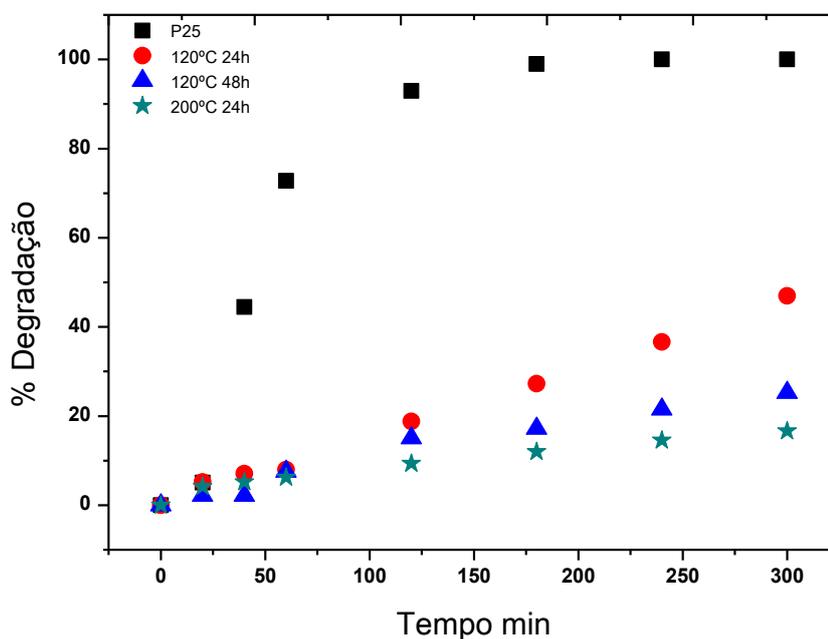
#### **4.4.2 Amostra 2: TiO<sub>2</sub> Sol Gel**

O Material obtido após tratamento hidrotérmico da amostra 2, não foi submetido a análise de fotodegradação. O estudo da morfologia do material,

previamente discutido mostrou que não foi possível a obtenção dos nanotubos. Devido a este fato, concluiu-se que os testes fotocatalíticos não contribuiriam para elucidar a atividade das estruturas nanotubulares. Sendo este um dos objetivos deste trabalho

#### 4.4.2 Amostra 3: TiO<sub>2</sub> comercial P25

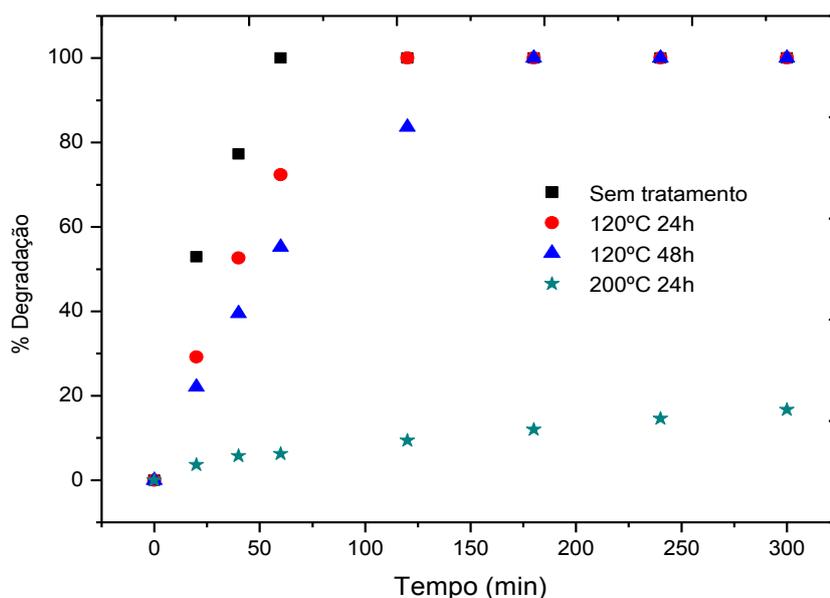
A amostra 3 antes do tratamento hidrotérmico e os materiais obtidos após o tratamento hidrotérmico, foram aplicados à fotocatalise heterogênea, utilizando o mesmo sistema da amostra anterior (Figura 24).



**Figura 24:** Porcentagem de degradação de solução de fenol 100 mg L<sup>-1</sup>, com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas.

A amostra antes do tratamento hidrotérmico apresentou um desempenho superior às amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico nas condições citadas (Figura 21), depois de 4 horas, já havia degradado em torno de 98% do poluente fenol. Os catalisadores que foram submetidos ao tratamento hidrotérmico não apresentaram desempenho superior a do precursor, atingindo no máximo 47% de degradação.

Após calcinação dos catalisadores à temperatura de 400°C (Figura 25), foi constatada uma melhor atividade fotocatalítica, quando aplicados na degradação do poluente fenol. A amostra sem tratamento apresentou porcentagem de degradação em torno de 99% depois de 1 hora. As amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico, apresentaram uma maior atividade fotocatalítica, depois de calcinadas.



**Figura 25:** Porcentagem de degradação de solução de fenol  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , com os catalisadores antes e após o tratamento hidrotérmico nas condições supracitadas, após calcinação à temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

Dentre as amostras que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico, aquela que foi tratada na temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , por 24 horas exibiu melhor atividade fotocatalítica, e degradou em torno de 100% do poluente em apenas 2 horas. A amostra obtida do tratamento hidrotérmico por 48 horas degradou 100% do poluente em 3 horas. A amostra tratada em temperatura mais elevada não apresentou resultado satisfatório, e degradou em torno de 15% da concentração inicial de fenol depois de 5 horas.

Os catalisadores derivados da amostra 3, exibiram atividade fotocatalítica inferior ao precursor, apesar de terem sido formados estruturas nanotubulares de alta área superficial. O que denota que a forma e o tamanho do catalisador não é o único fator que contribui para o aumento da atividade fotocatalítica.

Moziá<sup>59</sup> também relatou em seu trabalho a obtenção de estruturas nanotubulares a partir de uma amostra de  $\text{TiO}_2$  comercial P25, com atividade

fotocatalítica menor do que o precursor, os catalisadores também foram submetidos à calcinação em diferentes temperaturas, apesar de apresentarem atividade fotocatalítica maior do que antes da calcinação, estas permaneceram menor do que a do precursor.

Lee et al<sup>30</sup> obtiveram nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  a partir do tratamento hidrotérmico, utilizando como precursor  $\text{TiO}_2$  comercial P25 (Evonik). O material foi calcinado em diferentes temperaturas, apresentando área superficial de até  $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Entretanto ao aplicá-los em fotocatalise heterogênea na degradação do corante básico violeta 10, nenhuma das amostras apresentou porcentagem de degradação superior ao precursor.

Entre os materiais testados o que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi a amostra um, o  $\text{TiO}_2$  comercial anatásio, exibindo melhor atividade do que o precursor, mesmo antes da calcinação. A amostra três apresentou uma atividade boa, porém menor do que o precursor. Os resultados corroboram para mostrar que a atividade fotocatalítica não deve ser avaliada por um parâmetro somente, mas sim por um conjunto de fatores que influenciam nas características dos catalisadores podendo aumentar sua eficiência.

Outro fator observado neste trabalho é que ao contrário do que muitos autores relatam ter estrutura cristalina constituída somente do polimorfo anatásio, não é suficiente para obter uma elevada atividade fotocatalítica. A amostra comercial constituída somente do polimorfo anatásio apresentou baixa atividade fotocatalítica, ao contrário do esperado.

## 5. Conclusões

O tratamento hidrotérmico alcalino foi aplicado a três diferentes fontes de  $\text{TiO}_2$  proveniente. Foram utilizados dois materiais comerciais, um de composição cristalina anatásio e outro o P25 da Evonik, consistente em uma mistura de polimorfos anatásio e rutila. O terceiro material estudado foi  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método sol gel. O trabalho dividiu-se em diversas etapas como a preparação dos catalisadores em diferentes condições de tempo e temperatura, suas caracterizações por diversos métodos e suas aplicações em fotocatalise heterogênea.

Os materiais foram caracterizados a fim de determinar a morfologia, características texturais e cristalinidade das amostras. Nas amostras derivadas do  $\text{TiO}_2$  comercial cristalino anatásio, foi verificada a formação de nanotubos na temperatura de 120 °C com tempo de tratamento de 12, 24 e 48 horas. Os nanotubos obtidos se mostraram menos cristalinos do que o precursor, com maior área superficial. A temperatura de 200 °C houve a formação de nanobastões, com área superficial menor do que as amostras submetidas às outras condições de tratamento.

Do ponto de vista fotocatalítico, as amostras obtidas depois do tratamento hidrotérmico na temperatura de 120 °C por 12 e 24 horas, mostraram desempenho superior ao do precursor, mesmo antes da calcinação. Após a calcinação na temperatura de 400 °C, todas as amostras apresentaram desempenho superior a do precursor calcinado na mesma temperatura.

Nos materiais obtidos a partir do  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método sol gel, não foi observada a formação das nanoestruturas, a morfologia inicial da amostra diferiu bastante das outras amostras testadas, tratando-se de uma amostra amorfa, diferindo também em suas propriedades texturais. O tratamento hidrotérmico provocou mudança morfológica na amostra, mesmo não tendo formado os nanotubos.

Com o emprego do  $\text{TiO}_2$  comercial P25, verificou-se que com o tempo de 24 horas na temperatura de 120 °C no tratamento hidrotérmico, os nanotubos ainda não haviam se formado completamente, sendo possível distinguir duas estruturas diferentes. Em 48 horas de tratamento, foi possível verificar a existência apenas de nanotubos. Com o emprego de temperatura de 200 °C, pelo tempo de 24 horas, ocorreu a formação de nanobastões, em processo semelhante a da amostra 1. Na avaliação destes materiais como catalisadores no processo de fotocatalise heterogênea foi constatado que os catalisadores não exibem desempenho superior aos do precursor, após a calcinação à 400 °C, os nanotubos obtidos à 120 °C mostram melhor atividade como catalisadores do que os sem calcinação, porém ainda inferior a do precursor quando calcinado na mesma temperatura.

Foi possível averiguar, por meio deste trabalho que existem vários fatores que influenciam na morfologia dos materiais obtidos por meio do tratamento hidrotérmico. Partindo de um precursor amorfo, não foi possível obter nenhuma nanoestrutura as condições de tratamento empregadas. Nos materiais obtidos a partir de precursores cristalinos foi possível observar a formação dos nanotubos com subsequente formação dos nanobastões em

temperaturas mais elevadas, porém na amostra que se tratava apenas do polimorfo anatásio foi possível observar a formação das nanoestruturas com 24 horas de tratamento, tendo-se empregado o tratamento com o tempo de 12 horas, observou-se a formação uniforme dos nanotubos. A amostra derivada do  $\text{TiO}_2$  consistente de uma mistura de polimorfos (anatásio e rutila) em 24 horas de tratamento, os nanotubos ainda não haviam se formado completamente, podendo-se inferir por estes dados, que a cristalinidade e a morfologia do material de partida é um fator crucial na formação das nanoestruturas e no tempo de formação das mesmas.

Características estruturais, como área superficial, morfologia, cristalinidade e porosidade, são parâmetros importantes em catalisadores empregados em fotocatalise heterogênea. O estudo de métodos que permitam uma modulação dessas propriedades é de fundamental importância para o desenvolvimento de catalisadores de maior eficiência.

## 6. Bibliografia:

- (1) Franco, T.; Druck, G. *Ciência e Saúde Coletiva* **1998**, *2*, 61-72.
- (2) Wong, C. L.; Tan, Y. N.; Mohamed, A. R. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92*, 1669-1680.
- (3) Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A. *Water Air and Soil Pollution* **2011**, *215*, 3-29.
- (4) Britto, J. M.; Rangel, M. d. C. *Química Nova* **2008**, *31*, 114-122.
- (5) Gimene, O.; Carbajo, M. A.; Beltrão, F. J.; Rivas, F. J. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *119*, 99-108.
- (6) Grabowska, E.; Reszczynska, J.; Zaleska, A. *Water Research* **2012**, *46*, 5453-5471.
- (7) Michalowicz, J.; Duda, W. *Polish Journal of Environmental Studies* **2007**, *16*, 347-362.
- (8) Hansch, C.; McKarns, S. C.; Smith, C. J.; Doolittle, D. J. *Chemico-Biological Interactions* **2000**, *127*, 61-72.
- (9) Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Brown, R.; Hashib, M. A. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92*, 311-330.
- (10) CETESB *Ficha de Informação Toxicológica* **2010**.
- (11) Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P. *Química Nova* **2000**, *23*, 504-511.
- (12) Poyatos, J. M.; Munio, M. M.; Almecija, M. C.; Torres, J. C.; Hontoria, E.; Osorio, F. *Water Air and Soil Pollution* **2010**, *205*, 187-204.
- (13) Jardim, W. F.; Nogueira, R. F. P. *Química Nova* **1998**, *21*, 69-72.
- (14) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2008**, *9*, 1-12.
- (15) Herrmann, J.-M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *99*, 461-468.
- (16) Braslavsky, S. E.; Braun, A. M.; Cassano, A. E.; Emeline, A. V.; Litter, M. I.; Palmisano, L.; Parmon, V. N.; Serpone, N.; Alfano, O. M.; Anpo, M.; Augugliaro, V.; Bohne, C.; Esplugas, S.; Oliveros, E.; von Sonntag, C.; Weiss, R. G.; Schiavello, M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 931-1014.
- (17) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253-278.
- (18) *Photocatalysis: science and technology*; Kaneco, M.; Okura, I., Eds.: Japan, 2002.
- (19) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. *Water Research* **2010**, *44*, 2997-3027.
- (20) Sin, J. C.; Lam, S. M.; Mohamed, A. R.; Lee, K. T. *International Journal of Photoenergy* **2012**, *23*.
- (21) Banerjee, A. *Nanotechnology, Science and Applications* **2011**, *4*, 35-65
- (22) Kumar, S. G.; Devi, L. G. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 13211-13241.
- (23) Diebold, U. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53-229.
- (24) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Jr. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735-758.
- (25) Henderson, M. A. *Surface Science Reports* **2011**, *66*, 185-297.
- (26) Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R. *Applied Catalysis a-General* **2009**, *359*, 25-40.
- (27) Yang, Y.; Zhong, H.; Tian, C. *Research on Chemical Intermediates* **2011**, *37*, 91-102.
- (28) Zhang, Z. B.; Wang, C. C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10871-10878.
- (29) Peng, T. Y.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947-4952.
- (30) Lee, C.-K.; Lyu, M.-D.; Liu, S.-S.; Chen, H.-C. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2009**, *40*, 463-470.
- (31) Wang, F.; Shi, Z.; Gong, F.; Jiu, J.; Motonari, A. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2007**, *15*, 754-759.

- (32) Attar, A. S.; Ghamsari, M. S.; Hajiesmaeilbaigi, F.; Mirdamadi, S.; Katagiri, K.; Koumoto, K. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113*, 856-860.
- (33) Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2807-2824.
- (34) Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. *Química Nova* **2009**, *32*, 2181-2190.
- (35) Panniello, A.; Curri, M. L.; Diso, D.; Licciulli, A.; Locaputo, V.; Agostiano, A.; Comparelli, R.; Mascolo, G. *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *121*, 190-197.
- (36) Bavykin, D. V.; Cressey, B. A.; Light, M. E.; Walsh, F. C. *Nanotechnology* **2008**, *19*.
- (37) Boyle, T. J.; Lambert, T. N.; Pratt, H. D., III; Lu, P.; Griego, J. J. M.; Bush, N.; Chavez, C. A.; Welk, M. *Journal of Materials Science* **2010**, *45*, 1744-1759.
- (38) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163.
- (39) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1307-+.
- (40) Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry: An Introduction*; 3 rd ed., 2005.
- (41) Menzel, R.; Peiro, A. M.; Durrant, J. R.; Shaffer, M. S. P. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 6059-6068.
- (42) Tsai, C. C.; Teng, H. S. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4352-4358.
- (43) Yanqing, Z.; Erwei, S.; Zhizhan, C.; Wenjun, L.; Xingfang, H. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1547-1551.
- (44) Li, X.; Jiao, Q.; Zhao, Y.; Li, H. In *Advanced Engineering Materials, Pts 1-3*; Zeng, J. M. L. T. S. M. S. J. J. Z. Y. Y. D. G., Ed., 2011; Vol. 194-196.
- (45) Zhang, S.; Peng, L. M.; Chen, Q.; Du, G. H.; Dawson, G.; Zhou, W. Z. *Physical Review Letters* **2003**, *91*.
- (46) Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 3370-3377.
- (47) Kukovecz, A.; Hodos, N.; Horvath, E.; Radnoczi, G.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17781-17783.
- (48) Lu, H.; Zhao, J.; Li, L.; Zheng, J.; Zhang, L.; Gong, L.; Wang, Z.; Zhu, Z. *Chemical Physics Letters* **2011**, *508*, 258-264.
- (49) *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*; Eaton, L. S. C. A. E. G. A. D., Ed., 2003; Vol. 20.
- (50) Barrettt, E. P.; Joyner, L. C.; Halenda, P. P. *Journal of American Chemistry Society* **1951**, *73*, 373.
- (51) Wang, N.; Lin, H.; Li, J.; Zhang, L.; Lin, C.; Li, X. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 3564-3566.
- (52) Seck, E. I.; Doña-Rodríguez, J. M.; Pulido Melián, E.; Fernández-Rodríguez, C.; González-Díaz, O. M.; Portillo-Carrizo, D.; Pérez-Peña, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *400*, 31-40.
- (53) Song, S.; Liu, Z. W.; He, Z. Q.; Zhang, A. L.; Chen, J. M. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 3913-3918.
- (54) Elsanousi, A.; Elssfah, E. M.; Zhang, J.; Lin, J.; Song, H. S.; Tang, C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14353-14357.
- (55) Morgan, D. L.; Zhu, H.-Y.; Frost, R. L.; Waclawik, E. R. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3800-3802.
- (56) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: Surface, area, pore size and density*, 2004.
- (57) Roque-Malherbe; M.A., R. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, 2007.

- (58) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201-2218. (59) Mozia, S. *Catalysis Today* **2010**, *156*, 198-207.

## 7. Súmula Curricular

**Aline Maxiline Pereira Oliveira**

*Nacionalidade: Brasileira*

### **Formação Acadêmica:**

Universidade de São Paulo (USP)

Mestrado em Ciências Químicas

Cursando 2009 – Atual

Faculdade de São Bernardo do Campo (FASB)

Bacharel em Ciências Químicas

Título do TCC: Recuperação de prata em resíduos de laboratórios acadêmicos

Orientadora: Profa. Dra Márcia Guekezian

2005-2008

Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas

Técnica em Química

2003-2004

### **Experiência Profissional:**

2009-Atual

Técnica em laboratório Didático – Área Química

Universidade Federal do ABC

2006-2008

Técnica de laboratório

Kurita do Brasil Ltda

**Idiomas:**

Nível avançado em inglês para leitura, escrita e conversação.

**Trabalhos publicados em anais em congressos:**

OLIVEIRA, A. M. P., HEWER, T. L. R., FREIRE, R. S. Obtenção de nanoestruturas de dióxido de titânio e aplicação no processo de fotocatalise heterogênea In: VI Encontro Nacional sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), 2011, Rio de Janeiro. VI Encontro Nacional sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA). , 2011.