

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA MULTIINSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS E
RENDIMENTO QUÂNTICO DE GERAÇÃO DE RADICAIS
HIDROXILA EM AMOSTRAS SINTETIZADAS DE DIÓXIDO
DE TITÂNIO**

PAULO DOS SANTOS BATISTA

Uberlândia-MG

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA MULTIINSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS E
RENDIMENTO QUÂNTICO DE GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA
EM AMOSTRAS SINTETIZADAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Paulo dos Santos Batista

Tese apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Química como
parte dos requisitos para obtenção do
título de DOUTOR EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

“Somos feitos da mesma matéria dos nossos sonhos”

William Shakespeare

Dedico esse trabalho a um pequeno jardim na minha infância. Um jardim com minhocas, plantas, pedrinhas, bichinhos e uma Rosa cor de chá de olhos bem verdes. Nele produzi minhas primeiras experiências.

para Dedé (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela orientação que possibilitou a execução desse trabalho.

Ao Dr. Valdemir Velani e a Dra. Hosana Maciel Velani (Nanobrax – Sol. Tecnológicas e Prest. Serviços, Ltda) pelos comentários, instruções e perspectivas.

Ao Prof. Dr. Newton Barbosa Neto, pela amizade e apoio na retomada da carreira científica.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf (DEQ-UFSCar) pelas análises de DRX, ao Prof. Dr. Ricardo Reis Soares (DEQ-UFU) pelas medidas de área superficial e a Prof. Dra. Maria Emília (IQ-UFG) pela acolhida em seu laboratório e comentários sobre o trabalho.

Ao Prof. MSc. Danilo Ribeiro de Souza (ICADS-UFBA), pela amizade, companherismo e comentários científicos.

A Sra. Mayta Mamede secretária da COPGQ e ao Prof.Dr. Reinaldo Ruggiero pela atenção dada durante esse período.

A Dr. Juliana Milanez (DEQ-UFSCar), ao MSc. Flávio Santos Freitas (IQ-UNICAMP) e ao MSc. Leandro Gustavo da Silva (DEQ-UFU) pela atenção dada as análises dos materiais encaminhados.

Ao Físico Paulo S. Muller Jr., pelo companheirismo no desenvolvimento das experiências e suporte ao trabalho.

Ao empenho dos colegas de laboratório, Marcela, Weverson, Diesley, Fernanda, Danielle, Karen, Cecília, Juliane e Vítor, que fazem do LAFOT ambiente propício à produção científica.

Aos meus amigos do IF-UFU Paulão, Márcia, Hugo, Gustavo, Rodolfo, Silésia, Roni, Terézi e Siri à Sandra Lúcia Nogueira pela atenção, companherismo e amizade.

Ao técnico da oficina mecânica da Física Edmar pelo cuidado e atenção dada às inúmeras solicitações

À minha mãe Rosete, pelo seu esforço pessoal e pela sua coragem em tempos difíceis.

Aos meus Tios: Rosinete, Rosália, Rozilda, Rômulo e Rosalvo pelo exemplo do incansável espírito jovem que tanto me estimula.

Ao Sr. José Leonício, Sra. Ofélia Rosante e a Sra. Aparecida de Fátima Ennes Saldanha pela ajuda incondicional, que possibilitaram horas inestimáveis de estudo.

À CAPES, FAPEMIG, ao CNPq e a Nanobrax Soluções Tecnológicas e Prestação de Serviços Ltda., pelo suporte financeiro.

Creio que todos os esforços, que culminaram nesse trabalho não teriam sido possíveis sem a presença desse coletivo, ao qual por diversas vezes recorri e pelo qual fui amparado. No entanto, sem a presença cotidiana da minha companheira Daniela Gomes, do meu filho Valentim e da fé em Deus, os obstáculos transpostos nesse pequeno trecho caminhado teriam sido muito maiores.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1 - INTRODUÇÃO	18
1.1 - ASPECTOS GERAIS.....	18
1.2 - O DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2	23
1.3 – MÉTODOS DE SÍNTESE DO TiO_2	26
1.4 –TEORIA DA NÚCLEAÇÃO DE SÓLIDOS E A FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TiO_2	30
1.5 - O SEMICONDUTOR TiO_2 E A FOTOCATÁLISE	33
2 - OBJETIVOS.....	39
2.1- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 - REAGENTES.....	40
3.2 – TiO_2 1-G	40
3.2.1 - MACROEMULSÃO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES	41
3.2.1.1 - LAVAGEM DAS EMULSÕES OBTIDAS	43
3.2.2 – SOL-GEL SOB AÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	44
3.2.3 - SOLUBILIZAÇÃO DIRETA DO PRECURSOR EM 2-PROPANOL	45
3.3 – TiO_2 2-G	46

3.3.1 - SOLUBILIZAÇÃO DIRETA DO PRECURSOR EM UMA SÉRIE DE MONOALCOÓIS	46
3.4 - CARACTERIZAÇÕES	47
3.4.1 - MEDIDAS DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)	48
3.4.2 - CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS	48
3.4.3 - AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	49
3.4.4 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	49
3.4.5 - ESTIMATIVA DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE FORMAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 – MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DE TiO_2	52
4.1.1- SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE TiO_2 POR MACROEMULSÃO.....	53
4.1.1.1 - USANDO SURFACTANTE CATIÔNICO	54
4.1.1.2 – COM SURFACTANTE NEUTRO.....	56
4.1.2 – SÍNTESE DO TiO_2 PELO MÉTODO SOL-GEL.....	59
4.1.3 - SÍNTESE DO TiO_2 PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO	61
4.1.3.1 SÍNTESE POR SECAGEM DIRETA	76
4.2 - ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA NOS TiO_2 SINTETIZADOS	83
4.2.1 - TiO_2 OBTIDOS PELOS MÉTODOS DA MACROEMULSÃO E SOL-GEL	83
4.2.2 – TiO_2 OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE MONOALCOÓIS.....	87
4.3 – ESTIMATIVA DO <i>BAND GAP</i> ATRAVÉS DOS ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS DIFERENTES TiO_2 SINTETIZADOS	92
4.4 – ESTIMATIVA DA ÁREA SUPERFICIAL DOS DIFERENTES ÓXIDOS SINTETIZADOS	95
4.5 - ESTIMATIVA DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE PRODUÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA PELOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	97
5 - CONCLUSÃO	105
6 - ANEXOS	106

ANEXO 1: FICHA CRISTALOGRÁFICA JCPDS PARA O POLIMORFO ANATASE.....	107
ANEXO 2: FICHA CRISTALOGRÁFICA JCPDS PARA O POLIMORFO RUTILO.....	108
ANEXO 3: HISTÓRICO DE OUTRAS ATIVIDADES DURANTE O DOUTORADO	109
A) PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS, COM APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS.....	109
B) DISCIPLINAS CURSADAS E APROVEITAMENTO.....	110
C) PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS	111
D) PARTICIPAÇÃO EM BANCA EXAMINADORA	112
E) OUTRAS ATIVIDADES	112
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

1-G – Fotocatalisadores da primeira geração de síntese

2-G – Fotocatalisadores da segunda geração de síntese

ΔG^* - Variação da Energia Livre de Gibbs do Núcleo Crítico

c^* - concentração de moléculas no núcleo crítico

$\Delta\mu$ – Variação do potencial químico

P_{crit} – Probabilidade de formação de uma partícula a partir de um núcleo crítico

k – Constante de Boltzman

T- Temperatura absoluta em Kelvin

R- Raio de uma esfera

ΔG – Variação da Energia Livre de Gibbs

ρ_s – Densidade de uma partícula sólida

γ – Tensão superficial

V_b - Barreira de energia para agregação de partículas

A – Constante de Hamaker

ϵ_0 – Permisividade do vácuo

ϵ – Constante dielétrica

K – Constante de Debye-Huckel

Ψ – Potencial de superfície de uma partícula

D – Diâmetro de uma partícula

E_v – Energia da banda de Valência

E_c - Energia da Banda de Condução

h – Constante de Planck

λ – Comprimento de onda

$OH^\bullet$ - Radicais hidroxila

$(\Phi_{OH^\bullet})$ Rendimento quântico de geração de radicais hidroxila

e^- - Elétrons produzidos na banda de valência

h^+ - Elétrons produzidos na banda de condução

DDL - diacetildihidrolutidina

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Distribuição da demanda de água por atividades humana (Fonte: Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente).	19
FIGURA 2 - Distribuição de recursos hídricos do planeta Terra.	20
FIGURA 3 - Estruturas polimórficas do TiO_2	23
FIGURA 4 – Distribuição mundial das fontes de TiO_2	24
FIGURA 5 - Representação esquemática do processo de síntese de dióxido de titânio envolvendo o método de padrões esféricos: Na etapa 1 ocorre a sedimentação das esferas; na etapa 2 ocorre a infiltração da solução de precursor; na etapa 3 ocorre a cristalização, precipitação ou condensação da solução, e na etapa 4, a aplicação de calor produz a conversão em dióxido de titânio e a eliminação dos padrões, deixando a estrutura uniformemente porosa.....	29
FIGURA 6 - Representação esquemática do modelo de bandas eletrônicas para um semicondutor típico. E_c representa a energia da banda de condução e E_v representa a energia da banda de valência.	34
FIGURA 7 - Representação esquemática do processo de produção de radicais oxidantes a partir de uma partícula de TiO_2 em solução.....	36
FIGURA 8 - Estágios ocorridos durante a síntese envolvendo macroemulsão com adição de íons prata.	41
FIGURA 9 – Representação de um poro na estrutura do TiO_2 (a); Representação de uma partícula livre, esférica (b).....	53
FIGURA 10 – Modelo proposto para a formação de micelas invertidas, dando origem a uma emulsão.....	55
FIGURA 11 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós a base de TiO_2 contendo prata, obtido via macroemulsão na presença de surfactante catiônico CTAB.	56
FIGURA 12 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do TiO_2 contendo íons prata, obtido via macroemulsão com o surfactante Triton X-100, obtido na segunda geração de síntese.	57
FIGURA 13 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, para o TiO_2 contendo íons prata, obtido via macroemulsão com o surfactante Triton X-100, obtido na segunda geração de síntese. Detalhe da superfície com aumento de 19400X.	58
FIGURA 14 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO_2 , obtidos via adição de H_2O_2 ao gel precursor.	59
FIGURA 15 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO_2 contendo molibdênio (VI), obtido pela adição de peróxido de hidrogênio diretamente sobre o gel.....	60
FIGURA 16 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO_2 contendo molibdênio (VI), obtido pela adição de peróxido de hidrogênio diretamente sobre o gel, e tratamento térmico a 600 °C.....	61
FIGURA 17 - Representação do processo de nucleação em um sistema metaestável. No detalhe, a formação de agregados.	63
FIGURA 18 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 2-propanol (1-G).....	68
FIGURA 19 – Fotomicrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 2-propanol 2-G. Os detalhes na figura evidenciam a formação de partículas esféricas.....	69

FIGURA 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool metílico.	71
FIGURA 21 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool etílico.	72
FIGURA 22 – Fotomicroscopia, indicando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool etílico.	73
FIGURA 23 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 1-butanol.	74
FIGURA 24 – Fotomicrografia, indicando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), para o TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 1-butanol (2-G). No detalhe é indicado o diâmetro das partículas esféricas formadas.	75
FIGURA 25 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).	76
FIGURA 26 - Fotomicrografia apresentando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).	78
FIGURA 27 – Fotomicrografia apresentando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), para partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).	78
FIGURA 28 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe da estrutura no formato de bastões.	79
FIGURA 29 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe dos bastões orientados radialmente.	80
FIGURA 30 - Fotomicrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe dos bastões cilíndricos.	81
FIGURA 31 - Difratoograma dos pós de óxidos obtidos pelos processos de macroemulsão e por sol-gel. Os TiO_2 obtidos foram: a) sg-Mo600, processo sol-gel com adição de molibdênio e tratado termicamente a 600°C; b) sg-Mo processo sol-gel com adição de molibdênio e tratado termicamente a 450°C; c) sg- H_2O_2 processo sol-gel com a ação oxidativa do peróxido de hidrogênio; d) CTAB, processo envolvendo a macroemulsão na presença do surfactante; e) CTAB-Ag, óxido preparado por macroemulsão na presença de CTAB, com a adição de prata; f) Triton X, TiO_2 obtido no processo de macroemulsão com o surfactante Triton X-100; g) Triton X-Ag, óxido preparado no processo de macroemulsão com o surfactante Triton X-100, com a adição de prata.	84
FIGURA 32 - Difratoograma dos diferentes pós de TiO_2 obtidos na segunda geração de síntese. Secagem é o TiO_2 obtido a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio. Metanol, Etanol, Butanol, 2-propanol representam os TiO_2 obtidos a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio em solução desses alcoóis, separadamente... ..	88
FIGURA 33 – Variação do tamanho do cristalito da fase Anatase em função da constante dielétrica do solvente utilizado para solvatação do tetraisopropóxido de titânio.	90
FIGURA 34 - Difratoograma de diferentes pós de TiO_2 , obtidos na primeira e segunda geração de síntese. Secagem é o TiO_2 obtido a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio; 2-Propanol 2-G representa o TiO_2 obtido a partir da solubilização do tetraisopropóxido em álcool isopropílico, no processo de síntese de segunda geração; Triton-X representa o pó obtido a partir do processo de macroemulsão	

usando o surfactante Triton X-100; sg-H ₂ O ₂ representa o pó obtido no processo sol-gel, com ação oxidante do peróxido de hidrogênio.	91
FIGURA 35 – Estimativa do <i>band gap</i> dos diferentes óxidos de titânio obtidos por diferentes processos de síntese.	93
FIGURA 36 – Estimativa indireta da concentração de formaldeído, através da absorção óptica da diacetildihidrolutidina, segundo a lei de Lambert Beer, para as leituras efetuadas a 412 nm.	98
FIGURA 37 – Classificação do rendimento quântico de produção de radicais hidroxila em função da área superficial total do TiO ₂ normalizado pela fração da fase anatase presente no material.	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Potencial redox de algumas espécies envolvidas em processos oxidativos.....	38
TABELA 2 - Reagentes empregados na síntese de TiO_2 puro e com prata na presença de Triton-X100.....	42
TABELA 3 - Reagentes empregados na síntese de TiO_2 puro e com prata, na presença de CTAB.....	43
TABELA 4 - Reagentes empregados na síntese do TiO_2 puro e contendo molibdênio, a partir da solubilização do precursor em acetona.....	45
TABELA 5 - Reagentes empregados na síntese do TiO_2 a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio em 2-propanol.....	45
TABELA 6 - Solventes e reagentes empregados na síntese por precipitação em monoálcoois.....	47
TABELA 7 – Constante dielétrica (ϵ), tensão superficial (γ) e viscosidade (η) dos monoálcoois escolhidos para a síntese de TiO_2 pelo método da precipitação.	64
TABELA 8 – Estimativa da relação entre o número de moléculas de tetraisopropóxido de titânio para 1000 moléculas dos diferentes solventes empregados.	66
TABELA 9 - Rendimentos finais das reações de síntese e característica visual dos produtos obtidos.....	82
TABELA 10 - Correspondência entre a fração fase Anatase (W_A), e o tamanho do cristalito (TC) de anatase e rutilo, obtidos na síntese do TiO_2	85
TABELA 11 - Correspondência entre a proporção de fase anatase, tamanho do cristalito da fase anatase e constante dielétrica do solvente, para os óxidos obtidos através da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, seguida de precipitação em diferentes solventes, e por secagem direta.	89
TABELA 12 - Estimativa da energia de ' <i>band gap</i> ' (E_G) dos diferentes TiO_2 , obtida a partir de medidas de reflectância difusa.	94
TABELA 13 – Rendimento quântico de geração de radicais hidroxila, energia de <i>band gap</i> (E_G) e outros parâmetros experimentais estimados para os TiO_2 sintetizados.	100

RESUMO

No presente trabalho foram empregadas três diferentes metodologias de síntese (sol-gel, macroemulsão, precipitação do dióxido de titânio (TiO_2), a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado por diferentes monoalcoóis), para a obtenção de nanomateriais fotoativos baseados TiO_2 . As diferentes amostras obtidas foram caracterizadas por técnicas instrumentais que permitiram estimar a área superficial específica (BET), a estrutura (DRX), o '*band gap*' (DRS) e a morfologia (MEV-FEG).

A obtenção de pós de TiO_2 utilizando o método sol-gel e macroemulsão geraram diferentes distribuições de polimorfos nos materiais. A introdução de íons modificadores induziu a formação de fases secundárias, agregados dispersos na superfície das partículas, e aumentou a fotoatividade desses materiais.

A síntese baseada na precipitação do TiO_2 a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado por diferentes monoalcoóis, levou à formação de microesferas de TiO_2 com diferentes tamanhos, as quais apresentaram o interior preenchido com nanoesferas. O polimorfo anatase foi a estrutura cristalina majoritariamente encontrada nos pós obtidos por esse método. O tamanho dos cristalitos de anatase variou de 19 nm a 28 nm, e o tamanho médio das nanoesferas foi de 25 nm. A fotoatividade do TiO_2 sintetizado foi estimada através da sua capacidade em fotogerar radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$).

O $\Phi_{\text{OH}^\bullet}$ estimado foi correlacionada com a área superficial específica da fração do polimorfo anatase encontrada nos diferentes TiO_2 sintetizados. A partir desse parâmetro foi possível estabelecer um vínculo entre o método de produção do TiO_2 e sua ação fotocatalítica aparente. Dos óxidos sintetizados, o mais promissor segundo esse parâmetro foi o obtido a partir da hidrólise 2-G do tetraisopropóxido de titânio solvatado em 2-propanol, que apresentou $\Phi_{\text{OH}^\bullet} = 4,3\%$, o valor mais próximo do estimado para o TiO_2 P25 (6,0%) na série dos óxidos sintetizados.

A simplificação das etapas de síntese e a minimização do consumo de reagentes para a obtenção de TiO_2 fotoativo para emprego em fotocatalise heterogênea e em sistemas de conversão de energia solar em elétrica, constituíram-se em estratégias empregadas no desenvolvimento do trabalho.

Palavras-chave: TiO₂, fotoatividade, rendimento quântico de produção de radicais hidroxila, fotocatalise heterogênea, conversão de energia.

ABSTRACT

In the present study employed three different methods of synthesis (sol-gel, macroemulsion, precipitation of titanium dioxide by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide solvated in different monoalcohols) aiming to obtain photoactive nanomaterials based TiO₂. The samples obtained were characterized by instrumental techniques that allowed us to estimate the specific surface area (BET), structure (XRD), the band gap (DRS) and morphology (SEM-FEG).

The powders of TiO₂ obtained using sol-gel method and macroemulsion generated different distributions of polymorphic materials. The introduction of modifier ions induces the formation of secondary phases, formation of aggregates dispersed on the surface of the particles, and increased the photoactivity of these materials.

The synthesis based on precipitation of TiO₂ by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide solvated by different monoalcohols led to the formation of TiO₂ microspheres with different sizes, which showed its interior filled with nanospheres. The polymorph anatase was the main crystalline phase found in powders obtained by this method. The crystallite sizes of anatase ranged from 19 nm to 28 nm, and the average size of nanospheres was 25 nm. The photoactivity of the synthesized TiO₂ was estimated by its ability in photogenerate hydroxyl radicals (OH•).

The estimated $\Phi_{OH\bullet}$ was correlated with the specific surface area of the fraction of anatase polymorph found in the different synthesized TiO₂. From this parameter, it was possible to establish a connection between the production method of TiO₂ and its apparent photocatalytic action. Between the synthesized oxides, the most promising, based in this parameter, was the obtained by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide solvated in 2-propanol, which presented $\Phi_{OH\bullet} = 4,3\%$, the value closest to the estimated for TiO₂ P25 (6,0%) in the series of synthesized oxides.

The simplification of the stages of synthesis and minimizing the consumption of reagents to obtain photoactive TiO₂ aiming its use in heterogeneous photocatalysis

and systems for converting solar energy into electricity, were strategies employed in this work.

Keywords: TiO_2 , photoactivity, quantum yield of production of hydroxyl radicals, heterogeneous photocatalysis, energy conversion.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - ASPECTOS GERAIS

Historicamente, a água tem exercido um importante papel no desenvolvimento da atividade humana. Atualmente, vem se consolidando como um recurso natural estratégico no cenário mundial para o desenvolvimento da economia moderna (Porto-Gonçalves, 2006). O crescimento econômico extrapola o contexto urbano-industrial vivido no século passado. Na área rural, a superação de antigos paradigmas e a adoção de novas tecnologias tem impulsionado o aumento da produção agrícola. As pesquisas em genética e os modernos maquinários têm alavancado uma produtividade maior nas atividades ligadas à agricultura e à pecuária. Não obstante, a abertura de novas fronteiras agrícolas também tem sido responsável pela intensa atividade do setor, que cada vez mais tem a responsabilidade de suprir a crescente demanda por alimentos (Filho, 1994; Becker, 2001).

O Brasil possui uma posição privilegiada frente a outros países com relação à disponibilidade de recursos naturais: 17% da água potável do planeta encontram-se armazenados em bacias hidrográficas e aquíferos subterrâneos; a maior floresta de regime tropical do planeta se encontra no nosso território; aliado a isso, o nosso território é privilegiado por um grande período de insolação anual e um regime de ventos e marés favoráveis à exploração energética. Esse conjunto de fatores credencia o Brasil como uma nação com grande potencial de desenvolvimento, uma vez que seus recursos naturais constituem um importante pilar tanto para o desenvolvimento industrial como agrícola.

O alargamento da fronteira agrícola, impulsionado pela crescente demanda por alimentos tem exercido uma grande pressão sobre os recursos naturais, especialmente sobre a água doce, cujo consumo tem aumentado em função da sua crescente utilização nos processos de irrigação e controle de pragas das lavouras.

Segundo a ONU*, os percentuais de demanda da água doce disponível estão agrupados na Figura 1.

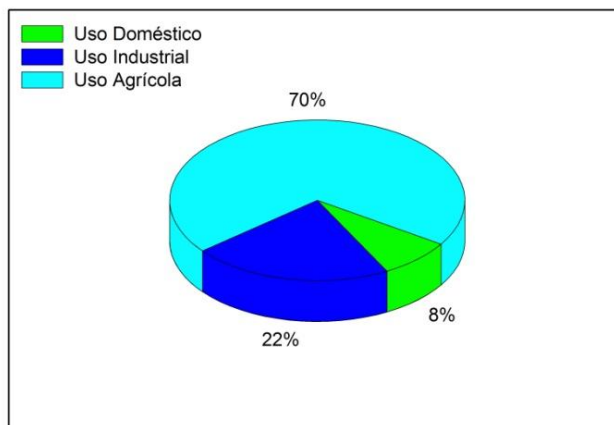


FIGURA 1 - Distribuição da demanda de água por atividades humana (Fonte: Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente).

A relação entre o rápido aumento da população mundial, aumento da produção industrial e expansão das fronteiras agrícolas possuem raízes no capital e no desenvolvimento tecnológico, impulsionando um intenso comércio mundial entre nações. Tudo isto tem ocorrido de forma contínua, crescente e acelerada, ocasionando o aumento da demanda mundial por água doce, cuja abundância e disponibilidade é bem pequena em termos percentuais, como pode ser visualizado na Figura 2.

* ONU, Manual de Educação para o Consumo Sustentável, 2000.

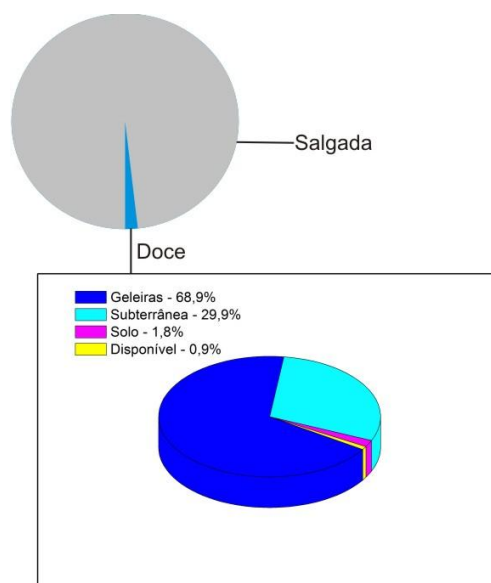


FIGURA 2 - Distribuição de recursos hídricos do planeta Terra.

A maior fonte de água encontra-se nos oceanos: 97,5% (água salgada). Resta o percentual de apenas 2,5% como água doce, distribuídos, aproximadamente da seguinte maneira: 68,9% em geleiras, calotas polares ou regiões montanhosas; 29,9% em águas subterrâneas; 0,9% na umidade do solo, terrenos alagadiços e pântanos; 0,3% correspondente à água disponível na superfície do planeta, em rios e lagos.

Agravando a questão da disponibilidade da água doce no planeta está o fato de que, em diversas regiões, o acesso aos recursos hídricos naturais tem diminuído em função da seca de rios e lagos. O surgimento de novas áreas desérticas e alagamentos frequentes nas cidades são aspectos visíveis das alterações climáticas, alterações estas que guardam estreita relação com as enormes emissões de gases dos carros e das indústrias, que provocam alterações deletérias na camada de ozônio e tem contribuído para o aumento do efeito estufa no planeta (Porto-Gonçalves, 2006). A grande emissão de substâncias tóxicas na atmosfera e nos corpos hídricos tais como pesticidas, hormônios, fármacos, corantes, gorduras e surfactantes, entre outras, tem ocasionado, por seu turno, inúmeros problemas à sustentabilidade dos ecossistemas, sendo esses alguns exemplos relacionados à poluição gerada pela atividade humana (Torres e Costa, 2006).

Ressalta-se que, de forma geral, boa parte dos problemas é fruto do descarte *in natura* desses resíduos na água (esgotos, rios, oceano). Em algumas cidades, a

emissão de corantes provenientes de indústrias de alimentos e têxteis ocorre principalmente nos rios, durante a noite, na tentativa de burlar as legislações vigentes. Os prejuízos ocasionados à biota por esse tipo de descarte são incalculáveis (Nogueira, 1995).

O tratamento das águas servidas é um dos principais exemplos do complexo problema do uso, descarte e recuperação da água. As novas políticas de utilização dos recursos hídricos e os efeitos da pressão exercida sobre o aumento na demanda do consumo de água e sua efetiva disponibilidade para esse fim, fazem com que novos e diferenciados processos de tratamento sejam buscados, planejados e aplicados, visando a reciclagem da água (Herrmann, Guillard *et al.*, 2002).

Novas abordagens para aprimorar o tratamento de efluentes são necessárias, juntamente com ações coordenadas que visem minimizar a produção de resíduos orgânicos, principalmente os perigosos ou biorecalcitrantes. Com isso, o desenvolvimento e o emprego de novas tecnologias capazes de responder à demanda por processos ambientalmente seguros, ou seja, capazes de executar a oxidação total desses compostos (mineralização) (Machado, Miranda *et al.*, 2003; Sattler, Funken *et al.*, 2004; Wojnárovits, Palfi *et al.*, 2007) - não apenas transferindo-os de fase - são fundamentais para assegurar o desenvolvimento econômico seguro e responsável, garantindo a sustentabilidade do planeta.

Segundo o Programa Hidrológico Internacional da Organização das Nações Unidas (Annan, 2005), o incentivo a novas condutas ambientais, através de medidas econômicas e programas educacionais, é necessário para que sejam minimizados os impactos gerados pelo elevado consumo de água doce. Ações focalizadas sobre consumo e aproveitamento da água na atividade agrícola poderiam ser responsáveis por uma efetiva diminuição da enorme pressão sobre a demanda e as atuais reservas desse recurso.

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes, baseadas nos Processos Oxidativos Avançados (POA), tem contribuído de forma significativa para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias, especialmente aquelas contaminadas com substâncias biorrecalcitrantes (Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Sattler, Funken *et al.*, 2004). A Fotocatálise Heterogênea (FH) faz parte do conjunto dos POA e se baseia em reações fotoquímicas desenvolvidas na

superfície de óxidos semicondutores tais como o Dióxido de Titânio (TiO_2), quando exposto a radiação com energia adequada.

Ao longo dos últimos 35 anos, a abertura dessa enorme fronteira científica tem mobilizado inúmeros cientistas, educadores e profissionais em geral, imbuídos na busca de novos materiais, processos, condutas e ações para esse fim (Fujishima e Honda, 1972; Fujishima e Zhang, 2006). O desenvolvimento de novos fotocatalisadores baseados no dióxido de titânio, com propriedades modificadas, mais sensíveis ao aproveitamento da radiação solar, e por isso mais indicados para o emprego em sistemas de fotocátalise heterogênea, é o objetivo deste trabalho. Nele, procura-se descrever a linha metodológica desenvolvida no trabalho de síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de Titânio (TiO_2). Espera-se que esses novos fotocatalisadores possam apontar diferentes caminhos na busca de novos materiais para o emprego da tecnologia solar, e que efetivamente possam contribuir para o tratamento de efluentes industriais que não encontram nos processos atuais condições adequadas para a destruição de substâncias recalcitrantes.

Originalmente o trabalho de síntese e caracterização buscou fundamento em três referenciais experimentais, os quais propiciaram a síntese dos denominados **fotocatalisadores de primeira geração (1-G)**. A partir da caracterização dos materiais da primeira geração, novas possibilidades começaram a ser delineadas para a síntese de novos fotocatalisadores. Os resultados obtidos motivaram aprimoramentos e modificações nas rotas sintéticas que resultaram nos chamados **fotocatalisadores de segunda geração (2-G)**. O óxido de titânio P25 da Evonick-Degussa foi empregado como material de referência para os estudos desenvolvidos nesta Tese.

1.2 - O DIÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2

O Dióxido de Titânio (TiO_2) cristalino é encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: Anatase, com estrutura tetragonal; Rutilo, também com estrutura tetragonal, e Broquita, com estrutura ortorrômbica. Dentre esses polimorfos, o mais estável termodinamicamente é o Rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão da Anatase, a qual, por sua vez é o polimorfo de maior fotoatividade (Diebold, 2004). O polimorfo Broquita é o menos estudado dentre os três, apresentando pouca aplicabilidade, pouca disponibilidade natural, alto custo de produção e baixo valor comercial até o presente.

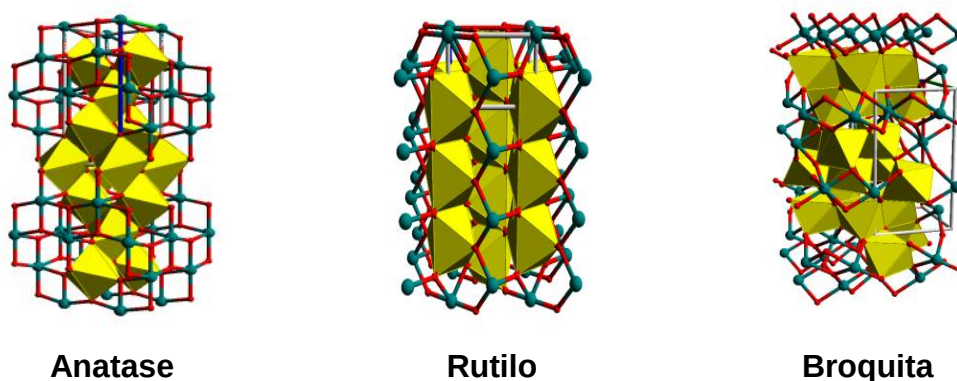


FIGURA 3 - Estruturas polimórficas do TiO_2 .

O TiO_2 é um material com um futuro bastante promissor em ciência de materiais, por sua abundância, baixa toxicidade (Wang , Sanderson *et al.*, 2007; Warheit, Webb *et al.*, 2007), boa estabilidade química em diferentes pH, fotosensibilidade e fotoestabilidade. Na natureza é encontrado principalmente sob a forma do mineral *Ilmenita* (Wu, Li *et al.*, 2010), que pode ser processado industrialmente por dois processos químicos diferentes: o da via por sulfato e o da via por cloreto, resultando em diferentes alcóxidos produzidos, que por hidrólise são convertidos a dióxido de titânio. As plantas industriais de produção desses produtos

encontram-se concentradas nos EUA, México e China. A distribuição mineral das fontes de dióxido de titânio pode ser visualizada na Figura 4.

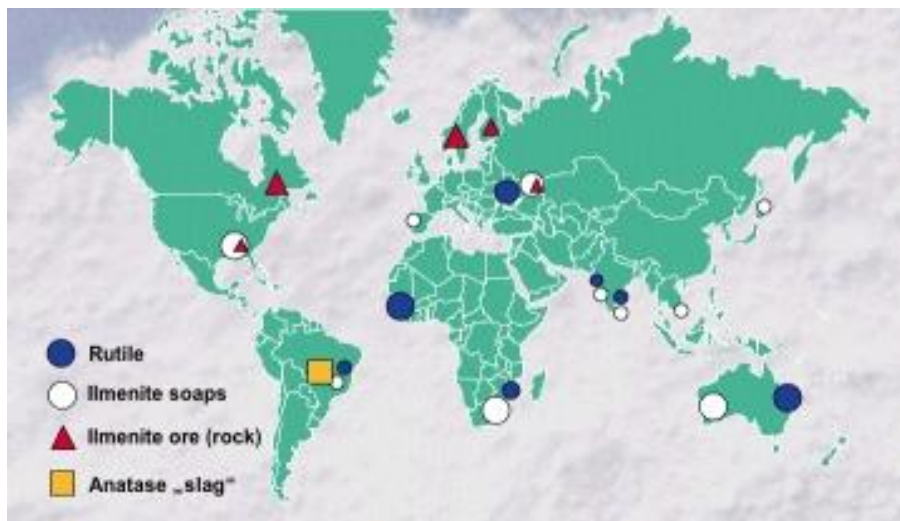


FIGURA 4 – Distribuição mundial das fontes de TiO_2 .

O principal emprego do TiO_2 ainda é a produção de pigmento para tintas (Wang, Sanderson *et al.*, 2007). Isso tem sido a força propulsora para a exploração comercial das jazidas de ilmenita. Após a divulgação do estudo sobre a geração de hidrogênio a partir de processo fotocatalítico empregando TiO_2 (Fujishima e Honda, 1972), diversos grupos de pesquisas em universidades, centros de pesquisa e a própria indústria têm expressado o interesse direto no estudo e no desenvolvimento de materiais baseados no TiO_2 , buscando alargar o limite das suas aplicações (Hagfeldt e Gratzel, 1995; Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Linsebigler, Lu *et al.*, 1995; Fujishima e Zhang, 2006).

A partir dos estudos iniciais de Fujishima e Honda, o direcionamento e os estudos em fotocatalise ambiental (Legrini, Oliveros *et al.*, 1993; Fox e Dulay, 1995; Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Palmisano, Augugliaro *et al.*, 2007) demonstraram a grande potencialidade e possibilidade de emprego no tratamento de efluentes, visando a degradação de compostos orgânicos (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999; Tanaka, Padermpole *et al.*, 2000; Alinsafi, Evenou *et al.*, 2007). Muitos desses trabalhos estão focados nas características semicondutoras do TiO_2 (Fox e Dulay, 1995; Mills e Le Hunte, 1997; Fujishima, Rao *et al.*, 2000). Novas pesquisas apontam um promissor emprego desse material em fotocatalise heterogênea, especificamente em POA (Alberici e Jardim, 1997; Pichat, J. Disdier *et al.*, 2000;

Machado, Miranda *et al.*, 2003; Sattler, Funken *et al.*, 2004; Alinsafi, Evenou *et al.*, 2007; Benabbou, Derriche *et al.*, 2007).

Atualmente, tem sido apontadas aplicações tecnológicas para o TiO_2 em filtros absorvedores de radiação Ultra-Violeta (protetores solares, por exemplo), em sensores químicos para gases (Pichat, J. Disdier *et al.*, 2000; Sophyan, 2007), em materiais cerâmicos para implantes ósseos (Miyauchi, Yamada *et al.*, 2010), em fotocatalise ambiental (Duarte, Xavier *et al.*, 2005; Machado, Velani *et al.*, 2008), na produção de hidrogênio (Fujishima e Honda, 1972), dentre outras. Mais recentemente, novos dispositivos desenvolvidos, tais como células solares de corantes que convertem a energia solar em energia elétrica (células solares de corante – DSC), têm se apresentado como uma nova e alternativa forma de geração de energia (Hagfeldt e Gratzel, 1995; Hagfeldt e Gratzel, 2000; Peter, 2007; Jayaweera, Perera *et al.*, 2008). Apesar da sua ainda baixa eficiência, têm se mostrado particularmente interessante por apresentar um custo de produção bem menor que os dispositivos atualmente em uso, baseados no silício.

A grande potencialidade desse material não está somente nas suas propriedades, que permitem um grande espectro de aplicações no presente. A síntese de novos materiais baseados no TiO_2 , tanto particulados (Imhof e Pine, 1997; Hart, Cervini *et al.*, 2004; Hoa, Lu *et al.*, 2006; Hong'ena, Boa *et al.*, 2008) como na forma de filmes (Ma, Qiu *et al.*, 2001; Imai, Matsuta *et al.*, 2002; Chen e Dionysiou, 2006; Choi, Stathatos *et al.*, 2006), e ainda compósitos (Liu, Guo *et al.*, 2005; Machado, Velani *et al.*, 2008). Nesse contexto, a busca por partículas de TiO_2 que possam apresentar propriedades diferenciadas constitui-se em uma área científico-industrial com intensa atividade, onde diversos esforços tem sido focados na potencialização da atividade fotocatalítica (Wold, 1993; Serpone, Sauvé *et al.*, 1996; Ma, Qiu *et al.*, 2001), visando maior eficiência na produção de radicais altamente oxidantes e conseqüente mineralização de compostos orgânicos (Sun e Bolton, 1996; Gao, Stark *et al.*, 2002; Wang, Rabani *et al.*, 2002). Dessa forma, acredita-se que, através de um maior aproveitamento da radiação solar para fotoativação do TiO_2 será possível vislumbrar contribuições que apontem para a solução dos problemas tecnológicos que ainda limitam o tratamento de efluentes (Sattler, De Oliveira *et al.*, 2004; Sattler, Funken *et al.*, 2004; Vyacheslav e Serprone, 2006; Machado, Velani *et al.*, 2008).

1.3 – MÉTODOS DE SÍNTESE DO TiO₂

O TiO₂ pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas formando materiais particulados, filmes e ainda cristais (Kim e Kim, 2001; Cong, Zhang *et al.*, 2007; Yang, Zhu *et al.*, 2008). Essas rotas sintéticas podem ser diferenciadas de acordo com a técnica pela qual geram os materiais inorgânicos (Cushing, Kolesnichenko *et al.*, 2004), e podem ser distinguidas, em uma primeira abordagem, de acordo com a fase em que são executadas (fase líquida ou fase gasosa)(Xingwang, Zhou *et al.*, 2005; Akurati, Vital *et al.*, 2008) .

Os métodos mais empregados em fase gasosa são o CVD (Chemical Vapour Deposition) (Xingwang, Zhou *et al.*, 2005) e a oxidação em chama (Akurati, Vital *et al.*, 2008), sendo este o responsável pela produção do TiO₂ P25, comercializado pela Evonick-Degussa Co. Todavia, as sínteses envolvendo fase líquida tem sido as mais abordadas na literatura, e os principais métodos dessa via são: sol-gel, precipitação homogênea, solvotérmicos, Pechini, via emulsão e os eletroquímicos.

O método sol-gel é um dos métodos mais empregados na síntese de dióxido de titânio na forma de pó (So, Park *et al.*, 2001; Chen e Chen, 2003; Jung, Park *et al.*, 2005; Hong'ena, Boa *et al.*, 2008). Devido à sua versatilidade, também tem sido empregado na produção de filmes (Choi, Stathatos *et al.*, 2006). Chen e Dionysiou relataram a obtenção de um filme de TiO₂ produzido pelo método sol-gel sobre uma superfície de aço inoxidável (Chen e Dionysiou, 2006). Nesse estudo, realizaram uma modificação no método para garantir a produção de um filme com baixa porosidade, menor tamanho de grãos e menor número de trincas na estrutura do filme sobre o metal. O estudo da ação fotocatalítica desse filme de TiO₂ na degradação do ácido 4-cloro-benzóico mostra que ocorreu um significativo aumento da atividade fotocatalítica desse filme quando comparado ao filme produzido através do método sol-gel sem modificações (Kim, Hahn *et al.*, 2002; Choi, Stathatos *et al.*, 2006). Contudo, problemas relativos à adesão do filme sobre o metal (Kim, Hahn *et al.*, 2002; Choi, Stathatos *et al.*, 2006) e sobre outros substratos vem merecendo atenção especial na literatura (Ma, Qiu *et al.*, 2001).

Diversos estudos apóiam-se na exploração de um conjunto de propriedades do processo sol-gel que vão desde a facilidade de introdução de íons dopantes no processo de síntese, até sua distribuição homogênea ao longo do material (Choi,

Termin *et al.*, 1994; Kudo, Niishiro *et al.*, 2007) . Deve-se ressaltar ainda o controle estequiométrico dos reagentes e os desdobramentos dos aspectos sintéticos sobre o tamanho da partícula, sua morfologia e o grau de pureza do material obtido (So, Park *et al.*, 2001; Chen e Chen, 2003; Sugimoto, 2007; Silva e Faria, 2009).

A rota envolvendo a precipitação homogênea também tem sido estudada na produção de TiO_2 (Chen e Chen, 2003; Bakardijeva, Šubrt *et al.*, 2005; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b). Nesse caso, precursores clorados de titânio reagem com uma base (hidróxido de sódio ou de amônio), formando hidróxido de titânio. Esse hidróxido é convertido através da perda de moléculas de água em TiO_2 amorfo, o qual, sob diferentes tratamentos térmicos, dá origem às três formas cristalinas conhecidas (Mills e Le Hunte, 1997). A dificuldade no controle da adição de hidróxido ao sistema repercute na dificuldade de controle do tamanho das partículas de hidróxidos formadas, as quais, por aglomeração, estabelecem uma grande dispersão de tamanho nas partículas de TiO_2 (Chen e Chen, 2003).

De forma geral, cada método possui uma característica peculiar que influencia diretamente no conjunto de propriedades do material obtido. No entanto, a correlação direta entre o método de síntese empregado e seus princípios gerais nem sempre leva a resultados esperados (Velev e Lenhoff, 2000). Por vezes, a combinação de princípios gerais de diferentes metodologias sintéticas pode gerar um resultado sinérgico nas propriedades dos novos materiais (Hoa, Lu *et al.*, 2006; Sophyan, 2007; Yang, Zhu *et al.*, 2008).

Uma combinação dos princípios da precipitação homogênea e do processo solvotérmico foi estudada por Chen e Chen, na produção de esferas de TiO_2 (Chen e Chen, 2003). Nos seus estudos, utilizaram tetracloreto de titânio e diferentes concentrações de acetona em meio aquoso. Inseriram também, como variante ao processo, diferentes temperaturas para a reação. A adição da solução aquosa ao tetracloreto de titânio, provoca a precipitação do TiO_2 . Segundo os resultados obtidos, as temperaturas experimentadas não acarretaram nenhuma ação sobre o tamanho das partículas. O aumento de tamanho observado foi, sim, influenciado pelo aumento na concentração de tetracloreto de titânio. No entanto, a temperatura influenciou diretamente na morfologia do material obtido. Da mesma forma, a concentração de acetona na solução aquosa influenciou na uniformidade das partículas esféricas de TiO_2 produzidas. Uma maior uniformidade das partículas

esféricas de TiO_2 foi obtida empregando uma solução aquosa com 60% de acetona. O emprego apenas de água resultou em partículas aglomeradas, de pequeno tamanho, sem nenhuma tendência morfológica definida.

Além da interface entre metodologias diferentes na síntese de TiO_2 , a abordagem envolvendo um formalismo diferenciado, focado na variação e na diminuição da constante dielétrica da solução (Lenka e Riman, 1993; Butt, 2003; Chen e Chen, 2003), foi utilizada para justificar a influência sobre a formação das partículas.

Contudo, mesmo com uma grande variedade de métodos sintéticos para a produção de TiO_2 , ainda existe uma grande dificuldade em estabelecer mecanismos eficientes de controle das propriedades fotocatalíticas e tecer uma correlação com os métodos de síntese que dão origem ao material. No entanto, algumas tendências na produção de materiais mostram-se atrativas para um estudo pormenorizado (Imhof e Pine, 1997; Velev e Lenhoff, 2000; Vayssieres, 2006; Coronado, Gattorno *et al.*, 2008; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b; a).

Uma dessas novas abordagens em síntese de materiais sob a forma de pó convida-nos a pensar em estruturas tridimensionais ordenadas, construídas a partir de padrões definidos, e suas propriedades fotônicas e catalíticas diferenciadas (Imhof e Pine, 1997; Hoa, Lu *et al.*, 2006; Mor, Varghese *et al.*, 2006). A obtenção de estruturas organizadas tridimensionalmente tem sido feita a partir de padrões quase sempre esféricos. Esses padrões podem ser encontrados comercialmente, e são constituídos de látex ou sílica, possuindo diferentes tamanhos, que variam de 100 nm a 1 μm , porém sempre com baixa dispersão de tamanho (Velev e Lenhoff, 2000).

A memória gerada após infiltração de uma solução precursora contendo titânio entre os espaços vazios dos padrões esféricos é a etapa decisiva. A velocidade através da qual ocorre a infiltração e cristalização da solução define a extensão da estrutura que é obtida através de pequenas partículas, fornecendo uma replicação estrutural uniforme e tridimensional no material. A Figura 5 ilustra esquematicamente o processo.

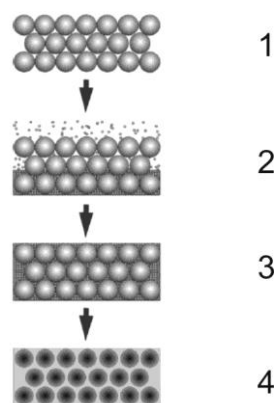


FIGURA 5 - Representação esquemática do processo de síntese de dióxido de titânio envolvendo o método de padrões esféricos: Na etapa **1** ocorre a sedimentação das esferas; na etapa **2** ocorre a infiltração da solução de precursor; na etapa **3** ocorre a cristalização, precipitação ou condensação da solução, e na etapa **4**, a aplicação de calor produz a conversão em dióxido de titânio e a eliminação dos padrões, deixando a estrutura uniformemente porosa.

No método de síntese do TiO_2 a partir de padrões esféricos, basicamente, encontram-se os conceitos experimentados para a precipitação de pó a partir de uma solução, a saber: evaporação do solvente e diminuição da solubilidade do soluto no solvente. Nesses dois princípios gerais podem-se agrupar as sínteses sol-gel, solvotérmicas e ainda as poliméricas (Pechini) (Yanagisawa e Overstone, 1999; Cushing, Kolesnichenko *et al.*, 2004; Cassaignon, Koelsch *et al.*, 2007) . Mais recentemente, a aplicação de métodos eletroquímicos nesse sistema também tem induzido a formação de pó. Para todos os casos é necessária a infiltração da solução precursora para posterior conversão dessa solução em pó por um dos princípios citados, que se valendo das características particulares de cada método de síntese procuram abrir novas perspectivas na engenharia de novos materiais.

Nesse tipo de síntese de material ordenado, o método Pechini possui uma grande vantagem em relação aos demais (Cushing, Kolesnichenko *et al.*, 2004), pois consegue distribuir homogeneamente os cátions de titânio (e ainda íons dopantes) ao longo de uma matriz polimérica obtida a partir da poliesterificação do ácido cítrico com o etileno glicol. A possibilidade de dispersão de íons de titânio em uma resina, que ativada por calor inicia o processo de conversão em óxido, pode ser de grande

interesse na produção de sistemas ordenados com distribuição homogênea e fase cristalina definida.

Uma alternativa à produção de sistemas matrizes de óxidos em sistemas organizados é a síntese envolvendo a preparação de emulsões, a qual tem sido empregada na formação de materiais com elevada área superficial e pequeno tamanho de partícula (Imhof e Pine, 1997; Hong, Lee *et al.*, 2003; Carn, Colin *et al.*, 2004; Lee, Lee *et al.*, 2005; Wang, Zhou *et al.*, 2008). A organização estrutural dessa matriz é conseguida em torno da formação, estabilização das micelas que compõem a emulsão e a sua posterior conversão em óxido por ação do calor (Imhof e Pine, 1997; Lee, Lee *et al.*, 2005), levando sempre à formação de estruturas porosas (Hong, Lee *et al.*, 2003; Carn, Colin *et al.*, 2004; Wang, Zhou *et al.*, 2008).

Segundo esse contexto, além das inerentes dificuldades na produção de novos materiais de TiO_2 , seja em meio homogêneo, heterogêneo ou micro-heterogêneo, a interação com a superfície de diferentes materiais tem se tornado uma componente a mais no planejamento de materiais e de novos dispositivos baseados na nanotecnologia (Lee, Suryanarayanan *et al.*, 2007; Wu, Chen *et al.*, 2008; Li, Liu *et al.*, 2010), pois mostra-se potencialmente importante na manifestação das propriedades dos materiais, que passam cada vez menos a necessitar das suas propriedades em *bulk*. Com isso, leveza, eficiência, miniaturização e praticidade estabelecem a tônica para o desenvolvimento dos dispositivos baseados nesse desenvolvimento.

1.4 – TEORIA DA NÚCLEAÇÃO DE SÓLIDOS E A FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TiO_2

A Teoria Clássica da Nucleação (TCN) pode contribuir com argumentos para interpretação da formação de partículas de TiO_2 , principalmente em se tratando do sistema metaestável obtido a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio em diferentes solventes, que se constitui em uma das vertentes sintéticas experimentadas no presente trabalho.

O fenômeno de nucleação está relacionado com o surgimento de uma nova fase em um sistema monofásico metaestável (Lothe e Pound, 1962; Butt, 2003).

Conseqüentemente, o evento de surgimento da nova fase é conhecido como uma transição de fase de primeira ordem (Butt, 2003). A aptidão da fase inicial de um sistema metaestável em permanecer durante um intervalo de tempo nesse estado (metaestável) está relacionada com uma barreira energética que, ao ser superada, leva ao estado estável. Assim, a transposição dessa barreira está associada a uma situação crítica localizada na solução (Jean e Ring, 1986; Sugimoto, 2007; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008a), experimentada pela aproximação dos núcleos ou centros precursores do material de partida da síntese. Disto surge um “embrião”, o qual carrega uma determinada quantidade de núcleos na sua formação, que permitem vencer essa barreira de energia e formar uma nova fase.

Segundo a TCN, a variação de densidade local na fase metaestável é associada com a formação do núcleo crítico, que depende fortemente da concentração de moléculas de precursor (c^*) nessa região. Logo, podemos escrever a seguinte aproximação expressa na equação (1), que está de acordo com os postulados de Gibbs,

$$\Delta G^* \sim c^* \Delta \mu \quad (1)$$

onde $\Delta \mu$ é a variação de potencial químico entre as fases sólida e o líquida.

A probabilidade que define a variação de densidade do núcleo crítico que irá resultar em uma partícula, é dada pela equação (2),

$$P_{crit} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{kT}\right)} \quad (2)$$

Ainda segundo a TCN, a energia livre total de um cristalito que é formado a partir de uma condição de supersaturação local em uma solução, carrega duas contribuições. A primeira depende da formação do material maciço (*bulk*), uma vez que a formação do sólido a partir de uma solução metaestável é uma das estratégias para atingir um estado de menor energia, um estado mais estável (Lothe e Pound, 1962; Sugimoto, 2007; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b). A segunda, que é representada pelo segundo termo está associada à criação de uma superfície, que é produzida pela diminuição da energia livre, responsável pela criação dessa interface

(Chen e Chen, 2003; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008a). Segundo a TCN, a variação de energia livre para produzir cristalitos esféricos com o raio R , é dada pela equação (3),

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 + 4\pi R^2 \quad (3)$$

Quando o sistema admite a máxima energia livre, o raio das partículas segue a equação (4),

$$R = \frac{3\gamma}{\rho_s \Delta\mu} \quad (4)$$

onde ρ_s a densidade do sólido e γ tensão interfacial entre o sólido-líquido.

Considerando-se a formação das partículas através do processo de nucleação em uma solução metaestável, o seu desenvolvimento pode ser entendido através a partir de uma flutuação local da concentração em uma determinada região da solução, que como consequência induz a formação de núcleos, que dão origem à formação da partícula. A formação da partícula é mediada pela facilidade da desestabilização do sistema solvatado, representado pelas ligações químicas que o mantém. Dessa forma, a constante dielétrica do solvente em um sistema solvatado pode atuar como um dos principais canais de propagação de uma reação química, principalmente considerando a reação de hidrólise de um alcóxido metálico, pois pode mediar de forma definitiva as interações entre as cargas envolvidas nesse processo e a extensão da reação. Dessa forma, a constante dielétrica do solvente é o principal canal para a formação e estabilização de cargas nesse sistema, uma vez que uma baixa constante dielétrica do solvente pode impedir a formação de radicais, inibindo a reação de hidrólise do álcoóxido (Chen e Chen, 2003; Sugimoto, 2007; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b).

A influência do ambiente químico, provocada pela variação da constante dielétrica, age diretamente sobre a formação de cargas dos núcleos críticos, uma vez que podemos tratar o sistema metaestável como um sistema solvatado (Pliego Jr., 2006; Kojima e Sugimoto, 2008). Para um sistema solvatado metaestável, a adição de um eletrólito potencial pode ser vista como uma perturbação no sistema, e

que pode induzir a precipitação de partículas pelo aumento da concentração local de cargas.

As partículas, após sua imediata formação, de acordo com a teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), podem experimentar uma aglomeração, e para isso devem ser capazes de superar uma barreira de potencial (Chen e Chen, 2003; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008). Essa barreira de potencial é dada pela equação (5):

$$V_b = \frac{-Ak\alpha}{12} + 2\epsilon_0\epsilon_r\alpha\Psi^2 \quad (5)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ_r a Constante dielétrica do solvente, α o diâmetro da partícula, ψ potencial de superfície da partícula, k a constante de Debye-Huckel e A a constante de Hamaker, que está associada a dispersão do meio. Para a água e diversos alcoóis essa constante tem a mesma ordem de grandeza. Com isso, a sua influência sobre a mistura de solventes não é significativa, ao contrário da constante dielétrica.

1.5 - O SEMICONDUTOR TiO₂ E A FOTOCATÁLISE

Dentre o conjunto das propriedades exibidas pelo TiO₂ (Linsebigler, Lu *et al.*, 1995; Palmisano, Augugliaro *et al.*, 2007), sua propriedade semicondutora tem motivado um grande número de trabalhos científicos. Além disso, o desenvolvimento de produtos com diferentes aplicações tecnológicas tem despertado grande interesse na indústria (Herrmann, Guillard *et al.*, 2002). Dentre elas, destaca-se a aplicação de vernizes fotocatalíticos de TiO₂ em pavimentos, azulejos, vidros e metais (Ballari, Hunger *et al.*, 2010), com a finalidade de remoção de microorganismos patogênicos (Maness, Smolinski *et al.*, 1999; Rincón e Pulgarin, 2003), sem mencionar o tratamento de efluentes líquidos e gasosos (Alberici e Jardim, 1997; Pichat, J. Disdier *et al.*, 2000; Sophyan, 2007).

De uma maneira geral, os principais fatores que determinam a característica semicondutora de um material estão relacionados com sua composição química e estrutura cristalográfica (Mills e Le Hunte, 1997; Diebold, 2004; Coronado, Gattorno *et al.*, 2008). Defeitos estruturais, que podem ser induzidos ou intrínsecos do próprio material, conferem um arranjo eletrônico que pode ser aproximado por uma estrutura eletrônica sob a forma de bandas de energia (banda de valência e banda de condução) (Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Vyacheslav e Serprone, 2006).

Em um semicondutor, o processo de mobilidade eletrônica é iniciado pela promoção de um elétron que se encontra na banda de valência, para a banda de condução[†]. No entanto, para que ocorra uma transição eletrônica é necessário que a energia absorvida seja maior ou igual à energia necessária para essa transição, como indicado na Figura 6. Essa diferença de energia é conhecida como energia de transição ou energia de *band gap*, que varia de 3,0 eV a 3,2 eV no TiO₂ (Vyacheslav e Serprone, 2006; Guisbier, Overshelde *et al.*, 2008) .

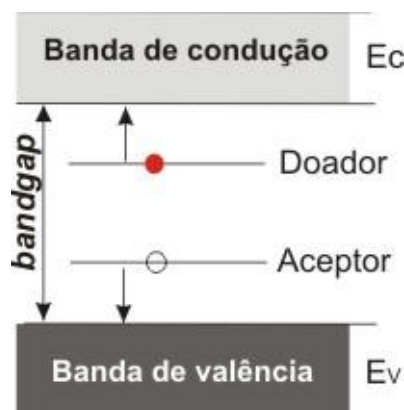


FIGURA 6 - Representação esquemática do modelo de bandas eletrônicas para um semicondutor típico. E_c representa a energia da banda de condução e E_v representa a energia da banda de valência.

Conforme exposto anteriormente, as propriedades dos semicondutores são altamente influenciadas pela estrutura cristalina e composição química. A presença de impurezas na composição de um semicondutor é, portanto, um fator crítico para

[†] Quando o elétron parte da banda de valência para a banda de condução, deixa na banda de valência um buraco, ou carga positiva. A mobilidade de uma carga positiva é muito menor que a de um elétron.

as suas propriedades (Deng, Lu *et al.*, 1998; Kudo, Niishiro *et al.*, 2007; Serrano, Calleja *et al.*, 2007).

O processo pelo qual impurezas são introduzidas na estrutura do semicondutor é conhecido por dopagem (Carp, Huisman *et al.*, 2004). As impurezas que podem doar elétrons para a banda de condução são chamadas de doadoras, ou do tipo *n*, e provocam o aumento da densidade de elétrons sobre essa banda (Asahi, Morikawa *et al.*, 2001; Anpo e Takeuchi, 2003). Já as impurezas aceptoras, ou do tipo *p*, são aquelas que podem “retirar buracos” da banda de valência. Essas impurezas, responsáveis pela injeção de buracos na banda de valência, tendem a aumentar a densidade de cargas positivas na estrutura (Choi, Termin *et al.*, 1994; Akurati, Vital *et al.*, 2008).

O emprego do TiO₂ em fotocatalise heterogênea – processos oxidativos avançados - somente é possível em virtude de suas características semicondutoras. Dessa forma, a produção do par elétron-buraco a partir da excitação eletrônica do TiO₂ e a consequente produção de radicais oxidantes e redutores (Gao, Stark *et al.*, 2002; Chena, Yanga *et al.*, 2005; Tryba, Toyoda *et al.*, 2007), vem abrindo novas possibilidades para o emprego desse material.

A produção de radicais oxidantes ocorre via reação fotoquímica, iniciada a partir da produção do par elétron-buraco (e^-_{bv} / h^+_{bc}) na superfície do TiO₂, que leva a formação de radicais hidroxila e outras espécies ativas de oxigênio (Andreozzi, Caprio *et al.*, 1999; Diebold, 2004; Machado, Velani *et al.*, 2008), Figura 7.

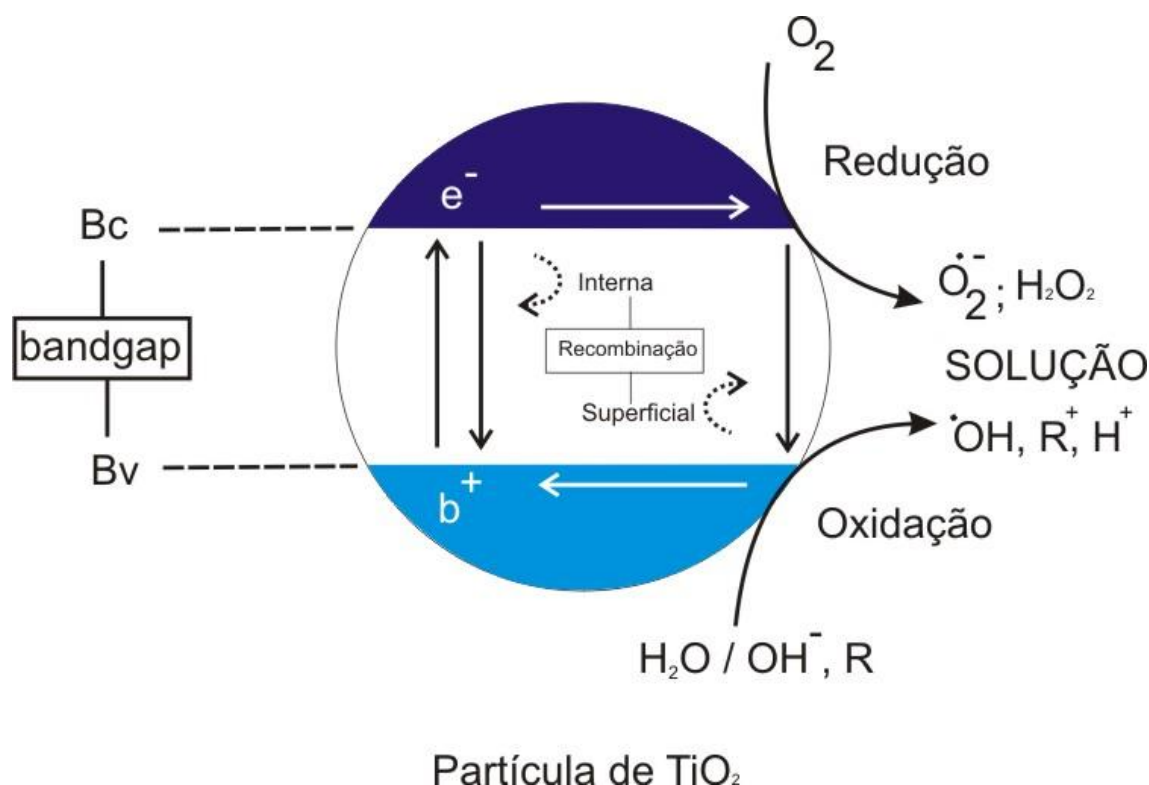


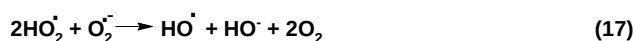
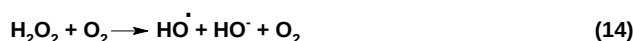
FIGURA 7 - Representação esquemática do processo de produção de radicais oxidantes a partir de uma partícula de TiO_2 em solução.

Já é bem conhecido na literatura o processo de formação da espécie oxidativa radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), através da exposição de dióxido de titânio a radiação apropriada[†] (Fox e Dulay, 1995; Linsebigler, Lu *et al.*, 1995). A ação do radical livre sobre a matéria orgânica, em sucessivos ataques à sua estrutura, pode levar à sua mineralização, que a conversão em CO_2 , NO_3^- e H_2O (Tanaka, Padermpole *et al.*, 2000; Taborda, Brusa *et al.*, 2001; Konstantinou e Albanis, 2004). A extensão dessa fotooxidação é dependente do tempo de exposição ao TiO_2 irradiado (Brucato e Rizzuti, 1997), do pH do meio (Hoffmann, Martin *et al.*, 1995) e da concentração de matéria em solução. O alto potencial oxidante do radical fotogerado e sua aparente baixa especificidade (Paz, 2006) torna o processo de fotocatalise heterogênea potencialmente atraente para fins de remoção da matéria orgânica em solução, principalmente no caso onde o processo convencional não

[†] Radiação apropriada é aquela capaz de promover um salto do elétron da banda de valência para a banda de condução. Por essa condição, o valor mínimo dessa energia deve ser igual ou maior que o valor de *bandgap*.

funciona ou apresenta baixo rendimento (Machado, Miranda *et al.*, 2003; Sattler, Funken *et al.*, 2004; Duarte, Xavier *et al.*, 2005).

De uma forma simplificada, o conjunto de reações envolvidas no processo de fotocatalise heterogênea envolvendo partículas de TiO₂ pode ser visualizado através da sequência de reações representadas a seguir (Machado, A. E. H. *et al.*, 2008),



A geração de radicais altamente oxidantes, tais como o radical hidroxila, faz do TiO₂ um material promissor para promover a oxidação de matéria orgânica. Pensando em substâncias de alto poder carcinogênico como dioxina, certos hormônios e medicamentos, e metais pesados em geral - cuja remoção através dos meios convencionais ainda não são eficientes, o emprego do TiO₂ pode ser um diferencial.

Com a perspectiva de produção *in situ* desses radicais em um sistema de reator solar do tipo Concentrador Parabólico Composto (CPC) (Machado, Miranda *et al.*, 2003; Sattler, De Oliveira *et al.*, 2004; Sattler, Funken *et al.*, 2004; Duarte, Xavier *et al.*, 2005), custos de operação para o tratamento tendem a ser reduzidos em função da tecnologia empregada (radiação solar), da mesma forma com que esse radicais fotogerados através de fotocatalise podem ser acoplados a outros processos de tratamento (biológico, por exemplo), nos quais a atividade sinérgica

entre eles pode ser um elemento diferenciador no emprego da Tecnologia. A Tabela 1 estabelece uma comparação entre as espécies oxidantes geradas pelos Processos Oxidativos Avançados e as utilizadas em processos convencionais de oxidação de matéria orgânica em solução.

TABELA 1 - Potencial redox de algumas espécies envolvidas em processos oxidativos.

Espécie ativa	Potencial / V (ENH)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato de potássio	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

A estimativa de geração de espécies oxidantes pelos fotocatalisadores é uma das ferramentas utilizadas na interpretação dos materiais de síntese e também na caracterização dos novos catalisadores de dióxido de titânio.

Os esforços na síntese de novos fotocatalisadores objetivam a ampliação da ação do material quando empregado em fotocatalise heterogênea. Igualmente, a caracterização desses materiais envolve um conjunto de técnicas experimentais que possibilitam uma compreensão particularizada das características de cada novo óxido sintetizado e como elas podem influenciar no processo de formação de radicais, e que relação guardam com o processo de síntese. A correlação do rendimento quântico de produção de espécies oxidantes por esses materiais facilita a avaliação do potencial de aplicabilidade do material sintetizado e traça perspectivas para uma evolução com relação aos métodos empregados.

2 - OBJETIVOS

No presente trabalho pretende-se desenvolver novos materiais baseados no dióxido de titânio, para emprego em fotocatalise heterogênea e na conversão de energia solar em elétrica. Para tal, espera-se desenvolver uma metodologia de síntese que envolva o menor consumo de insumos, conjuntamente com a minimização das etapas de purificação e consumo de energia.

2.1- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Controle da fotoatividade do TiO_2 ;
2. Correlacionar as propriedades intrínsecas dos fotocatalisadores obtidos, tais como estrutura, morfologia, absorção óptica e área superficial específica, com o rendimento quântico de geração de radicais hidroxila;
3. Desenvolver materiais com absorção óptica estendida para a região da radiação visível do espectro eletromagnético, para maior aproveitamento da radiação solar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - REAGENTES

O dióxido de titânio da empresa Evonick-Degussa Co, comercialmente conhecido como P25 foi empregado como material de referência nesses estudos. Como material de partida para as sínteses desenvolvidas, foi utilizado o tetraisopropóxido de titânio da Sigma-Aldrich.

Para os métodos de síntese que empregaram a formação de uma emulsão, foram utilizados os surfactantes Triton-X e o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), da Merck. Como solventes orgânicos foram empregados o n-hexano e 2-propanol, da Vetec. Os sais empregados na dopagem foram o nitrato de prata (AgNO_3) da Pro Quimius. O ácido empregado foi o ácido acético glacial, Vetec, e foi utilizada água ultra-pura no preparo de soluções nos experimentos.

Para o método sol-gel foi utilizada acetona da Vetec, molibdato de amônio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da Merck e água ultra-pura. Também foi adicionado ao gel, formado após a síntese, peróxido de hidrogênio 200 volumes da Vetec.

No método de precipitação foram empregados os seguintes solventes orgânicos: metanol (grau espectroscópico), o 3-pentanol, n-octanol, etanol absoluto, 2-propanol, 1-butanol, da Vetec. Também foi utilizado ácido acético (Vetec) e água ultra-pura (Mili-Q).

A produção de materiais foi organizada em etapas de síntese que foram convenientemente chamadas de 1-G (primeira geração) e 2-G (segunda geração).

3.2 – TiO_2 1-G

Foram explorados processos já estabelecidos de síntese: sol-gel, precipitação e emulsificação (Cushing, Kolesnichenko *et al.*, 2004). Os métodos foram aplicados com variações de alguns parâmetros, com o objetivo de melhorar as propriedades

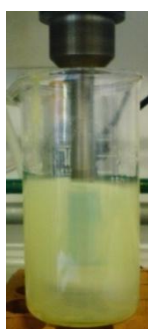
fotocatalíticas dos novos nanomateriais. Nesse sentido, a síntese via macroemulsão foi explorada como uma alternativa ao método da microemulsão (Hong, Lee *et al.*, 2003; Lee, Lee *et al.*, 2005; Wang, Zhou *et al.*, 2008). Para isso, foram usados dois surfactantes diferentes: o surfactante neutro Triton-X100 e o surfactante catiônico CTAB (brometo de cetil trimetil amônio), ambos usados acima da concentração micelar crítica (CMC). Foi experimentada também uma variação no método de precipitação homogênea (Bakardijeva, Šubrt *et al.*, 2005; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b).

3.2.1 - Macroemulsão na presença de surfactantes

A síntese foi conduzida através de um sistema binário (do tipo polar/apolar) na presença de surfactante e agitação mecânica de 1000 rpm. O sistema binário foi obtido a partir de um solvente apolar (n-hexano) e uma fase polar, que consistia de uma solução do precursor de titânio (tetra isopropóxido de titânio - TIT) em 2-propanol. Foram utilizados dois diferentes surfactantes no processo: o Triton-X100 (neutro), e o CTAB (catiônico). Todos acima da concentração micelar crítica (CMC). A CMC do surfactante CTAB é 1 mM e a do Triton X-100 é 0,2 mM). Nos experimentos foi utilizada a concentração de 2 mM para os dois surfactantes, para a síntese (Figura 8).



1 minuto



5 minutos



10 minutos

FIGURA 8 - Estágios ocorridos durante a síntese envolvendo macroemulsão com adição de íons prata.

Ao sistema binário foi adicionado ácido acético glacial e água destilada. As quantidades e as etapas encontram-se descritas nas Tabelas 2 e 3, para a produção de TiO_2 puro ou com prata na presença de Triton-X100 e igualmente na presença de CTAB. A introdução da prata teve como objetivo a criação de centros ativos capazes de diminuir a recombinação de elétrons e buracos. A agitação mecânica foi conduzida em aproximadamente 10 min, com a formação de uma emulsão estável.

As soluções foram assim preparadas: solução **A** (1,70 ml de ácido acético glacial com 3,00 ml de isopropóxido de titânio); solução **B** (aproximadamente 0,0154 g de TX-100 (Triton-X100) com 100 ml de álcool isopropílico); solução **C** (hexano); e solução **D** (água destilada ou solução aquosa contendo AgNO_3), colocadas para reagir na seguinte ordem: **C A B D**.

TABELA 2 - Reagentes empregados na síntese de TiO_2 puro e com prata na presença de Triton-X100.

Reagentes	Quantidade
Tetraisopropóxido de Titânio	3,00 mL
Ácido acético glacial	1,70 mL
Álcool isopropílico	100 mL
Triton-X100	0,0154 g
Hexano	30 mL
Água	2,00 mL
AgNO_3	0 ou 0,010 g

TABELA 3 - Reagentes empregados na síntese de TiO_2 puro e com prata, na presença de CTAB.

Reagentes	Quantidade
Tetraisopropóxido de Titânio	3,00 mL
Ácido acético glacial	1,70 mL
Álcool isopropílico	100 mL
CTAB	0,0740 g
Hexano	30 mL
Água	2,00 mL
AgNO_3	0 ou 0,012 g

A emulsão obtida foi tratada termicamente segundo a rampa: de 30 até 100°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. A temperatura foi mantida por 60 min nessa isoterma. Após esse período, elevou-a a 450°C, com taxa de 20°C/min, mantendo esse patamar por 300 min.

3.2.1.1 - Lavagem das emulsões obtidas

Após a obtenção da emulsão, e das partículas consequentemente, uma nova etapa foi iniciada: a lavagem do material. Para realizar a eliminação das moléculas de surfactante presentes no meio reacional, optou-se pela lavagem com água destilada. Dessa forma, o produto da síntese foi transferido para um béquer de 2 L e foram adicionados 1,5 L de água, resultando em uma suspensão com uma baixíssima taxa de decantação. Corrigindo-se o pH da suspensão para 3, foi possível acelerar o processo de decantação. Após isso o decantado foi lavado e novamente decantado. Esse procedimento foi repetido até não ser mais observada a formação de espuma a partir da solução de lavagem.

Após a decantação do material, a parte líquida foi removida por sifonação e o sólido foi posto em estufa para secagem a 60°C. Após secagem em estufa, o

material foi tratado termicamente segundo o mesmo procedimento descrito na seção anterior.

3.2.2 – Sol-Gel sob ação de peróxido de hidrogênio

Nesse procedimento de síntese foram preparadas duas soluções de tetraisopropóxido de titânio em acetona sob contínua agitação magnética. Em uma das soluções, a reação foi conduzida através da adição direta de peróxido de hidrogênio. Na outra solução, a reação de gelificação foi conduzida através da lenta adição de uma solução aquosa contendo íons molibdênio VI. Como resultado da gelificação, a viscosidade da solução aumentou rapidamente até tornar-se um gel límpido e de tonalidade levemente azulada. A introdução do par $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ na formação do TiO_2 teve intenção de promover uma dopagem do tipo *p* na estrutura, para que, dessa maneira, pudesse atuar como centro de separação de cargas (Carp, Huisman *et al.*, 2004; Kudo, Niishiro *et al.*, 2007), evitando o processo de recombinação do par e^-/h^+ , aumentando a eficiência dos fotoprocessos que ocorrem na superfície do TiO_2 ²⁴ (Wu, Chao *et al.*, 2004; Barnard e Curtiss, 2005).

Com o auxílio de uma espátula de nylon, o gel foi desmanchado em pedaços menores, de aspecto esbranquiçado. No material particulado foi adicionado peróxido de hidrogênio, e o conjunto permaneceu sob essa condição por um período de 15 min. Após esse período foi levado a estufa a 60°C durante 60 min. O material assim obtido sofreu o mesmo tratamento térmico dos materiais descritos anteriormente no sistema de macroemulsão.

Uma fração do catalisador contendo molibdênio foi tratada termicamente a 600°C durante 15 min. As quantidades dos reagentes utilizadas nessas sínteses encontram-se apresentadas na TABELA 4.

TABELA 4 - Reagentes empregados na síntese do TiO₂ puro e contendo molibdênio, a partir da solubilização do precursor em acetona.

Reagente	Quantidade
Tetraisopropóxido de Titânio	12,00 mL
Acetona	150 mL
Solução 20% HNO ₃	3,00 mL
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0 ou 0,1310 g
H ₂ O ₂ 200 volumes	10 mL

3.2.3 - Solubilização direta do precursor em 2-propanol

Nesse procedimento de síntese, o tetraisopropóxido de titânio foi solubilizado em álcool isopropílico, sob contínua agitação mecânica de 1000rpm, considerando que a formação do TiO₂ tem como uma das etapas a reação de hidrólise do alcóxido de titânio, solubilizado em 2-propanol. A reação de hidrólise foi conduzida através da lenta adição de água ultra-pura para produzir a precipitação do TiO₂, Tabela 5.

TABELA 5 - Reagentes empregados na síntese do TiO₂ a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio em 2-propanol.

Reagentes	Quantidade/mL
Tetraisopropóxido de Titânio	3,00
Álcool isopropílico	50,00
H ₂ O	2,00

Uma suspensão do material foi obtida e colocada em estufa a 60°C para eliminação gradual do solvente utilizado na síntese. Depois de 60 min recebeu o mesmo tratamento térmico dos materiais descritos no sistema de macroemulsão.

3.3 – TiO₂ 2-G

Na segunda geração de fotocatalisadores (2-G) buscou-se ampliar as possibilidades para a síntese do TiO₂ a partir dos resultados obtidos na etapa anterior, focalizando o método da precipitação. Procurou-se, com o desenvolvimento de novas rotas, controlar o tamanho e a formação das partículas esféricas.

3.3.1 - Solubilização direta do precursor em uma série de monoalcoois

O tetraisopropóxido de titânio foi dissolvido em diferentes monoalcoois, separadamente em diferentes béqueres, e a solução foi submetida a agitação mecânica de 1000 rpm a uma temperatura média de 25°C. Água ultra-pura foi adicionada através de lento gotejamento na solução. Após 10 min de agitação e da adição da água, o material obtido, após sua decantação, foi recolhido, realizando-se uma sifonação para a remoção do solvente, TABELA 6. O sólido foi recolhido e colocado em estufa para secagem durante 60 min, a 60°C.

TABELA 6 - Solventes e reagentes empregados na síntese por precipitação em monoálcoois

Reagentes	Quantidade/mL
Tetraisopropóxido de Titânio	5,00
Metanol	50,00
Etanol	50,00
2-Propanol	50,00
1-Butanol	50,00
3-Pentanol	50,00
1-Octanol	50,00
H ₂ O	2,00

O material obtido foi tratado termicamente segundo a seguinte rampa: 30°C até 100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. A temperatura foi mantida por 60 min nessa isoterma e após esse período elevada a 450 °C, com taxa de 20°C/min, sendo mantida nessa isoterma por 300 min.

3.4 - CARACTERIZAÇÕES

Sobre os materiais obtidos foram realizadas diferentes caracterizações com o intuito de estudar as características dos materiais. Diferentes colaborações permitiram a realização dos ensaios, que, em sua maioria, foram realizados em outras instituições.

As medidas de área superficial específica (BET) foram realizadas no Laboratório de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. As análises de microscopia primeiramente foram realizadas no IFSC da USP de São Carlos, e posteriormente no LIEC na UFSCar. Os ensaios de Raio-X foram realizados no Laboratório de Multiusuários do IQ da

UNICAMP e no Laboratório de Multi-usuários do IQ da UFG. Os espectros de absorção óptica foram realizados no Laboratório de Química da Madeira IQ-UFU. Os ensaios de fotocatalise e estimativa de rendimento quântico de geração de radicais hidroxila foram realizados nas dependências do LAFOT (IQ – UFU) e a avaliação do rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em diferentes condições de irradiação foi realizada no Laboratório de Óptica Não-Linear do IF - UFU.

3.4.1 - Medidas da área superficial específica (BET)

A análise da área superficial específica dos catalisadores de TiO_2 foi efetuada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso (BET). Estes ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a relação entre área e massa de catalisador. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento QUANTACHROME NOVA 1200.

As medidas de área superficial são efetuadas por adsorção de gás no material. Esse gás normalmente é o nitrogênio, o qual, conduzido por diferença de pressão, adsorve na superfície do material. Nos ensaios foi utilizado aproximadamente 1,0 g de material previamente seco.

3.4.2 - Caracterizações morfológicas

A análise morfológica dos materiais de TiO_2 da primeira geração foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo efetuadas no Laboratório de Microscopia do IFSC/USP - São Carlos. As micrografias foram obtidas usando o aparelho JEOL 5400 LV com um feixe de 20 kV na ponta do canhão, conseguindo-se um aumento linear de 500 a 5000 vezes.

A análise morfológica dos fotocatalisadores 2-G foi feita pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), tendo sido efetuadas no LIEC/UFSCar, São Carlos. Para isso, foi usado o aparelho FEG

SUPRA 35-ZEISS, com um feixe de 3 kV na ponta do canhão. Foi conseguido um aumento linear de até 150.000 vezes.

3.4.3 - Avaliação da Microestrutura por Difração de Raios-X (DRX)

Os fotocatalisadores de TiO₂ foram caracterizados por Difração de Raios-X usando o difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, utilizando uma fonte monocromática CuK α (λ = 1,54148nm) com intervalo angular compreendido entre $10 \leq 2\theta \leq 50$. O passo para contagem foi de 0,02° com um tempo de contagem de 3 segundos. Esses ensaios foram utilizados com o objetivo de avaliar a microestrutura do material e relacioná-la com os diferentes métodos de síntese. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino.

A fase cristalina foi definida por comparação com as fichas cristalográficas JCPDS (ANEXO 1 e 2). A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental e sua correlação como o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro da largura da banda a meia altura dos picos. O tamanho dos cristalitos constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherrer, Equação 18, onde λ é a radiação empregada em Angstroms, θ o ângulo no pico de difração mais intenso, e $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura.

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (18)$$

3.4.4 - Medidas de Absorção Óptica

O espectro de absorção das partículas de óxido sintetizadas (Tang, Prasad *et al.*, 1994 ; Kim, Hahn *et al.*, 2002), na faixa espectral entre 250 e 800 nm foi obtido empregando-se um espectrofotômetro UV-2501PC/SHIMADZU acoplado a uma

esfera de integração (ISR 240A). O sulfato de bário foi empregado como referência nesses experimentos. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos após compactação dos pós no porta-amostra, através de pressão manual. Este procedimento é recomendado para evitar a liberação de partículas no sistema de detecção do aparelho. A determinação do '*band gap*' (E_g) de cada um dos materiais estudados foi feita através do ponto de mínimo da relação da variação da intensidade do sinal refletido pela amostra dividido pela variação do comprimento de onda incidente na mesma, ou seja, a derivada de primeira ordem do espectro experimental de reflexão difusa com relação ao comprimento de onda incidente.

3.4.5 - Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila dos óxidos sintetizados

Foram pesadas três amostras de cada óxido, procurando-se manter a proporção de TiO_2 em 100 mg L^{-1} de solução aquosa de metanol a $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Foram utilizados para cada ensaio 20 mL dessa solução em um tubo de ensaio de vidro borosilicato com tampa, o qual foi mantido sob constante agitação magnética. O pH da suspensão foi ajustado para 3,00 com o uso de ácido sulfúrico.

As amostras foram irradiadas diretamente por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão marca OSRAM, de 400W, sem o bulbo protetor, possuindo fluxo fotônico de $3,3 \times 10^{-6} \text{ Einstein/s}$ no UVA (Machado, Velani *et al.*, 2008). Esta, foi posicionada no interior de uma câmara apropriada para os experimentos.

O rendimento quântico de produção de radicais hidroxila ($\Phi_{\text{HO}^\bullet}$) foi estimado através de uma metodologia proposta por Bolton (Sun e Bolton, 1996), com base no método colorimétrico de Nash (Nash, 1953). As amostras foram filtradas em membrana Milipore e uma alíquota 2,00 mL foi adicionada a 1,00 mL de uma solução recentemente preparada contendo 15,0g de acetato de amônio, 0,30 mL de ácido acético e 0,20 mL de acetil acetona em 100,00 mL de água ultra-pura. Após isso, as amostras foram colocadas em um banho termostatzado a 58°C durante 5 min.

A quantificação da concentração de formaldeído produzido durante a oxidação do metanol durante o processo fotocatalítico induzido pelo TiO_2 , foi monitorada por análises colorimétricas realizadas a 412 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-1650 ($\epsilon = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Sun e Bolton, 1996; Gao, Stark *et al.*, 2002).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a obtenção de pós de TiO_2 foram empregadas três diferentes metodologias de síntese. As sínteses dos materiais concentraram-se em dois períodos distintos, denominados de gerações (G). Na primeira geração (1-G) foram utilizados os métodos sol-gel, macroemulsão e precipitação. Esses foram escolhidos em função de um conjunto extenso de trabalhos na divulgados na literatura e ainda, por potencialmente produzirem materiais com morfologias bem definidas (Jean e Ring, 1986; Chen e Chen, 2003; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b). De forma mais detalhada, a primeira geração envolveu:

1. Síntese envolvendo a formação de uma macroemulsão com a perspectiva de produzir partículas com pequeno tamanho e elevada área superficial;
2. Síntese através do processo sol-gel, com modificações introduzidas a fim de promover a formação de uma maior área específica através da erosão da superfície das partículas;
3. Síntese envolvendo a solubilização do precursor em diferentes monoálcoois e posterior precipitação homogênea do TiO_2 , buscando partículas com elevada área superficial e aspecto morfológico predominantemente esférico.

Para a síntese dos óxidos da segunda geração (2-G), empregou-se exclusivamente o método de precipitação do TiO_2 a partir da reação de hidrólise do tetraisopropóxido de titânio em diferentes solventes monoalcoólicos.

O objetivo dessa segunda fase de experimentos foi o aprimoramento do procedimento de precipitação do TiO_2 experimentado na primeira fase, focando na obtenção de partículas esféricas de TiO_2 , além do controle do tamanho dessas partículas, de modo que se estendessem do nanométrico ao micrométrico.

Os pós obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas experimentais, que permitiram a avaliação da sua morfologia, fase cristalina, absorção óptica, área superficial específica e geração de radicais hidroxila, sendo que a interação entre esses parâmetros constitui-se uma abordagem para avaliação do emprego dos materiais produzidos em fotocatalise heterogênea (Choi, Termin *et al.*, 1994; Sun e Bolton, 1996; Ishibashi, Fujishima *et al.*, 2000; Gao, Stark *et al.*, 2002; Wang, Rabani *et al.*, 2002, Carp, Huisman *et al.*, 2004).

Objetivando delimitar as condições experimentais e torná-las complementares, partiu-se sempre do tetraisopropóxido de titânio como precursor em todas as reações.

4.1 – MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DE TiO_2

No presente estudo, a indução de padrões simétricos esféricos nas partículas de TiO_2 foi planejada a partir de diferentes metodologias de síntese. Basicamente a visualização do padrão esférico pode ser marcada pela presença ou ausência de matéria (Imhof e Pine, 1997; Velev e Lenhoff, 2000; Chen e Chen, 2003; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008). Ressalta-se que cada material sintetizado traz contribuições específicas guardadas na sua morfologia. Assim, pode-se interferir diretamente sobre os processos de adsorção e dessorção e, por conseguinte, de fotoxidação matéria orgânica sobre sua superfície (Imhof e Pine, 1997; Imai, Matsuta *et al.*, 2002; Serrano, Calleja *et al.*, 2007). Estruturas morfológicas do tipo “colméias” podem ser construídas através da replicação do padrão apresentado na Figura 9.

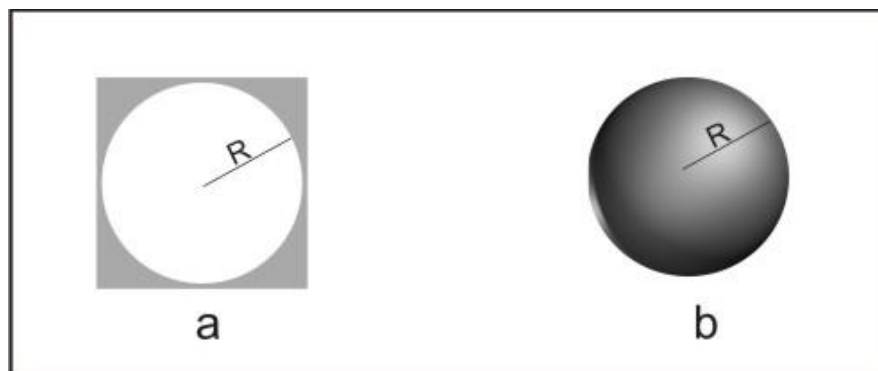


FIGURA 9 – Representação de um poro na estrutura do TiO_2 (a); Representação de uma partícula livre, esférica (b).

4.1.1- Síntese de partículas de TiO_2 por macroemulsão

Na literatura, tem-se investido na síntese do TiO_2 para diferentes finalidades. Algumas abordagens sintéticas buscam uma maior eficiência da propriedade fotocatalítica através da produção de estruturas de TiO_2 bem organizadas morfologicamente (Imai, Matsuta *et al.*, 2002; Sugimoto, 2007). Nessa perspectiva, pode-se ressaltar a síntese conduzida a partir do método de gotas emulsificadas (Sophyan, 2007), que utiliza de padrões esféricos gerados a partir de gotas emulsificadas (micelas), cujo tamanho pode ser controlado (Lee, Lee *et al.*, 2005; Wang, Zhou *et al.*, 2008). O aspecto morfológico do material obtido apresenta-se ordenado e regular a partir de buracos, remetendo a uma estrutura esponjosa do tipo colméia. Uma rede tridimensional organizada a partir de padrões esféricos é a responsável pela manutenção dessa estrutura. Essa morfologia, assegurada pela presença de um surfactante, foi verificada em pós de TiO_2 com característica arenosa e de coloração acinzentada. Esse aspecto obtido nas partículas sugere uma modificação no material, que pode ser associada à presença do surfactante durante o processo de tratamento térmico.

Termodinamicamente, as emulsões podem ser consideradas como sendo de dois tipos: macroemulsões ou microemulsões. As macroemulsões são metaestáveis, isto é, ganham maior condição de estabilidade com a adição de surfactante e ação mecânica. Normalmente apresentam-se opacas - pois o tamanho das micelas formadas está na ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível - e

necessitam de uma grande adição de energia para possibilitar a formação de uma emulsão. A formação dessa emulsão é governada pela Equação 19:

$$\Delta G_{em} = \frac{3V}{R} (\gamma_{L-L}) \quad (19)$$

Onde ΔG_{em} é a energia livre da formação da emulsão, γ_{L-L} é tensão interfacial líquido-líquido, V o volume do não-solvente e R o raio da gota (micela). A diminuição da energia livre para a formação de uma emulsão é acompanhada pela diminuição da tensão interfacial, conseguida através da adição de surfactante na mistura (Imhof e Pine, 1997; Carn, Colin *et al.*, 2004).

Foram conduzidas sínteses de TiO_2 experimentando a utilização de surfactantes catiônico e neutro. Como surfactante não iônico, empregou-se o Triton-X e como surfactante catiônico empregou-se o CTAB. Na maioria dos casos, para surfactantes não iônicos, a temperatura é o efeito dominante na formação das micelas, uma vez que as interações intermoleculares não estão definidas a partir de uma diferença de potencial (Puvvadat e Blankschtein, 1992). Já nos surfactantes iônicos, os efeitos relativos à concentração salina governam sobre a estrutura das micelas, uma vez que podem alterar a distribuição de cargas sobre as moléculas (Puvvadat e Blankschtein, 1992). Em ambos os casos, as reações ocorreram na presença do surfactante com concentração acima da concentração micelar crítica (CMC). Nesta situação, a interação entre as micelas garantiu a formação da emulsão.

4.1.1.1 - Usando surfactante catiônico

A emulsão obtida foi tratada termicamente, resultando em um pó acinzentado. Este, foi triturado até gerar um pó fino de aparência arenosa. Diversas tentativas em produzir uma suspensão desse pó em pH ácido e básico fracassaram, e uma rápida sedimentação do pó, quando posto em suspensão, foi observada. Tratando-se da formação de partículas de TiO_2 , a não-suspensão das partículas em água abre como

possibilidade a modificação da superfície das mesmas pela ação residual do surfactante no processo de tratamento térmico.

A indução de um material poroso, na primeira geração de óxidos, encontrou no processo de síntese via emulsão uma alternativa para produção de sistemas esponjosos do tipo “colméia”, tendo como ponto-de-partida a formação de micelas invertidas com tetraisopropóxido de titânio na superfície externa, conforme idealizado pelo modelo apresentado na Figura 10.

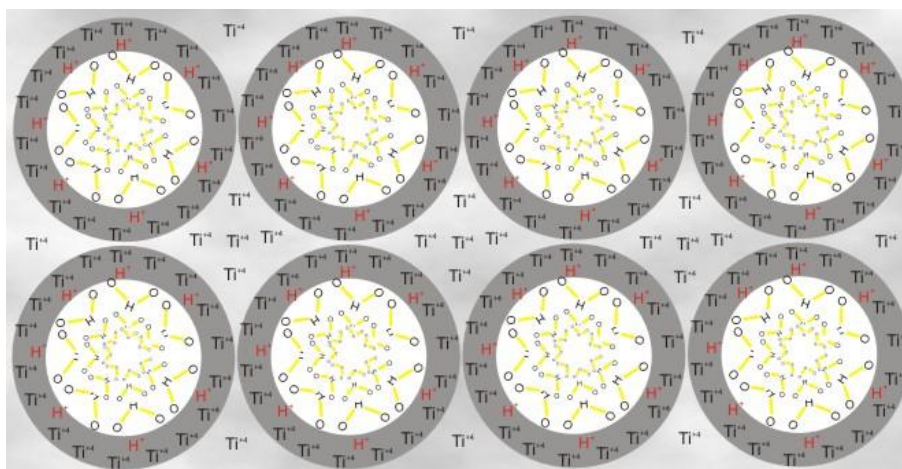


FIGURA 10 – Modelo proposto para a formação de micelas invertidas, dando origem a uma emulsão.

Na fotomicrografia do material, Figura 11, pode-se perceber a existência desses buracos com simetria esferóide, que estão de acordo com o modelo proposto. Nessas partículas, pode-se encontrar a formação de poros da ordem de 100 nm de raio. Tais partículas foram produzidas a partir de uma emulsão estável usando surfactante acima da concentração micelar crítica (CMC). Através do processo de tratamento térmico buscou-se a eliminação da água e dos resíduos de matéria orgânica produzidos durante a síntese e manutenção da estrutura morfológica da emulsão, visando a formação de uma estrutura do tipo “colméia” de TiO_2 .

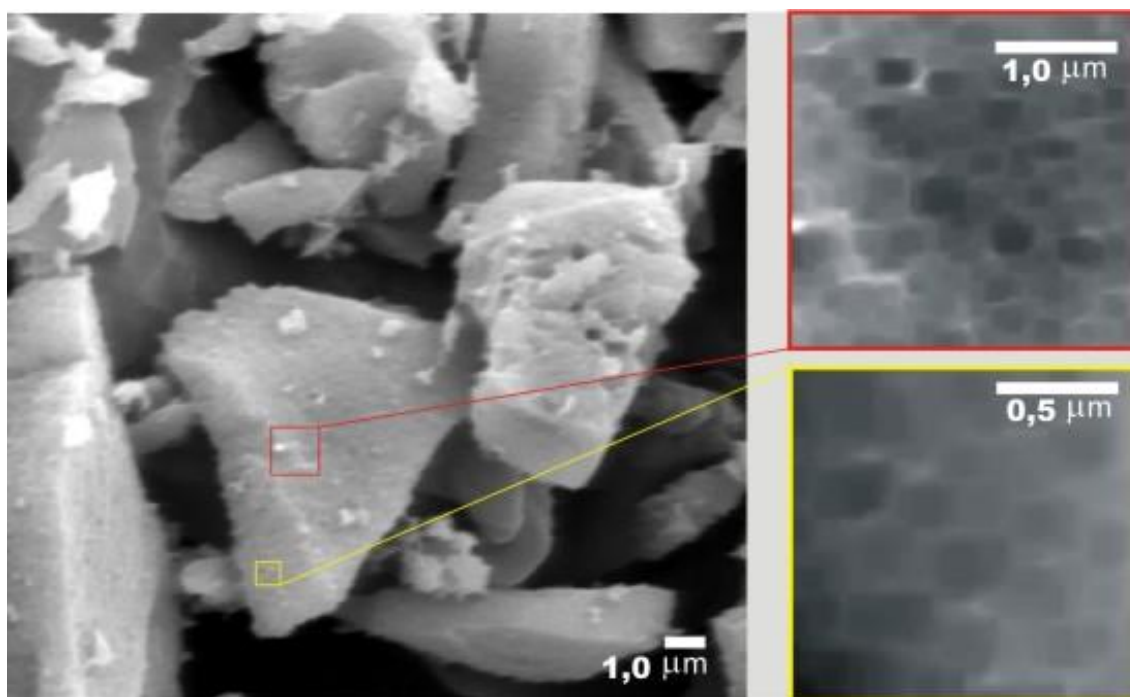


FIGURA 11 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós a base de TiO_2 contendo prata, obtido via macroemulsão na presença de surfactante catiônico CTAB.

Pode-se perceber que o efeito induzido durante a síntese dessas partículas apartir da formação de estruturas fortemente agragadas, também manifesta a produção de estruturas lamelares segregadas, distribuídas isoladamente na superfície das partículas esponjosas (ver detalhes na figura). Esse tipo de estrutura pode estar relacionado com a formação de uma segunda fase no material, possivelmente imposta pela presença de íons modificadores da estrutura, como é o caso do íon prata. A presença dessas estruturas pode ser observada pelo deslocamento do pico de difração, apresentado na Figura 31, pag. 84.

4.1.1.2 – Com surfactante neutro

Com o objetivo de eliminar uma possível interferência da ação do surfactante na modificação da superfície da partícula, durante a síntese do TiO_2 na forma de pó, na presença de íons prata, o tipo de surfactante foi alterado de catiônico para neutro. Com isso, a produção de TiO_2 a partir de micelas contendo íons prata apresentou-se

mais viável em função da menor interação do surfactante com o nitrato de prata utilizado, que pode ocorrer em virtude de um efeito competitivo entre a produção das micelas e a formação de óxidos segregados a partir da introdução de íons modificadores.

Após a síntese, por meio de lavagens sucessivas da emulsão, procurou-se eliminar o surfactante remanescente e outros componentes orgânicos indesejáveis que pudessem, durante o processo de tratamento térmico do material, alterar a natureza da superfície do TiO_2 . Nesse caso, não se observou a formação de estruturas do tipo colméia observadas no processo de macroemulsão (1-G), mas sim estruturas lamelares (Figura 12).

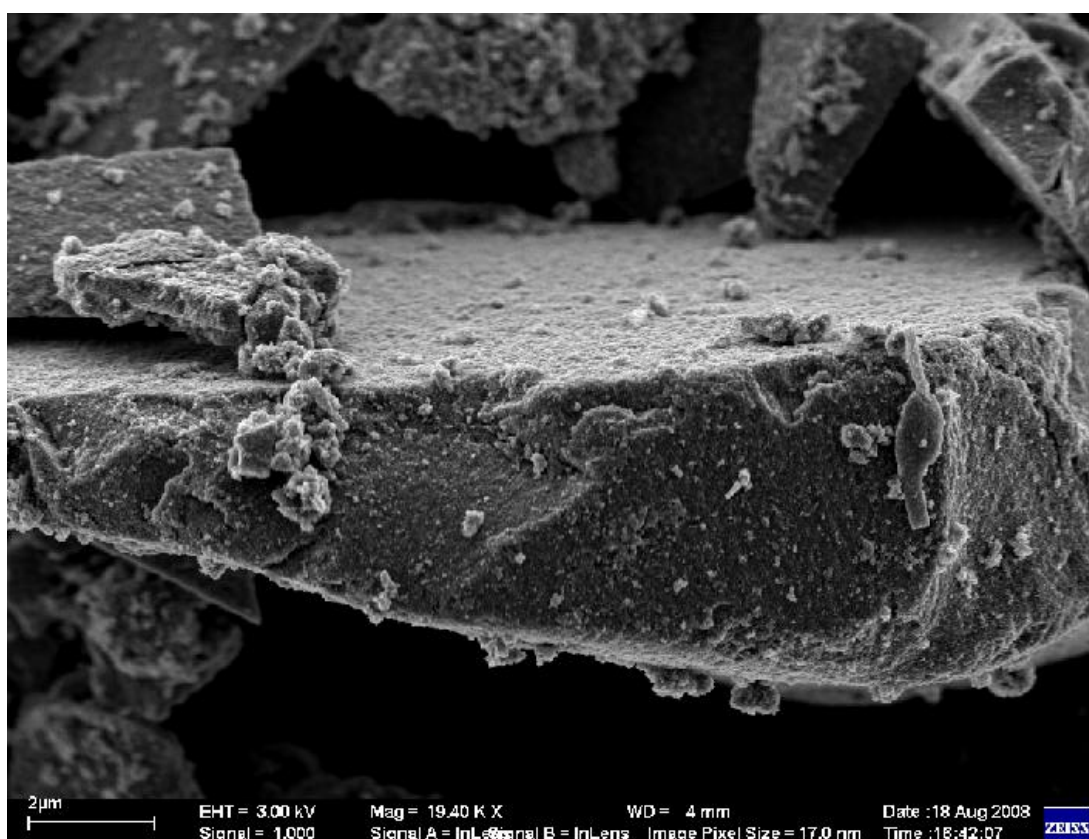


FIGURA 12 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do TiO_2 contendo íons prata, obtido via macroemulsão com o surfactante Triton X-100, obtido na segunda geração de síntese.

Com a utilização de um microscópio de maior resolução e aumento linear, evidenciou-se que essas estruturas lamelares são formadas por agregados menores, distribuídos na superfície (Figura 13). Esse material particulado, da ordem

de 10 nm de diâmetro, deve ter sido formado em função do ambiente químico propiciado pela emulsão, e possivelmente influenciado pelo processo de lavagem e separação das partículas. Definitivamente, nesse material não foram constatadas estruturas do tipo “colméia”.

Durante o processo de lavagem do produto de síntese foram adicionadas gotas de uma solução 3,0 molar de NaCl à água de lavagem, com o objetivo de identificar a presença de íon prata lixiviado. No entanto, não se observou turvação da água de lavagem, característica da formação de AgCl, o que indica que durante a síntese do óxido os íons prata passaram a fazer parte das partículas formadas.

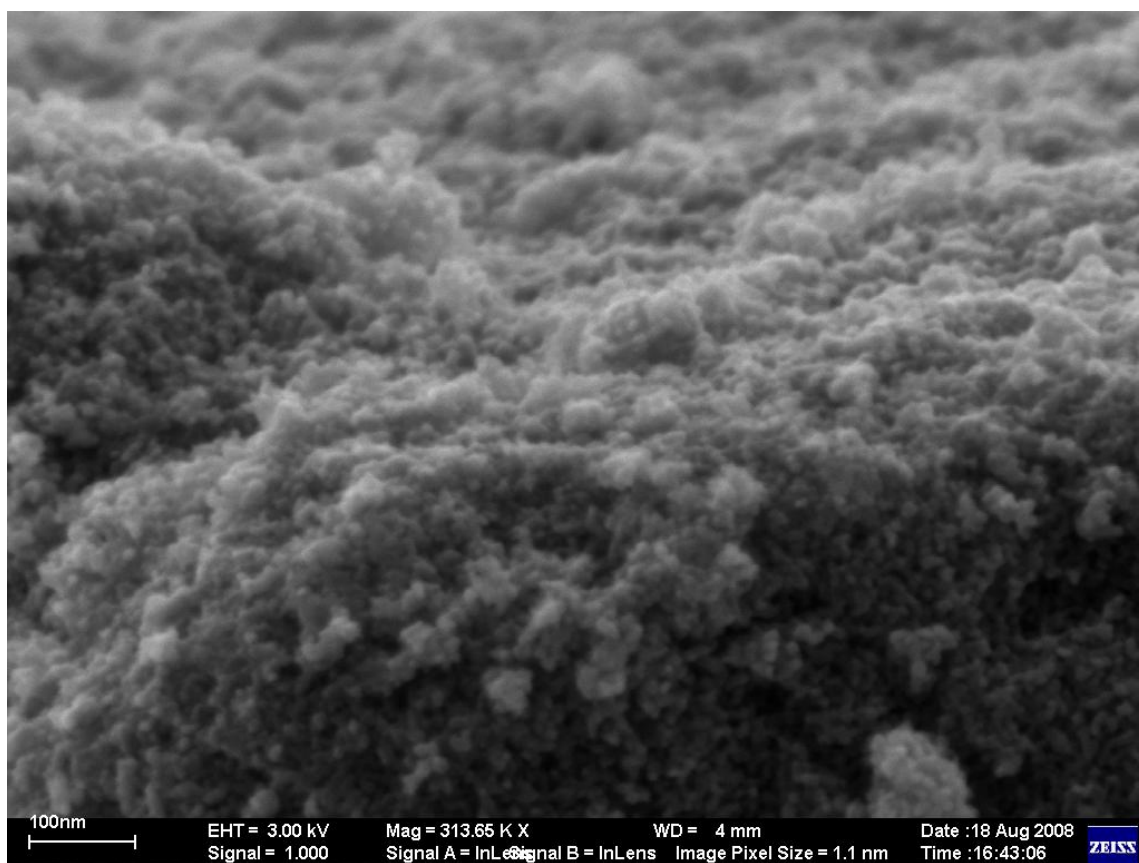


FIGURA 13 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, para o TiO_2 contendo íons prata, obtido via macroemulsão com o surfactante Triton X-100, obtido na segunda geração de síntese. Detalhe da superfície com aumento de 313000X.

4.1.2 – Síntese do TiO₂ pelo método sol-gel

Um dos métodos largamente empregado na síntese de material particulado é fundamentado no conceito sol-gel (Choi, Termin *et al.*, 1994; Jung, Park *et al.*, 2005; Kolen'ko, Garshev *et al.*, 2005). Neste método, uma distribuição homogênea da composição química dos reagentes é mantida no estado gelificado na solução, o que facilita a uniformidade das propriedades do material no estado sólido (Hong'ena, Boa *et al.*, 2008). O controle da mistura reacional a uma temperatura relativamente baixa facilita a síntese (So, Park *et al.*, 2001), que, em geral, leva a materiais com elevada área superficial (Silva e Faria, 2009).

Na síntese envolvendo a formação do gel, com sua posterior desagregação por ação mecânica de uma hélice em movimento, constatou-se que a ação oxidante do peróxido de hidrogênio sobre essas partículas não foi capaz de provocar desgaste em larga escala, a ponto de conferir uma superfície mais acidentada. Pelo contrário, a superfície das partículas maiores apresentou-se mais uniforme (Figura 14). Contudo, observam-se pequenos agregados lamelares sobre a superfície dessas partículas, nos destaques da figura, indicando uma ação limitada desse oxidante.

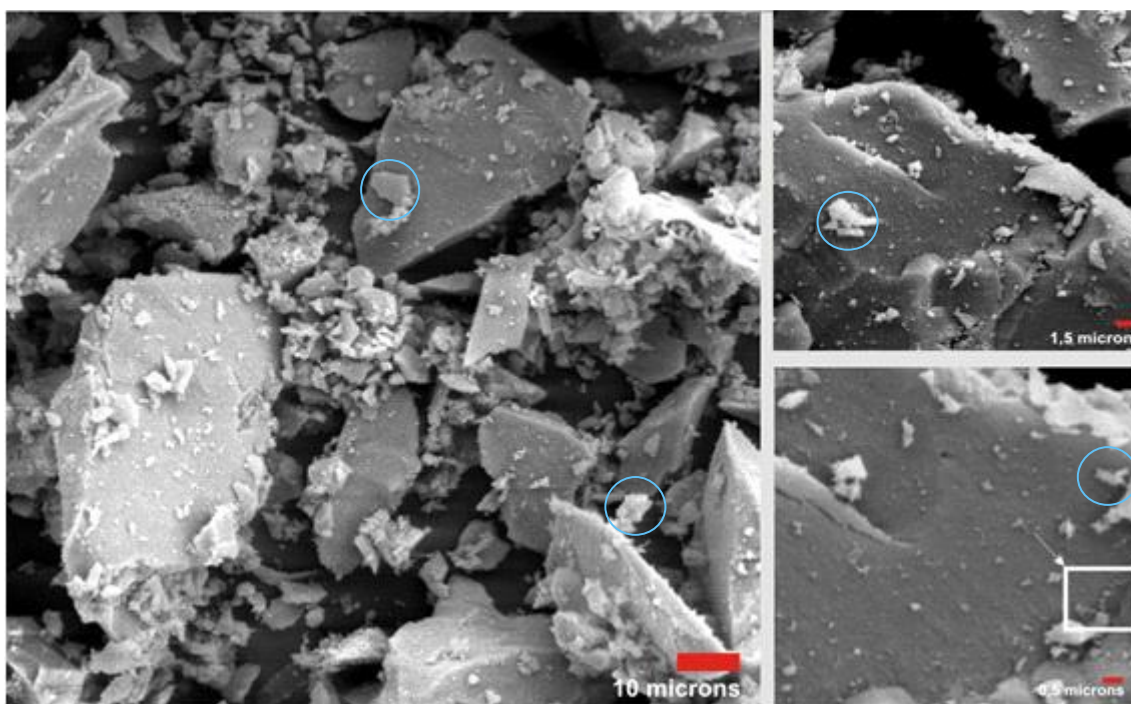


FIGURA 14 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO₂, obtidos via adição de H₂O₂ ao gel precursor.

Na síntese do TiO_2 com incorporação de íons molibdênio após a ação do peróxido de hidrogênio, observa-se uma grande extensão de defeitos na superfície, possivelmente decorrentes do ataque do oxidante sobre a partícula (Figura 15). Contudo, a morfologia dessas novas partículas, obtida pela presença de íons modificadores, acompanhou a das partículas obtidas sem a introdução de íons na matriz do material. Observa-se também que foram obtidas partículas com tamanhos entre 1 e 10 microns.

Através desta perspectiva de obtenção de material particulado, a síntese do TiO_2 baseada no processo sol-gel, com adição Mo^{+6} como íon modificador, conduziu à formação de pós com uma morfologia lamelar, com a obtenção de partículas com tamanhos heterogêneos. Ainda, a consequência de o material ter sido fragmentado na sua etapa gel, também reforça a relação com a obtenção de uma maior distribuição de tamanhos de partículas e dos agregados, sugerindo o início da formação de uma segunda fase, em destaque, e também pela análise microestrutural apresentada na Figura 31, pag.84.

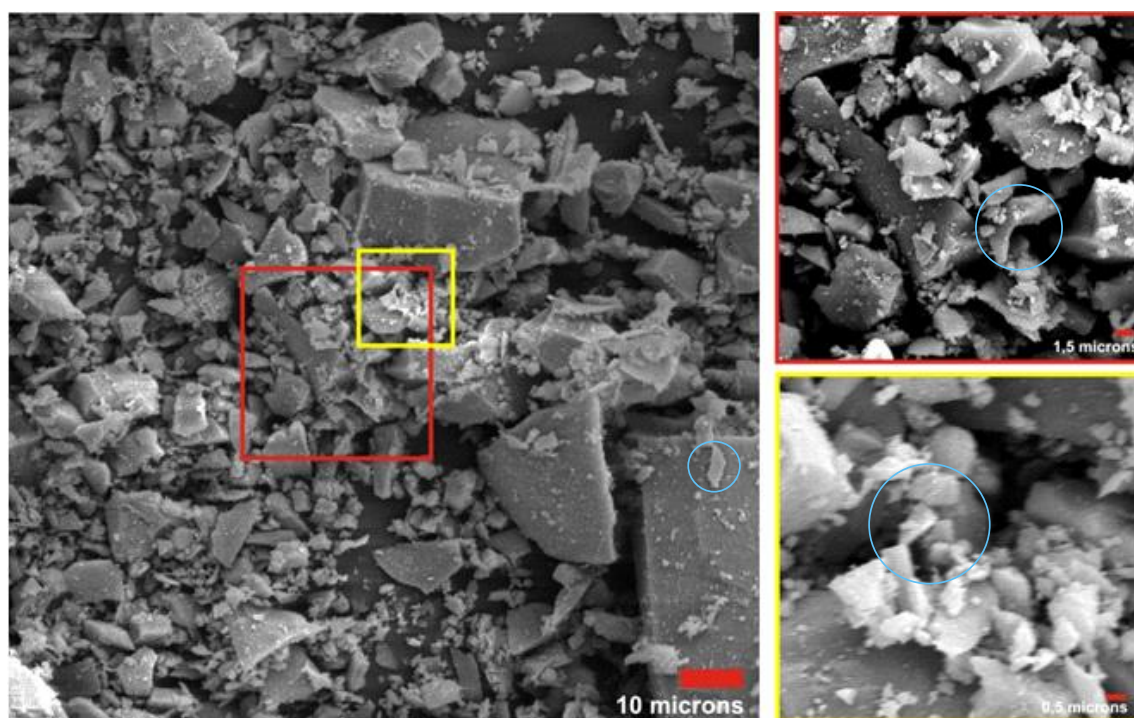


FIGURA 15 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO_2 contendo molibdênio (VI), obtido pela adição de peróxido de hidrogênio diretamente sobre o gel.

O aspecto morfológico lamelar, com uma distribuição heterogênea de tamanhos apresentada pelas partículas, além da presença de pequenos agregados, também foi observado após tratamento térmico a 600 °C (Figura 16). Igualmente, as estruturas morfológicas apresentaram um tamanho relativo semelhante ao reportado anteriormente, indicando que não houve crescimento significativo no tamanho da partícula após coalescência sob essa condição de tratamento térmico. Porém, uma maior evidência da formação de uma fase secundária com aspecto geral quebradiço foi reforçada.

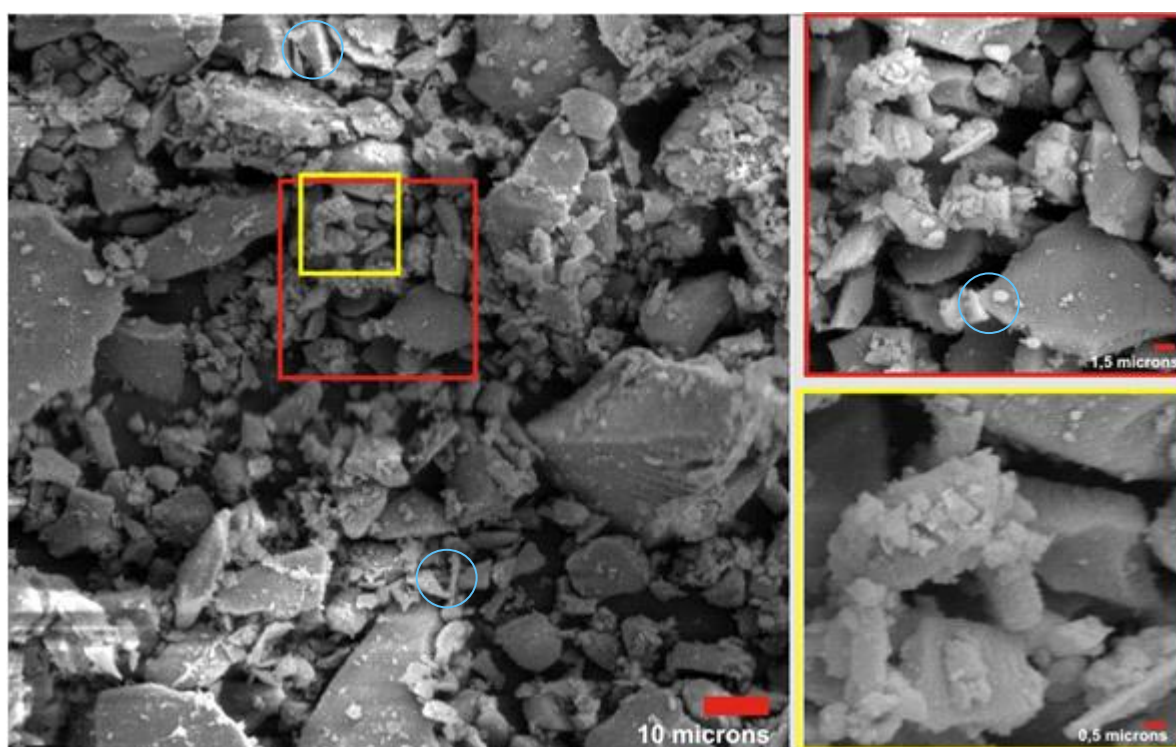


FIGURA 16 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de pós de TiO₂ contendo molibdênio (VI), obtido pela adição de peróxido de hidrogênio diretamente sobre o gel, e tratamento térmico a 600 °C.

4.1.3 - Síntese do TiO₂ pelo método da precipitação

A forma esférica é uma das simetrias mais comuns na natureza. A presença dessa simetria em diferentes processos físicos, químicos e biológicos deve estar relacionada à minimização da energia livre que ocorre na formação de sistemas

estáveis. Essa diminuição de energia livre pode ser alcançada pela maximização da área, o que remete à constituição de superfícies esféricas, onde se consegue superfícies maximizadas. Isto, de maneira geral, está associado a uma melhor distribuição da energia, justificando ser esta uma das maneiras mais eficazes de alcançar a estabilidade energética em diferentes sistemas (Jean e Ring, 1986; Butt, 2003).

Os resultados disponíveis sugerem que a solubilização do tetraisopropóxido de titânio nos diferentes monoálcoois empregados como solvente promoveu a formação de sistemas metaestáveis, cuja estabilidade depende da magnitude das interações solvente-soluto (Pliego Jr., 2006).

Segundo a Teoria Clássica da Nucleação (TCN) (Lothe e Pound, 1962; Butt, 2003; Qi, Wu *et al.*, 2010), a formação de núcleos críticos como pré-condição para a formação de partículas se constitui como etapa crucial para a geração de um estado termodinamicamente mais favorável. Daí, a formação dos núcleos críticos, sua coalescência e precipitação como forma de migração de fase, deve constituir-se em estratégia propícia à síntese de partículas esféricas.

No modelo proposto (Figura 17) é apresentada uma representação esquemática do processo de formação de partículas esféricas a partir de um núcleo crítico **P**. Em função da estabilidade deste, espera-se a formação de partículas esféricas de diferentes tamanhos, que por seu turno precipitam na solução **S**. Além do fenômeno de precipitação, a coalescência dessas estruturas, resultando em aglomerados (detalhe na Figura 17), deve exercer também grande influência sobre a morfologia do material obtido. A coalescência é a consequência da agregação de partículas, provocada por interação de cargas distribuídas na sua superfície, durante o desenvolvimento da reação de hidrólise, responsável pela formação dos grãos de TiO_2 .

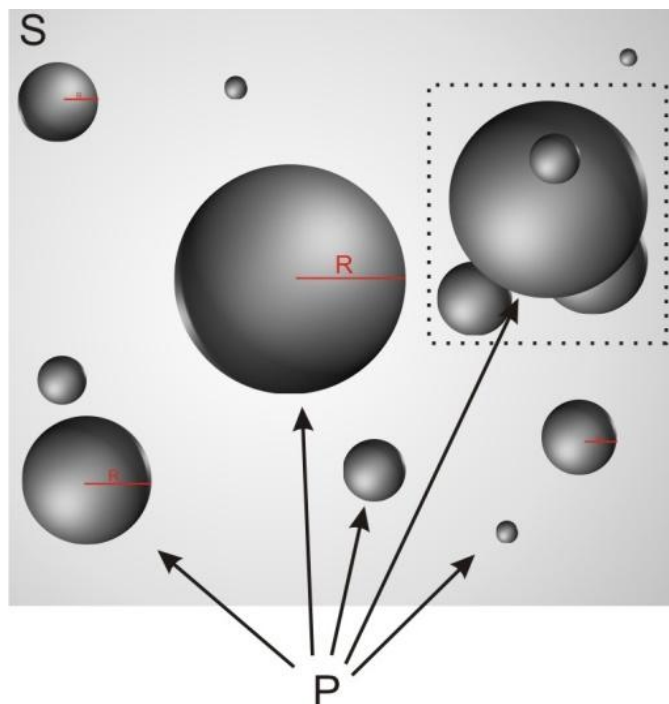


FIGURA 17 - Representação do processo de nucleação em um sistema metaestável. No detalhe, a formação de agregados.

A escolha dos monoálcoois como solventes foi motivada: a) pela interação química do grupo OH alcoólico com os alcóxidos metálicos; b) pelo conjunto das propriedades físico-químicas apresentadas pelos álcoois; c) disponibilidade comercial desses produtos; d) baixa toxicidade e valor comercial; e) facilidade de reutilização do solvente. Os seguintes álcoois foram escolhidos para os ensaios: metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol, 3-pentanol e 1-octanol. Algumas das suas propriedades físico-químicas são reproduzidas na TABELA 7 (FONTE: Handbook of Physics and Chemistry).

TABELA 7 – Constante dielétrica (ϵ), tensão superficial (γ) e viscosidade (η) dos monoálcoois escolhidos para a síntese de TiO_2 pelo método da precipitação.

Solvente	ϵ	25 °C γ (mN/m)	η (mPa.s)
Metanol	33,0	22,07	-
Etanol	25,3	21,97	1,074
2-Propanol	20,2	20,93	2,038
1-Butanol	17,8	24,93	2,544
3-Pentanol	15,1	25,36	3,470
1-Octanol	10,3	27,10	7, 288

*Os valores de γ e η foram medidos a 298 K.

A hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado nos diferentes monoalcoóis, excetuando-se o 3-pentanol e 1-octanol, induziu à formação de partículas de dióxido de titânio cujo aspecto morfológico foi predominantemente esférico. As partículas produzidas apresentaram uma distribuição de tamanhos heterogênea. Procurou-se, com a da variação de certas características do solvente, avaliar a influência de certos fatores sub-microscópicos sobre a estabilidade dos núcleos críticos e conseqüente formação de partículas esféricas e agregados. Com isso, seria possível explicar, ao menos qualitativamente porque não houve a formação de partículas de TiO_2 quando o solvente era 3-pentanol ou 1-octanol.

A geração de uma superfície esférica de raio R é, do ponto-de-vista macroscópico, mediada pela relação entre a tensão superficial do meio (γ) e o produto da diferença de potencial químico entre as espécies envolvidas ($\Delta\mu$) e a densidade da esfera de solvatação (ρ_s), os quais, a grosso modo, regulam a estabilidade do núcleo crítico, responsável pela gênese da partícula, conforme descrito na Equação 4, pag. 32.

No entanto, esta equação oferece uma visão extremamente simplista, já que esta relação não leva em consideração, nem implicitamente, as relações em nível

submicroscópico que devem existir entre soluto e solvente tão importantes para definir a estabilidade do núcleo crítico. Em outras palavras, a dinâmica do processo de solvatação, no caso, do tetrahidropropóxido de titânio, a especificidade das interações soluto-solvente que levam à formação das esferas de solvatação e, por conseguinte dos núcleos críticos não são contempladas aí. Do mesmo modo, o mecanismo e condições através das quais moléculas de tetraisopropóxido de titânio no interior das esferas de solvatação sofrem hidrólise e dão origem a partículas esféricas de TiO_2 , que podem coalescer ou não, sofrendo precipitação.

É evidente que a formação de partículas esféricas tem a ver com a estrutura das ‘supermoléculas’ – aglomerados baseados em interações eletrônicas de diferentes intensidades e especificidades entre soluto e solvente, que coexistem com outras ‘supermoléculas’ através das interações entre moléculas de solventes - produzidas a partir da solvatação do tetraisopropóxido de titânio. Quanto melhores as condições para que ocorra solvatação, maiores as garantias de que essas supermoléculas sejam os núcleos críticos que gerarão partículas de TiO_2 , coalescidas ou não, após hidrólise do soluto no seu interior.

A condição básica para que ocorra boa solvatação, originando essas ‘supermoléculas’ é a qualidade das interações soluto-solvente. No caso dos monoálcoois, deve-se esperar que interações eletrostáticas de boa magnitude entre soluto e solvente exerçam um papel importante nesse processo. Evidências experimentais assinalam que quanto maior o valor da constante dielétrica do solvente, maiores as chances de produção de partículas de TiO_2 , sugerindo a existência de interações eletrostáticas de boa magnitude entre soluto e solvente, muito provavelmente envolvendo os grupos alcóxido e o solvente, garante a formação de núcleos críticos estáveis. Deve-se ressaltar que a constante dielétrica do tetraisopropóxido de titânio é consideravelmente baixa ($\epsilon = 3,2$), o que confirma que deve ser o estabelecimento de fortes interações entre os grupos alcóxido e o solvente que origina as supermoléculas. Por outro lado, a viscosidade do solvente possui um efeito contrário, muito provavelmente dificultando a difusão do soluto, o que prejudica a formação dos núcleos críticos. Sem a formação de núcleos críticos de dimensão adequada, e com a mobilidade deles prejudicada, comprometendo até mesmo a fusão de ‘supermoléculas’ por difusão e colisão, menores as chances de ocorrer hidrólise de moléculas de tetraisopropóxido de titânio, ainda mais

considerando-se que as moléculas de água gradualmente adicionadas tendem a se ‘perder’ no meio, graças às interações polares fortes (ligações de hidrogênio) com moléculas do solvente, tornando ainda mais inviável a ocorrência de reações de hidrólise do soluto. Situação como esta deve ocorrer para o tetraisopropóxido de titânio solvatado em 3-pentanol ou 1-octanol, os solventes mais viscosos da série dos monoálcoois empregados neste estudo. A TABELA 8 mostra que existe uma relação numérica muito favorável ao solvente em todos os casos estudados, e que a relação molar precursor/solvente é muito maior no caso em que se tentou produzir partículas de TiO_2 nos solventes mencionados, o que mostra que a viscosidade do solvente possui mesmo um papel antagônico nesse processo.

TABELA 8 – Estimativa da relação entre o número de moléculas de tetraisopropóxido de titânio para 1000 moléculas dos diferentes solventes empregados.

Solventes	<i><u>mol Precursor</u></i> <i><u>mol de Solvente</u></i>
Metanol	0,027
Etanol	0,038
2-Propanol (1-G)	0,015
2-Propanol (2-G)	0,049
3-Pentanol	0,070
1-Octanol	0,103

Uma análise mesmo que qualitativa da Equação 20 é incapaz de revelar as nuances apresentadas nos parágrafos precedentes, sobretudo considerando-se que do ponto-de-vista termodinâmico a hidrólise do tetraisopropóxido de titânio ocorrerá em qualquer um dos monoálcoois empregados como solvente. Essa aparente contradição provém das limitações dos conceitos termodinâmicos clássicos

incorporados nesta equação. Macroscopicamente analisando cada um dos processos estudados, conclui-se que a variação do potencial químico ($\Delta\mu$) da reação de hidrólise do tetraisopropóxido de titânio em quaisquer dos monoálcoois citados na TABELA 7, pag. 64, favorece a formação de TiO_2 . A questão é: qual o tempo necessário para que se observem, então, partículas de TiO_2 precipitadas em 3-pentanol ou 1-octanol? Vê-se, portanto, que a resposta reflete um estudo cinético e, mais ainda, um estudo termodinâmico estatístico. Em outras palavras, a avaliação quantitativa do que ocorre é possível, mas requer o uso de ‘ferramentas’ em outro nível que não o estritamente clássico.

É óbvio que a tensão superficial é um parâmetro importante no processo de nucleação. No entanto, ela não pode ser vista do ponto-de vista macroscópico. Não há como desprezar nessa análise os efeitos que garantem a integridade e estabilidade das ‘supermoléculas’. Apenas como curiosidade, a razão entre a tensão superficial e o raio das esferas geradas através da síntese, possui dimensão de pressão, podendo ser entendida como sendo uma pressão hidrostática. No entanto, uma estimativa da pressão hidrostática exercida quando da formação das partículas de TiO_2 , tomando por base o tamanho médio dos cristalitos da fase anatase dos óxidos preparados (TABELA 11, pag. 89) sugere um valor entre $1,8$ e $1,9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ em todos os monoálcoois estudados. Ou seja, essa informação macroscópica não provê os meios necessários para a compreensão dos processos que ocorrem.

A aplicação da TCN correlacionando a formação de partículas esféricas com as propriedades dos solventes empregados tem motivado a busca por novos processos de síntese de partículas, em particular o TiO_2 (Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008; Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008), onde o controle não só da morfologia, da composição das fases cristalinas, e, no nosso caso, da atividade fotocatalítica, possa ser acessado pelo emprego de metodologia capaz de reduzir o tempo de reação, as etapas de purificação, como também a energia necessária para o tratamento térmico para se chegar a uma fase definida.

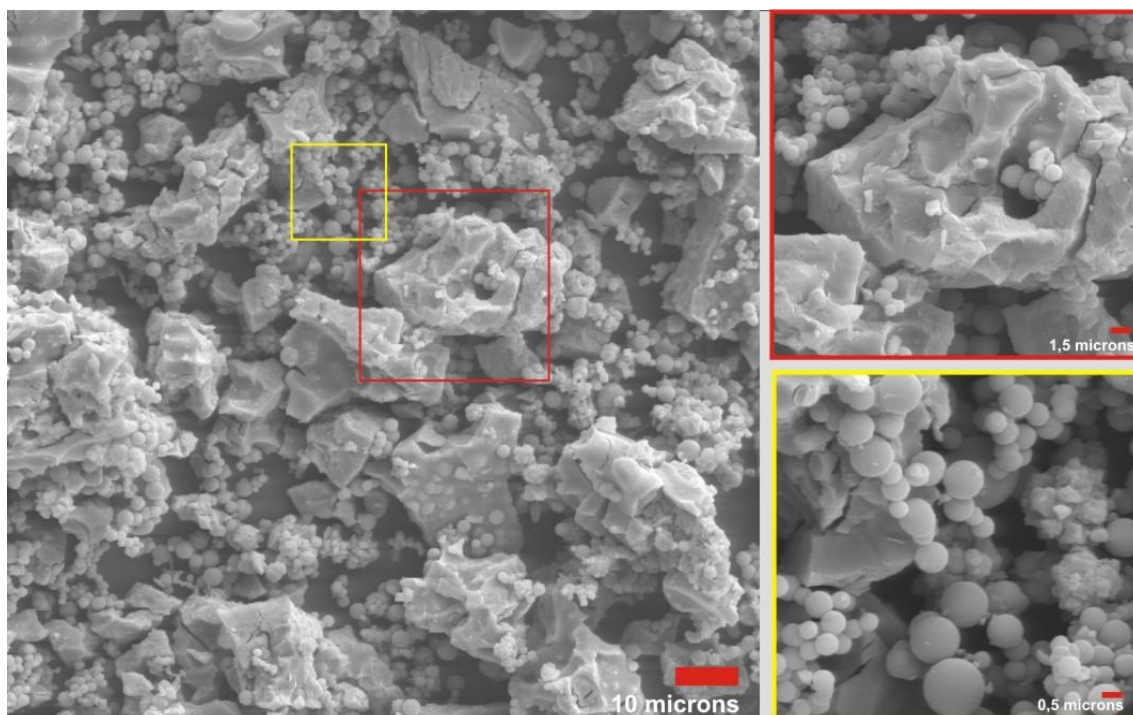


FIGURA 18 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 2-propanol (1-G).

Na Figura 18, pode-se visualizar o aspecto morfológico esférico das partículas de TiO_2 obtidas por precipitação a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado em 2-propanol, produzidas na primeira fase de experimentos, ou 1-G. Nessa fotomicrografia, as esferas de TiO_2 apresentam uma grande dispersão de tamanhos.

Na Figura 19 é apresentado o aspecto morfológico do TiO_2 obtido por precipitação pelo mesmo sistema de solvatação, o 2-propanol, porém na fase 2-G de experimentos. Igualmente, as mudanças impostas pelas variações da concentração de tetraisopropóxido de titânio no 2-propanol, e a manutenção das demais condições de síntese também conduziu à formação de estruturas esféricas. Contudo, diferente do observado para o produto do processo 1-G, essas esferas apresentam um tamanho médio menor, e também uma distribuição de tamanhos mais uniforme, da ordem de 20 nm.

É muito provável que a forma de eliminação do solvente no processo 2-G influíu nas características das partículas formadas, já que boa parte da fase líquida sobrenadante ao TiO_2 precipitado foi removida por sifonação antes que o sólido

fosse levado à estufa, reduzindo, assim, a possibilidade de coalescência entre as partículas formadas, o que acabou sendo favorecido no processo 1-G. Neste caso, o solvente foi gradualmente removido por evaporação.

A comparação dos dois resultados sugere que o emprego do tetraisopropóxido de titânio em maior concentração, ocorrido no processo 2-G, não implicou em nenhum efeito morfológico observável, muito provavelmente porque esse aumento de concentração não foi tão significativo (cerca de 67% - ver TABELAS 5 e 6, às págs. 45 e 47). Por outro lado, na síntese 2-G houve um maior aproveitamento do precursor (TABELA 9, pag. 82).

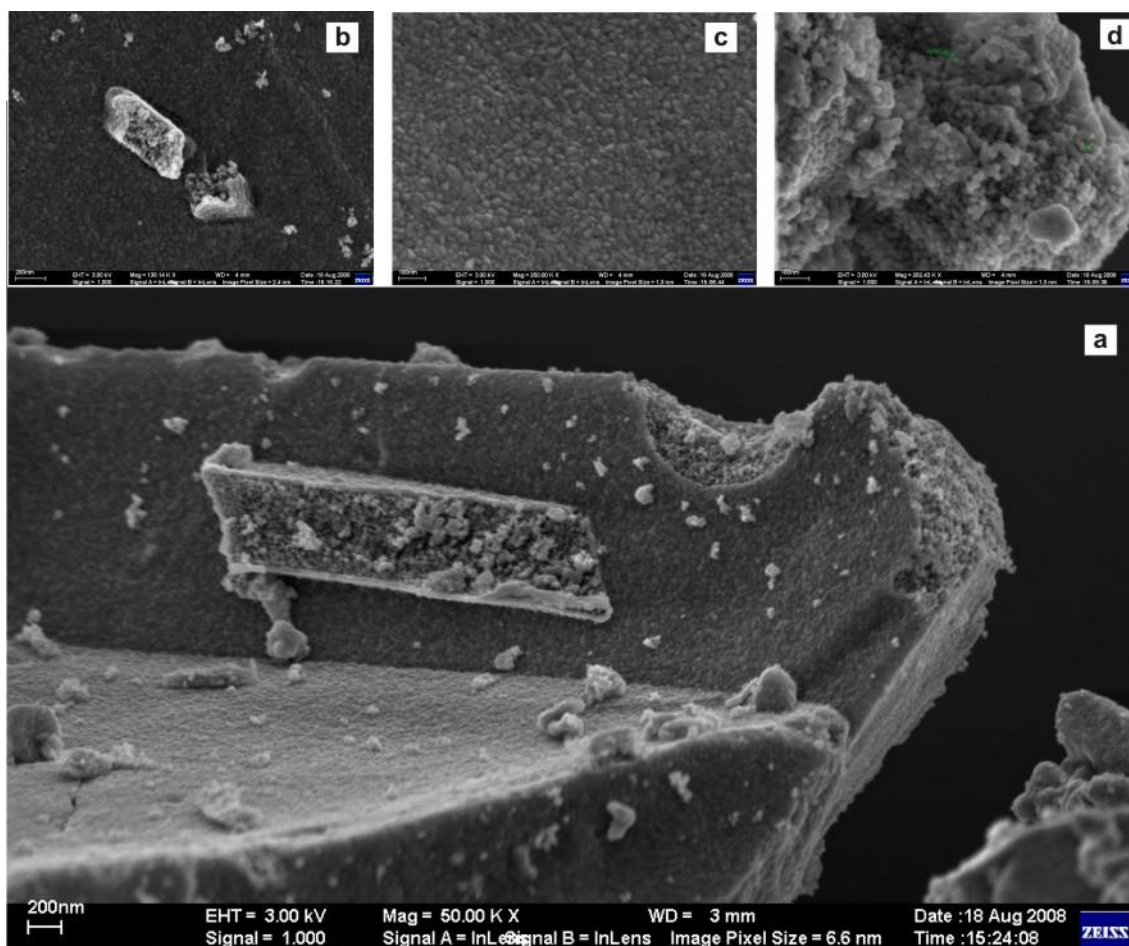


FIGURA 19 – Fotomicrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 2-propanol 2-G. Os detalhes na figura evidenciam a formação de partículas esféricas.

Portanto, uma maior concentração de núcleos críticos e a interrupção preventiva do processo de coalescência das partículas formadas, a partir da remoção da fase sobrenadante, deve ter garantido a maior uniformidade de tamanhos das partículas formadas.

A Figura 20 apresenta o aspecto morfológico do TiO_2 obtido através da solubilização do precursor em metanol. O aspecto globular assumido pelas partículas sustenta a hipótese de formação de partículas esféricas a partir de uma solução metaestável. Pode-se ainda identificar nesses agregados globulares poucas fraturas e a existência de agregados esféricos menores sobre a superfície. A superfície dessas partículas apresenta-se rugosa, com grãos de forma indefinida, porém com contorno arredondado. Muito provavelmente as condições de solvatação do tetraisopropóxido de titânio em metanol acabaram por favorecer a agregação das partículas formadas. A razão para isso deve estar associada ao pequeno tamanho da cadeia carbônica do solvente, neste caso, incapaz de garantir uma boa solvatação dos grupos isopropóxido, havendo, por isso, a necessidade de um número maior de moléculas de metanol para estabilizar as supermoléculas formadas, diferentemente do que ocorreu em 2-propanol. Como o estoque de moléculas de solvente é limitado para uma mesma quantidade de moléculas de tetraisopropóxido de titânio (TABELA 6, pag. 47), isso acaba por favorecer a formação de núcleos críticos contendo uma maior quantidade de moléculas de tetraisopropóxido de titânio, e, por consequência, em uma maior tendência de coalescência das partículas formadas, ainda na fase anterior à decantação.

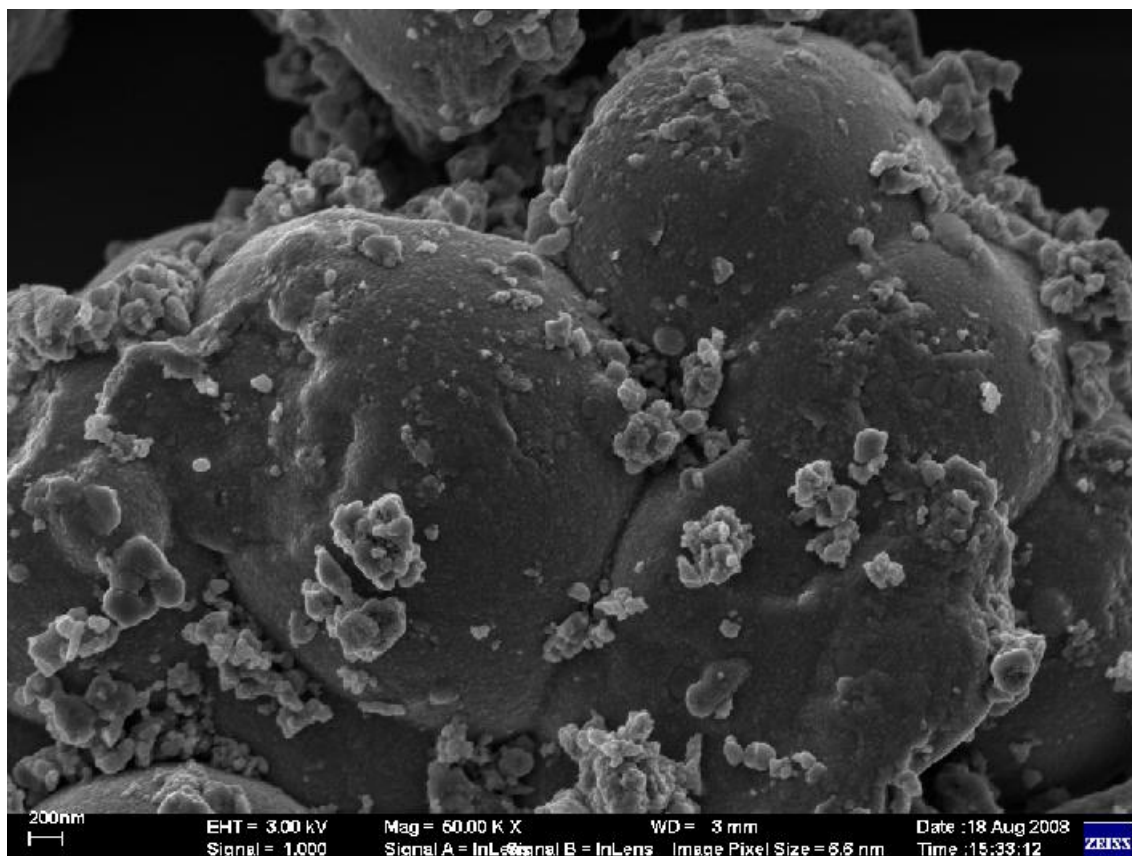


FIGURA 20 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool metílico.

Percebe-se ainda que o tamanho relativo desses agregados é aproximadamente 20 vezes maior que o das esferas obtidas através da precipitação em 2-propanol 2-G. No entanto, estas assemelham-se em tamanho às esferas de TiO_2 produzidas pela precipitação em 2-propanol 1-G.

Nas partículas obtidas por precipitação usando etanol como solvente, aparentemente não se percebe uma predominância de estrutura morfológica bem definida (Figura 21). No entanto, as fraturas observadas mostram que essas partículas são compostas por partículas esferóides compactadas, com uma distribuição de tamanho em torno de 27 nm (Figura 22). A espessura da “casca” que recobre essas partículas é da ordem de 50 nm. Seu aspecto se assemelha ao da superfície dos aglomerados de partículas obtidos a partir da precipitação em 2-propanol (Figura 19).

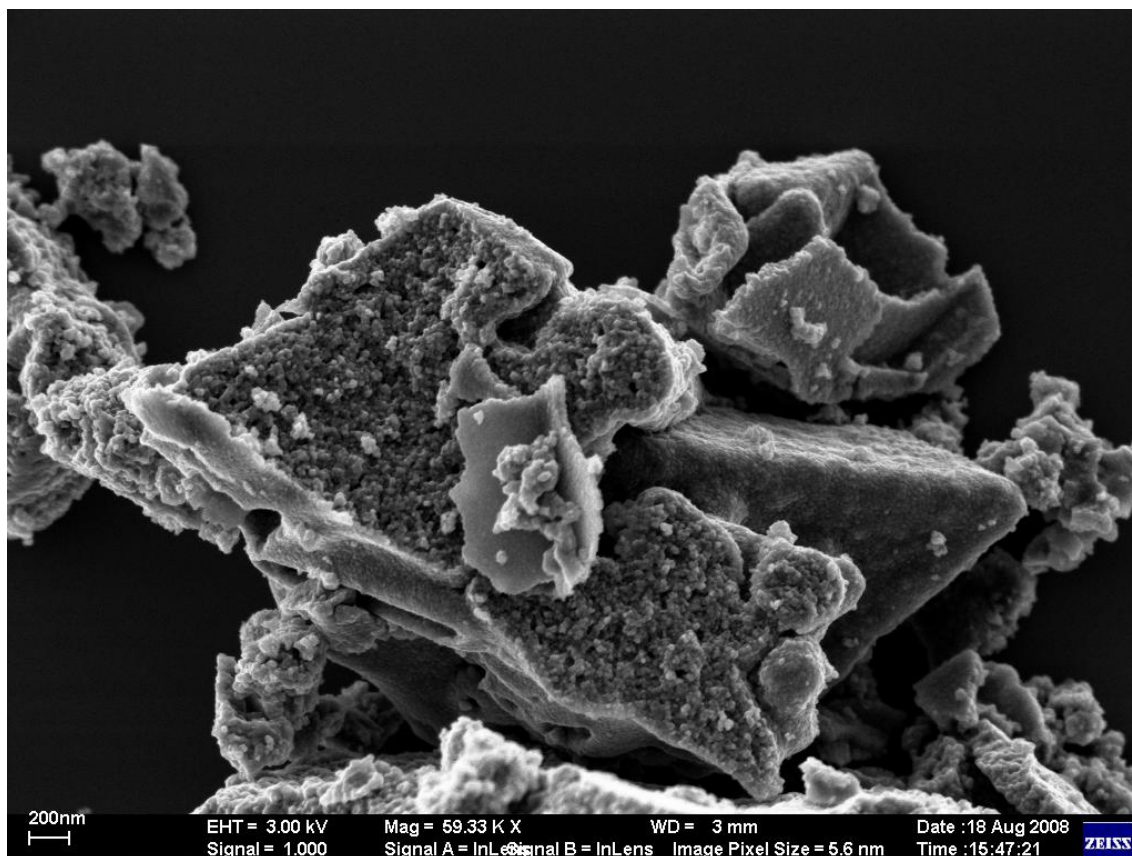


FIGURA 21 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool etílico.

A relação estabelecida entre a espessura dessa “casca” e o tamanho das partículas, sugere que essa “casca” é composta por duas partículas esféricas compactadas (Figura 22 – detalhe). A criação dessa superfície pode ser compreendida através das condições de solvatação impostas pelo etanol ao precursor, melhores que em metanol e próximas das verificadas em 2-propanol. Isso reforça a hipótese de que o tamanho da cadeia carbônica do monoálcool é fundamental para a condução da síntese de partículas possuindo maior homogeneidade de tamanhos. Pode-se observar, guardadas as magnitudes empregadas nas análises MEV-FEG, que as superfícies observadas na figura 19 se assemelham muito com as apresentadas na Figura 22.

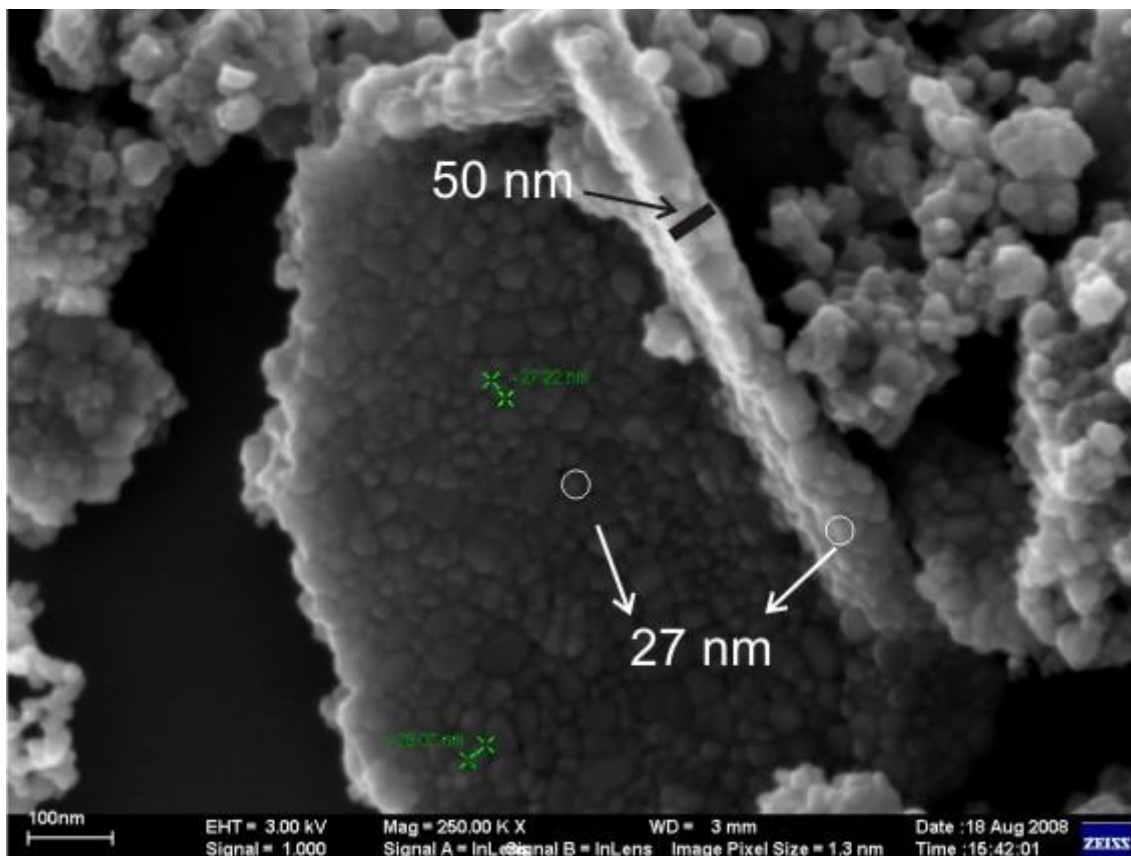


FIGURA 22 – Fotomicroscopia, indicando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e álcool etílico.

Na Figura 23 observa-se que a morfologia das partículas obtidas a partir da solubilização em 1-butanol é predominantemente esférica. Infelizmente, esta figura apresenta uma baixa magnificação, não fornecendo, portanto, o detalhamento necessário para uma análise pormenorizada da morfologia do material obtido. No entanto, considerando-se a maior viscosidade desse solvente frente aos anteriormente apresentados (TABELA 7, pag. 64), vê-se aí a razão pela qual o rendimento da reação em 1-butanol foi menor que nos demais casos já apresentados (TABELA 9, pag. 82). Também neste caso espera-se que o produto final seja formado por grandes agregados de partículas esféricas, já que este solvente deve favorecer a formação de núcleos críticos menores, durante a solubilização do precursor. Além disso, a maior viscosidade desse solvente tende a

retardar a precipitação das partículas formadas, favorecendo a formação de agregados. A Figura 24 corrobora com essa análise.

O diâmetro dos glóbulos observados na Figura 23 varia entre 2 e 4 μm . A Figura 24 apresenta a magnificação de um desses agregados, a qual evidencia a presença de partículas esféricas de tamanho médio de 30 nm, envolvidas também por uma superfície (“casca”), em conformidade com o verificado para os sistemas tetraisopropóxido de titânio/etanol e tetraisopropóxido de titânio/2-propanol.

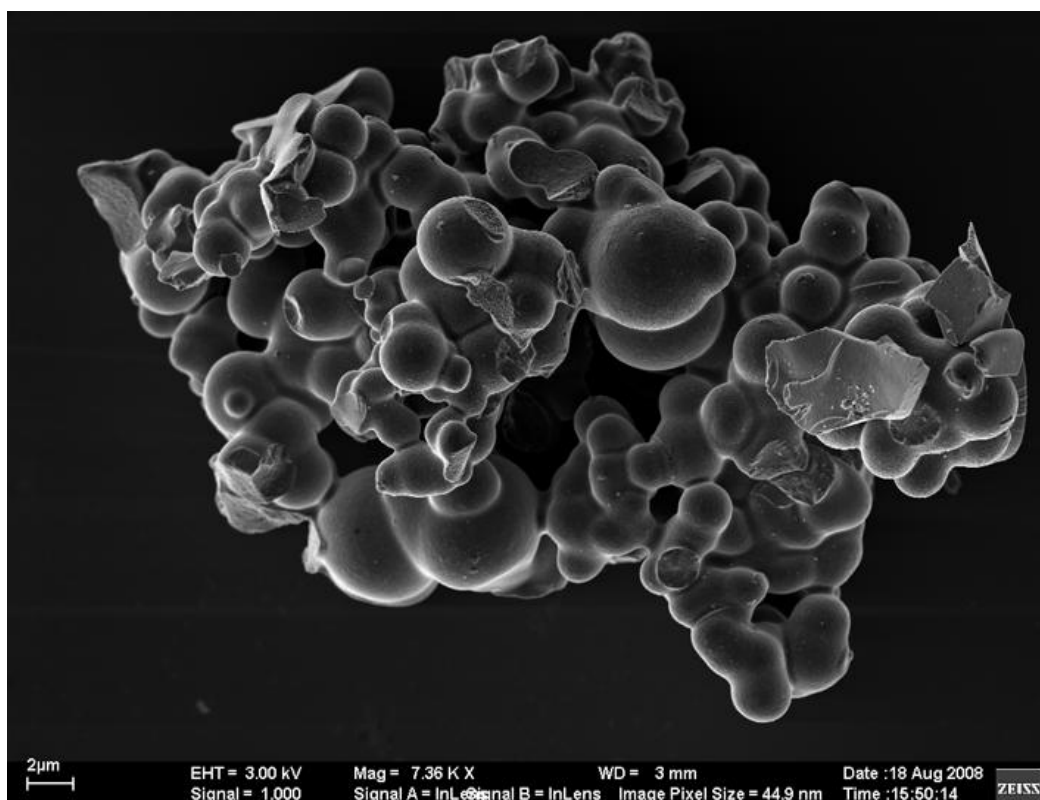


FIGURA 23 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 1-butanol.

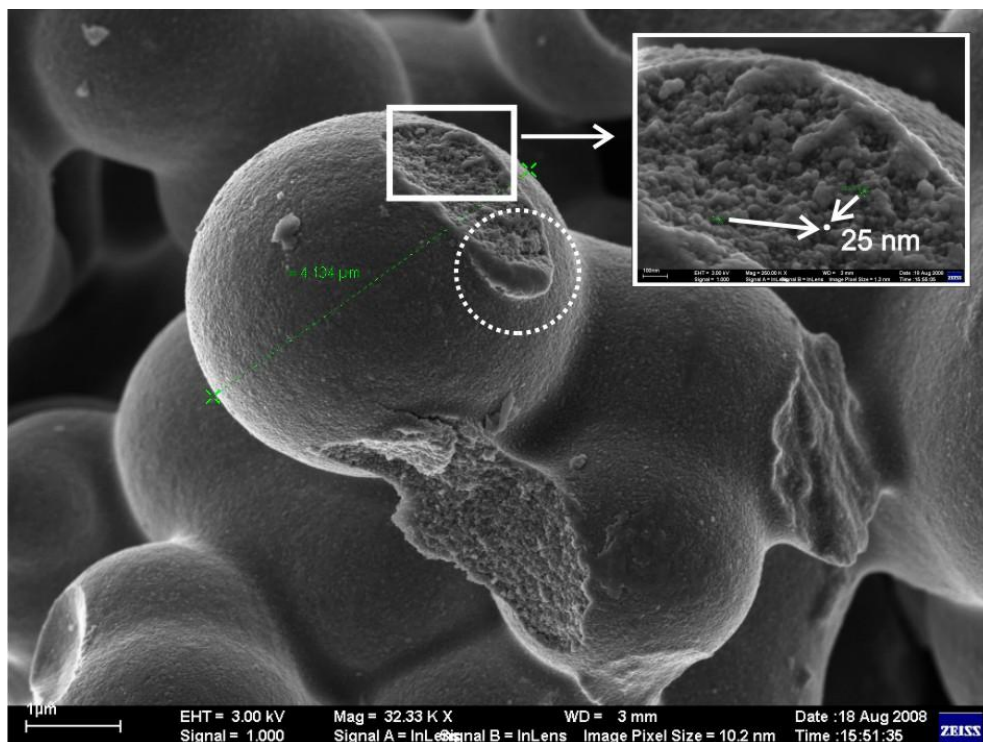


FIGURA 24 – Fotomicrografia, indicando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), para o TiO_2 obtido através da reação de hidrólise de um sistema solvatado formado por tetraisopropóxido de titânio e 1-butanol (2-G). No detalhe é indicado o diâmetro das partículas esféricas formadas.

Sob as mesmas condições reacionais, não se observou a formação de partículas de TiO_2 nos sistemas solvatados em 3-pentanol e 1-octanol. Em conformidade com o já discutido anteriormente, a elevada viscosidade desses solventes e a tendência da água adicionada de se solvatar nesses monoálcoois através da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, dificulta a difusão desse solvente, adicionado para promover a hidrólise do precursor. Por outro lado, os núcleos críticos, beneficiados pelas melhores condições de solubilidade nesses solventes, têm uma estabilidade adicional garantida, o que tende a retardar a ocorrência da hidrólise. Partindo do pressuposto de que a variação de potencial químico dessa reação de hidrólise, independente do monoálcool empregado como solvente, aponta para a formação de partículas de TiO_2 nesses solventes, o problema por detrás da formação desse óxido em 3-pentanol e 1-octanol é de ordem cinética. É muito provável que na base de tempo empregada para promover a hidrólise do precursor, a formação de partículas de TiO_2 foi insignificante nesses

dois solventes. Deve-se ressaltar que em 1-butanol o rendimento de formação de TiO_2 foi de cerca de 70% (TABELA 9, pag. 82).

4.1.3.1 Síntese por secagem direta

Considerando que as morfologias dos materiais apresentados até o momento se baseiam no padrão esférico, a secagem direta do tetraisopropóxido de titânio foi a que forneceu partículas com a maior diversidade morfológica, e a que apresenta a rota de síntese mais simples, Figura 25.

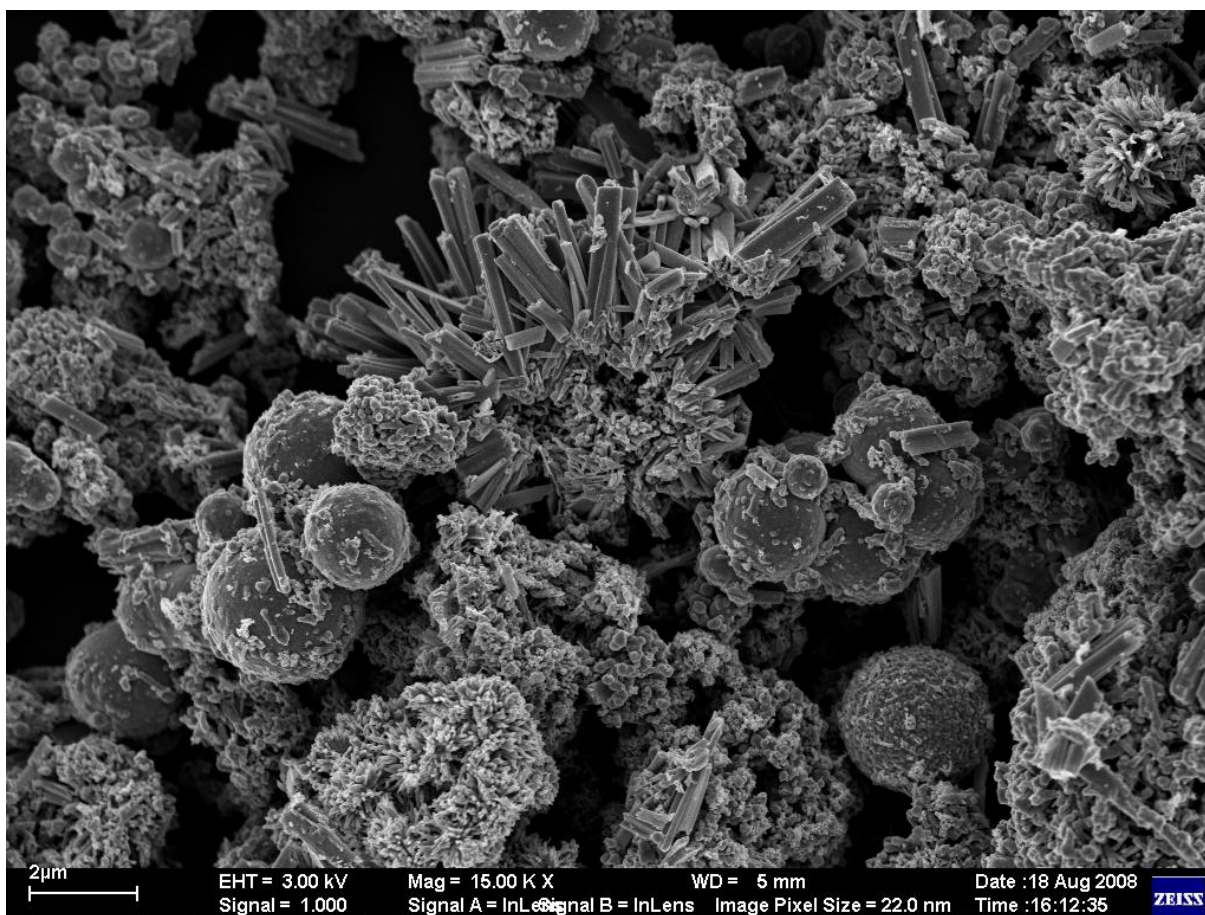


FIGURA 25 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).

Especificamente nesse caso, tem-se a maior concentração possível de titânio para um sistema solvatado, pois não há adição de outro meio orgânico a não ser o próprio tetraisopropóxido de titânio. Pode-se considerar o sistema de secagem direta como sendo um sistema solvatado no qual o tetraisopropóxido de titânio está solvatado nele mesmo. Essa elevada concentração de titânio, associada à pouca estabilidade do tetraisopropóxido de titânio em ar, é condição suficiente para a geração de núcleos críticos que resultam no conjunto de morfologias acima apresentado.

A dispersão de formas vai da esfera ao tubo ou nanobastão. Na Figura 26 pode-se perceber uma grande diferença na superfície dessas esferas, que se apresentam mais rugosas, quando comparadas às produzidas pelos demais processos estudados. Essa rugosidade está provavelmente associada à criação da superfície física do núcleo crítico, e sua interação com o ambiente externo e interno a ela. A formação das partículas de TiO_2 a partir do núcleo crítico ocorre sem a adição direta de água, muito provavelmente fornecida pelo próprio ambiente externo, para que se processe a reação de hidrólise.

A organização de nanopartículas em microestruturas se inicia a partir do centro geométrico da esfera, conforme proposto por Manoharan (Manoharan, 2006). Dadas as condições singulares de formação de TiO_2 sob as condições de secagem direta, dadas por uma maior variação de concentração no entorno do núcleo crítico, o avanço da reação de formação do TiO_2 deve ocorrer paralelamente a um gradiente positivo de pressão hidrodinâmica, que deve ser a força motriz para a formação do material. Tendo que esses eventos são iniciados simultaneamente a partir de um ponto centrossimétrico na esfera de solvatação, essa condição pode levar à formação de TiO_2 em estruturas tubulares, como uma consequência natural. Como se pode notar, estruturas tubulares podem ser observadas na superfície externa dessas esferas, como componentes da rugosidade da sua superfície (Figura 26). Na Figura 27 isso fica mais evidente, pois é possível perceber o corte de uma estrutura similar a uma calota esférica, após o processo de ruptura da superfície externa. A estrutura morfológica dessa partícula agrupa a superfície externa da esfera e traz a informação visual do seu centro, composto de inúmeras estruturas enfileiradas tipo bastão,.

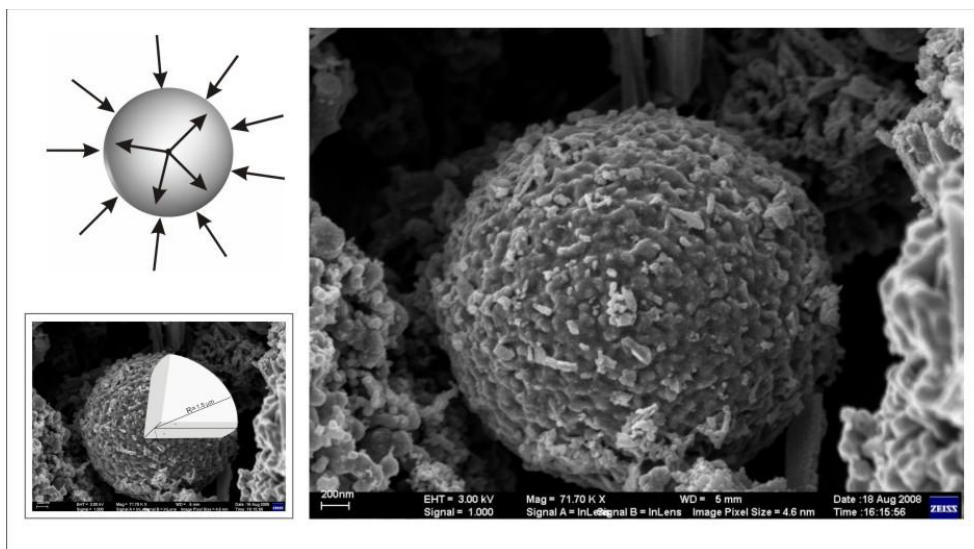


FIGURA 26 - Fotomicrografia apresentando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).

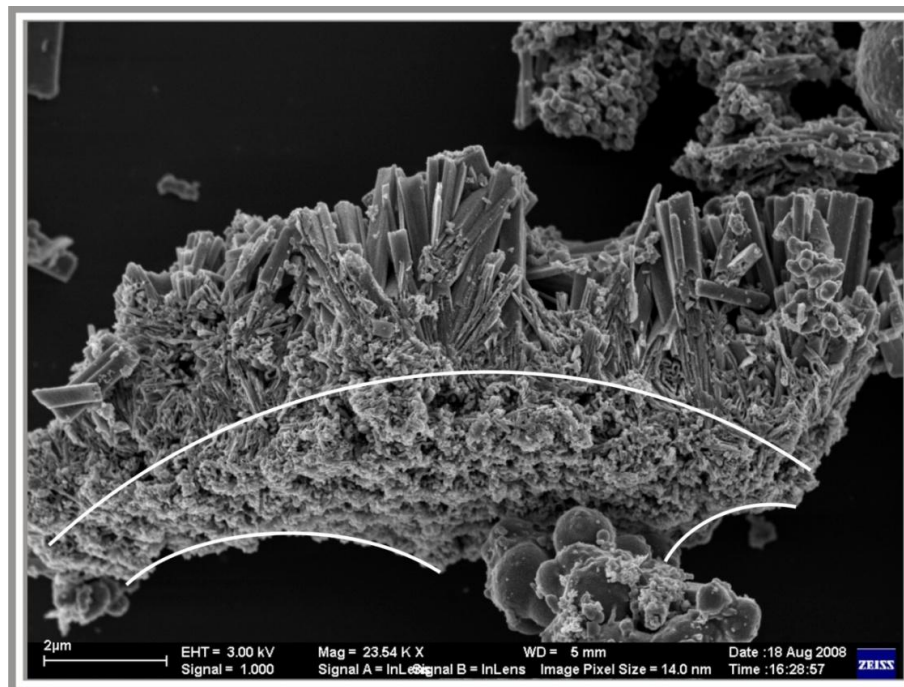


FIGURA 27 – Fotomicrografia apresentando detalhes da estrutura, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), para partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G).

Na Figura 28 percebe-se que esses bastões são diferentes em largura e comprimento, e que usualmente são preenchidos por uma matriz porosa de TiO_2 envolvida por uma casca de aproximadamente 45 nm.

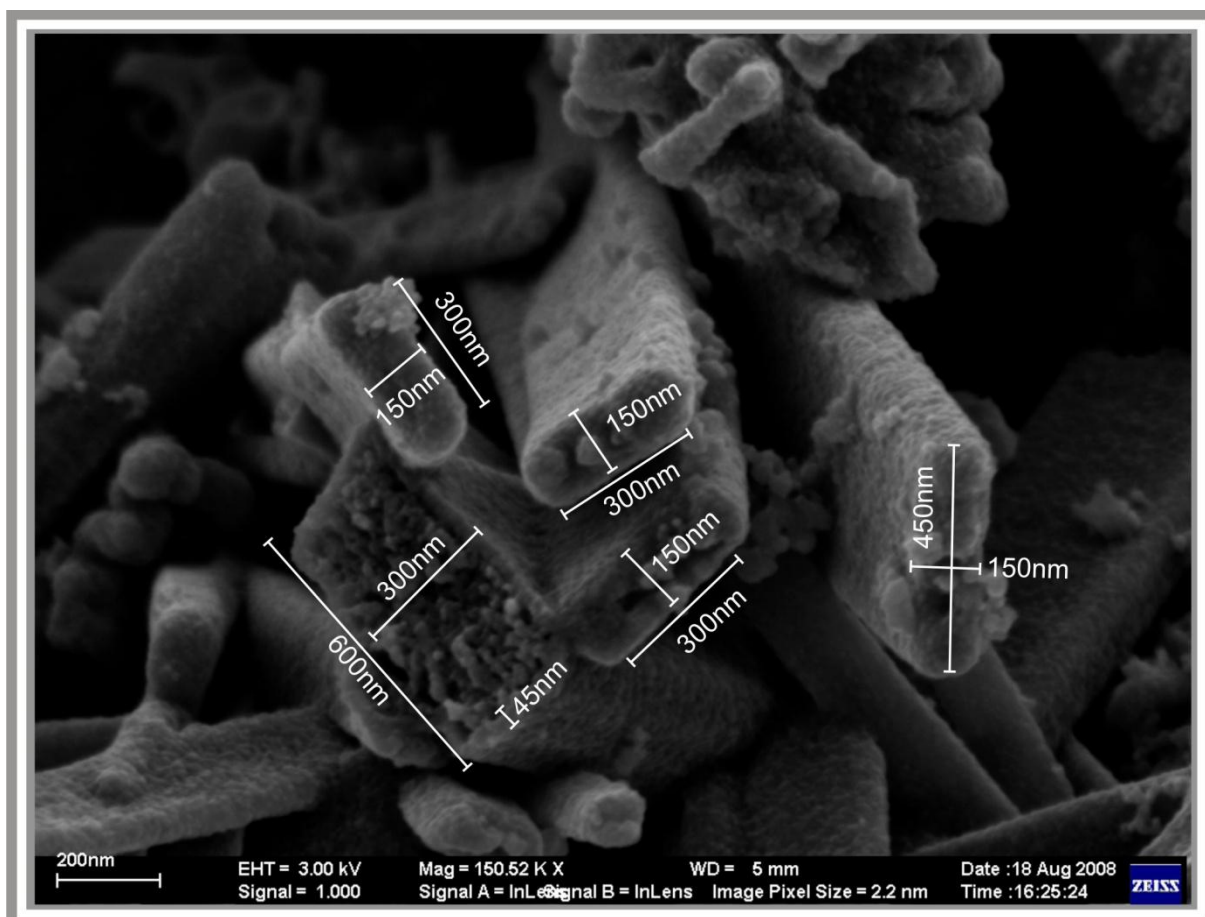


FIGURA 28 – Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe da estrutura no formato de bastões.

Em determinadas regiões, essas estruturas encontram-se orientadas a partir de um provável centro gerador. Nesse caso, são menos obstruídos, com materiais finamente divididos no seu interior, como mostra a Figura 29. Em outras regiões, apresentam um crescimento mais denso, com um perfil cilíndrico, dando origem a novas estruturas do tipo bastão.

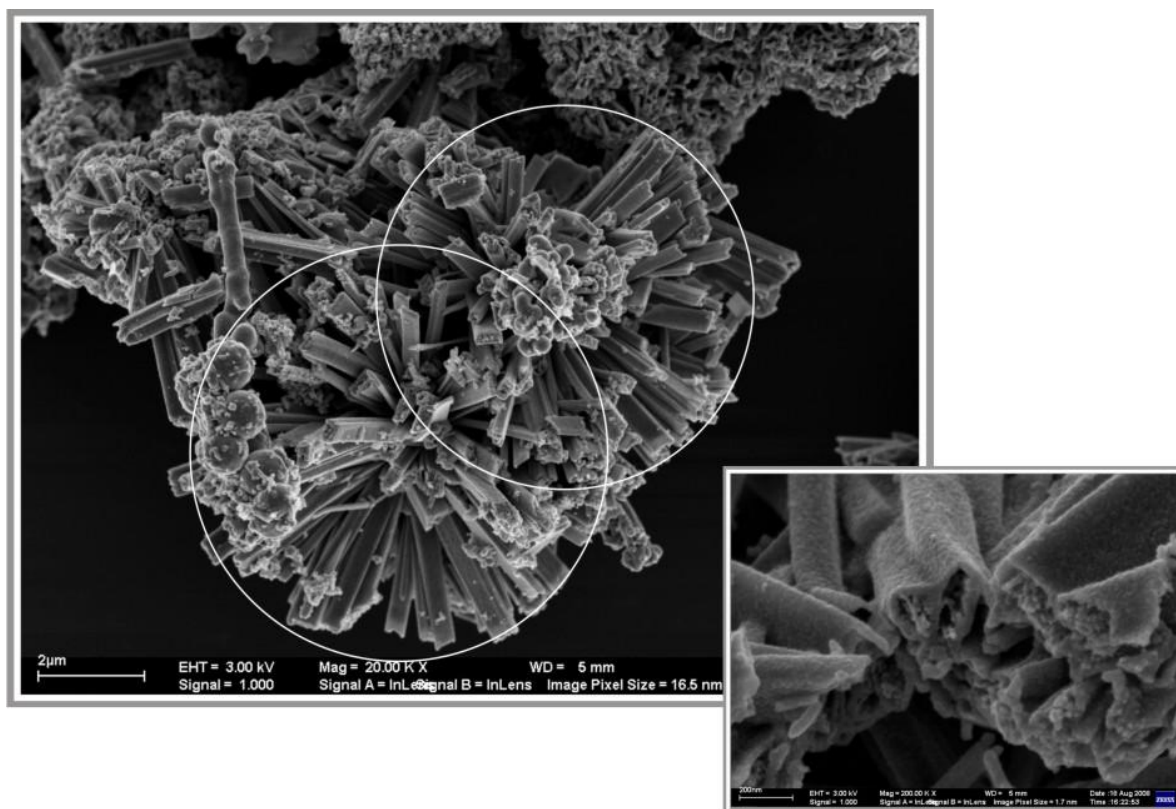


FIGURA 29 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe dos bastões orientados radialmente.

A presença de esferas com 1 μm de tamanho, em média, e com uma superfície rugosa, aparenta ser a portadora das estruturas com morfologia do tipo bastão cilíndrico, Figura 30.

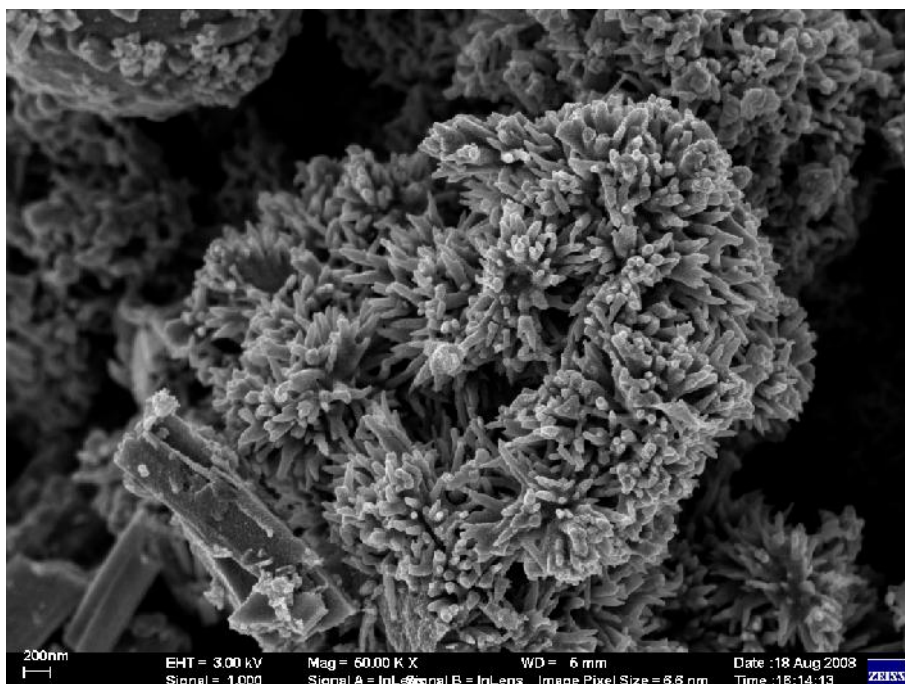


FIGURA 30 - Fotomicrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de partículas de TiO_2 obtido através de precipitação a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio (2-G). Detalhe dos bastões cilíndricos.

Pode-se perceber ainda que existe uma diferenciação entre as estruturas tipo bastão, Figuras 28 e 30. Nas estruturas tipo bastão cilíndrico são observadas outras relações de proporção entre largura e espessura das estruturas morfológicas.

O conjunto dos padrões morfológicos apresentados pelos pós obtidos por esta metodologia como pela metodologia de precipitação em monoálcoois sugere um compromisso entre o método de síntese e a morfologia, através da formação de estruturas esféricas.

A seguir, na TABELA 9 são apresentados os rendimentos máximos obtidos nas sínteses estudadas, e sumarizada a característica visual dos produtos obtidos.

TABELA 9 - Rendimentos finais das reações de síntese e característica visual dos produtos obtidos.

Rendimento (%)		Característica visual dos produtos obtidos
Sol- Gel		
Ti-H ₂ O ₂	64	Pó arenoso e branco
Ti-Mo	72	Pó arenoso e acinzentado
Ti-Mo600	68	Pó arenoso e acinzentado
Precipitação		
2-propanol- 1-G	82	Pó arenoso levemente acinzentado
Secagem	97	Pó branco finamente dividido
Metanol	92	Pó branco finamente dividido
Etanol	96	Pó branco finamente dividido
2-propanol-2-G	90	Pó branco finamente dividido
1- Butanol	70	Pó arenoso acinzentado
3-pentanol	N.O.	N.O.
1-octanol	N.O.	N.O.
Macroemulsão		
CTAB	77	Pó arenoso acinzentado
CTAB – Ag	61	Pó arenoso acinzentado
Triton X	51	Pó branco finamente dividido
Triton X – Ag	55	Pó amarelo-palha finamente dividido

N.O. = Não-observado

4.2 - ESTIMATIVA DA FASE CRISTALINA NOS TiO₂ SINTETIZADOS

A partir dos difratogramas obtidos por DRX apresentados, e por comparação com as fichas cristalográficas da JCPDS (ANEXOS 1 e 2) para a fase Anatase e Rutilo do TiO₂, foi estabelecida a relação de cristalinidade no material.

A porcentagem em peso entre as fases constituintes dos óxidos foi determinada a partir da Equação 20 (Mardare, Rusu *et al.*, 2000.). A fração de fase anatase (W_A) pode ser estimada a partir da correlação entre as intensidades de contagem da radiação dos picos de difração nos planos <101> (I_A) da fase anatase e <110> (I_R) da fase rutilo, nos difratogramas obtidos experimentalmente.

$$W_A = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_A}{I_R}} \quad (20)$$

O tamanho do cristalito desses óxidos foi obtido por aplicação da equação de Scherer, Equação 18, pag.49.

4.2.1 - TiO₂ obtidos pelos métodos da macroemulsão e sol-gel

Os diferentes métodos sintéticos produziram TiO₂ com diferentes distribuições de fases cristalinas, conforme pode ser visualizado na Figura 31. Os pós obtidos pelo método sol-gel apresentaram uma mistura de fases (anatase e rutilo) com uma tendência de aumento da fase rutilo em função do tipo de tratamento aplicado, conforme sugerido por Bakardijeva e colaboradores (Bakardijeva, Šubrt *et al.*, 2005).

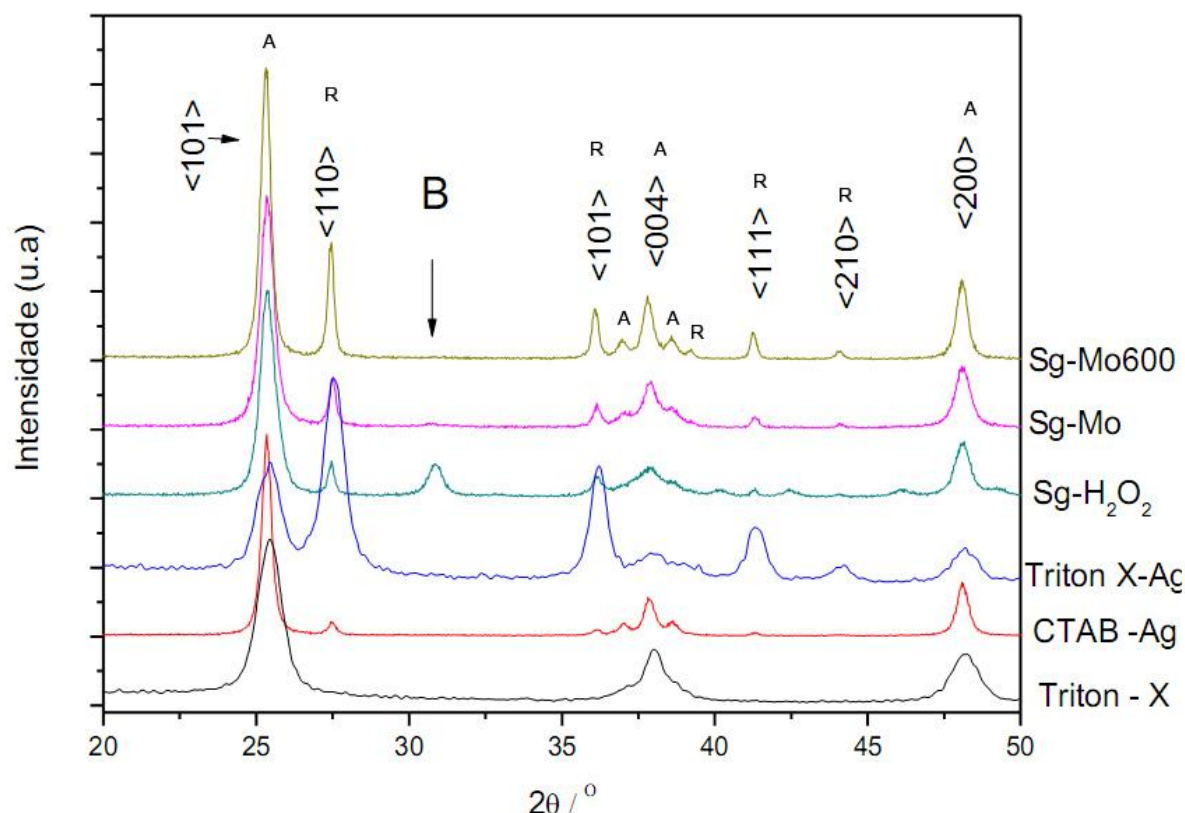


FIGURA 31 - Difratoograma dos pós de óxidos obtidos pelos processos de macroemulsão e por sol-gel. Os TiO_2 obtidos foram: a) sg-Mo600, processo sol-gel com adição de molibdênio e tratado termicamente a 600°C; b) sg-Mo processo sol-gel com adição de molibdênio e tratado termicamente a 450°C; c) sg- H_2O_2 processo sol-gel com a ação oxidativa do peróxido de hidrogênio; d) CTAB, processo envolvendo a macroemulsão na presença do surfactante; e) CTAB-Ag, óxido preparado por macroemulsão na presença de CTAB, com a adição de prata; f) Triton X, TiO_2 obtido no processo de macroemulsão com o surfactante Triton X-100; g) Triton X-Ag, óxido preparado no processo de macroemulsão com o surfactante Triton X-100, com a adição de prata.

Com relação à síntese sol-gel, observou-se que, para o óxido modificado com molibdênio ocorreu um aumento de aproximadamente 17% na fase rutilo, com aumento do tamanho do cristalito da fase anatase por volta de 13%, com relação ao material não modificado (sg- H_2O_2). O aumento na isoterma de tratamento de 450°C para 600°C foi responsável por um incremento de cerca de 91% da fase rutilo frente ao o material modificado (sg-Mo), com aumento de cerca de 41% no tamanho do cristalito da fase anatase, TABELA 10. O tamanho final do cristalito da fase rutila,

obtido através da introdução de íons modificadores e tratamento térmico, foi aproximadamente o mesmo para todas as sínteses sol-gel efetuadas, estando de acordo com os valores reportados da literatura, sendo por volta de 15% maior que o descrito para o cristalito de rutilo, estimado para o P25 (Kim, Hahn *et al.*, 2002; Barnard e Curtiss, 2005; Coronado, Gattorno *et al.*, 2008) .

TABELA 10 - Correspondência entre a fração fase Anatase (W_A), e o tamanho do cristalito (TC) de anatase e rutilo, obtidos na síntese do TiO_2 .

Sol- Gel	W_A (%)	TC _{anatase} (nm)	TC _{Rutilo} (nm)
Ti-H ₂ O ₂	82	15	40
Ti-Mo	79	17	35
Ti-Mo600	60	24	39
Macroemulsão			
CTAB	60	28	37
CTAB - Ag	94	24	30
Triton X	96	11	14
Triton X - Ag	46	12	14

A modificação foi feita através da adição de solução contendo Mo^{+6} a uma concentração de 5% de átomos de molibdênio relativa aos átomos de titânio. No óxido obtido sem a presença do íon modificador (sg-H₂O₂), observou-se ainda a formação de fase broquita (**B**), identificada pelo aparecimento de um pico com ângulo de difração relacionado à fase broquita (Zhao, Chen *et al.*, 2009), como indicado na Figura 31. Isso pode estar relacionado a distorções impostas na estrutura cristalina, que tendem a diminuir o empacotamento dos cristalitos favorecendo, por consequência, a formação de estruturas mais fechadas como é o caso da broquita. O método sol-gel sugere, então, a possibilidade de uma via de

obtenção da fase broquita a temperaturas mais baixas que as descritas na literatura (Coronado, Gattorno *et al.*, 2008).

Ainda, observa-se que o pico de maior intensidade referente ao plano <101> da fase anatase aparece deslocado em relação ao valor tabelado (JCPDS, ANEXO 1). Esse deslocamento, bem como a presença de agregados laminares na superfície das partículas, está de acordo com a formação de uma segunda fase no material.

Nos processos envolvendo a produção de óxidos via macroemulsão, observou-se que a introdução de íons metálicos resultou em grande variação na distribuição das fases anatase/rutilo nas partículas formadas, conforme pode ser visualizado na Figura 31. Ao utilizar a prata como íon modificador na produção de TiO_2 através da síntese com o surfactante CTAB, observou-se um aumento de 57% na fase cristalina anatase, que foi acompanhado por uma diminuição de cerca de 14% no tamanho do cristalito dessa fase, e de uma diminuição de cerca de 19% no tamanho do cristalito da fase rutilo, TABELA 10.

Nas sínteses conduzidas na presença do surfactante Triton X-100 e modificação com o íon prata, foi observado um efeito contrário na distribuição da fase anatase, comparativamente ao TiO_2 sintetizado na presença do surfactante CTAB, também na presença de íons prata como modificadores. A distribuição da fase anatase reduziu-se em cerca 52% na presença dos íons prata, enquanto que o tamanho do cristalito da fase em questão sofreu um acréscimo de cerca de 9%. O tamanho do cristalito da fase rutilo manteve-se inalterado.

O tamanho dos cristalitos estimados nas sínteses do TiO_2 conduzidas com o surfactante CTAB é aproximadamente o dobro do tamanho estimado dos cristalitos produzidos na presença de Triton X-100. Na literatura, os valores estimados para o tamanho do cristalito de anatase é de 20 nm, e 30 nm para o de rutilo, para o TiO_2 P25 (Bakardijeva, Šubrt *et al.*, 2005; Coronado, Gattorno *et al.*, 2008). Dessa forma, o TiO_2 produzido com o uso do surfactante CTAB e com a modificação do íon prata, assemelha-se muito ao P25 em tamanho de cristalito, mas não em proporção de fase anatase. No entanto, em termos de atividade fotocatalítica, aferida pela capacidade de geração de radicais hidroxila (Figura 37, pag. 104), foram os pós produzidos na presença de Triton X-100 usando Ag^+ como íon modificador, que apresenta o melhor resultado dentre os pós preparados por macroemulsão. Dentre os preparados pelo método sol-gel o melhor foi o sg- H_2O_2 .

Essa relação sobre o tamanho do cristalito foi influenciada pela característica do surfactante e a forma de remoção deste após a síntese. Além disso, a adição de íons modificadores alterou a relação entre as fases cristalinas. O aumento de proporção da fase anatase através da utilização do CTAB foi obtido pela presença do íon Ag^+ , o que muito provavelmente introduziu distorções na rede cristalina, produzindo estruturas mais empacotadas (Seery, George *et al.*, 2007). Isso deve ter possibilitado a formação de fase secundária no material a partir da sua segregação da matriz, em função da grande diferença de raios iônicos entre a prata e o titânio, conforme indicado pela formação de agregados segregados (Figura 11). O menor tamanho do cristalito observado nos processos desenvolvidos a partir do emprego de Triton X-100 pode estar associado com a lavagem do material para remoção do surfactante.

4.2.2 – TiO_2 obtidos por precipitação a partir das soluções de monoalcoóis

Todos os processos conduzidos através da precipitação do TiO_2 , a partir de soluções de tetraisopropóxido de titânio em monoalcoóis, tanto na síntese da segunda geração, bem como pela secagem direta do precursor, conduziram à preponderância da fase anatase, Figura 32. A presença da fase rutilo, em todos os casos, foi residual (TABELA 11, pag. 89). É fato que a cristalinidade das partículas de TiO_2 depende de uma série de fatores, como isoterma de tratamento térmico, condições de síntese, material de partida, dentre outras (Yanagisawa e Overstone, 1999; Serrano, Calleja *et al.*, 2007).

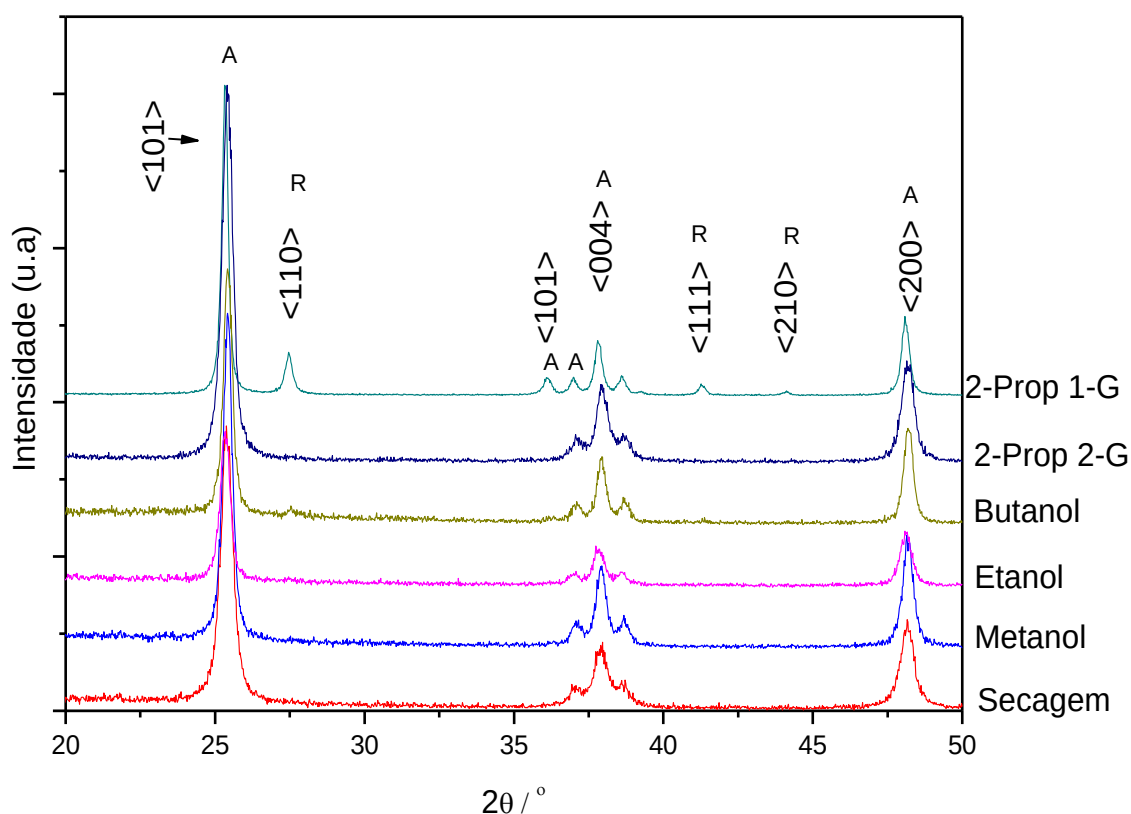


FIGURA 32 - Difratoograma dos diferentes pós de TiO_2 obtidos na segunda geração de síntese. Secagem é o TiO_2 obtido a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio. Metanol, Etanol, Butanol, 2-propanol representam os TiO_2 obtidos a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio em solução desses alcoóis, separadamente.

As partículas de TiO_2 obtidas a partir da solubilização do tetraisopropóxido de titânio, nos diferentes monoalcoóis estudados, apresentaram morfologia esférica, com tamanhos variados. O tamanho estimado para o cristalito de cada nanopartícula de TiO_2 , não variou significativamente, a não ser no caso da precipitação 1-G em 2-propanol (TABELA 11).

TABELA 11 - Correspondência entre a proporção de fase anatase, tamanho do cristalito da fase anatase e constante dielétrica do solvente, para os óxidos obtidos através da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, seguida de precipitação em diferentes solventes, e por secagem direta.

Precipitação	W_A (%)	$TC_{Anatase}$ (nm)	$\epsilon_{Solvente}$
2-Propanol (1-G)	86	37	20,2
Secagem direta	98	19	3,2
Metanol	98	25	33,0
Etanol	98	24	25,3
2-Propanol (2-G)	98	22	20,2
1-Butanol	95	28	17,8

Nas microesferas e sistemas globulares de TiO_2 foi observada a formação de uma “casca” ou superfície, com aproximadamente 50 nm de espessura, aproximadamente equivalente ao diâmetro de duas partículas esféricas compactadas. Os dados da TABELA 11 evidenciam isto.

O menor valor estimado de cristalito de anatase foi o formado no TiO_2 obtido a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio. Nesse caso, as estruturas do tipo bastão, também apresentavam uma casca, e sob essa casca ou superfície, também se observou a presença de nanopartículas esféricas de TiO_2 . A espessura da superfície dos bastões tem um valor estimado de 45 nm (Figura 28, pag. 79). Esse valor é aproximadamente o dobro do tamanho do cristalito desse material.

A Figura 33, expressa o compromisso entre a constante dielétrica do solvente e o tamanho estimado do cristalito da fase anatase obtida através da hidrólise dos sistemas metaestáveis solvatados. Observa-se que o tamanho do cristalito obtido a partir de soluções de tetraisopropóxido de titânio encontra-se fora da reta de tendência observada para os demais monoálcoois, na síntese 2-G. Isso sugere que considerar apenas o papel da constante dielétrica do solvente como condição que define a formação dos cristalitos de TiO_2 , é extremamente simplista, já que omite a

dinâmica das interações que ocorrem entre as espécies envolvidas em solução. Conforme abordado anteriormente, a viscosidade do solvente e sua capacidade de estabilizar o precursor, através da formação de supermoléculas (núcleos críticos), garantidas por interações intermoleculares fortes entre o solvente e os grupos isopropóxido, garantidas pela possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, e pela interação entre as cadeias carbônicas, são condições fundamentais que definirão a morfologia dessas partículas.

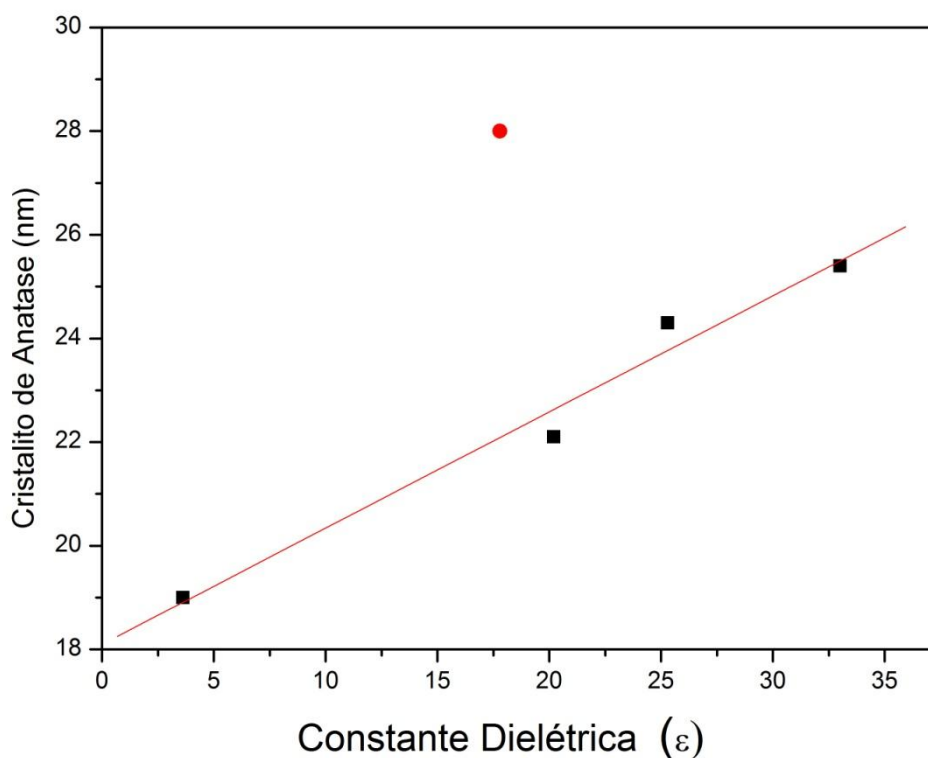


FIGURA 33 – Variação do tamanho do cristalito da fase Anatase em função da constante dielétrica do solvente utilizado para solvatação do tetraisopropóxido de titânio.

O valor estimado para o tamanho médio do cristalito obtido a partir da precipitação do TiO_2 em 1-butanol, a partir da equação de Scherer, pode ser decorrente da formação da fase rutilo, a qual, neste caso, é bastante evidente, podendo ser claramente observada no difratograma da amostra (Figura 32). O

pico atribuído à fase rutilo foi estimado em cerca de 5% referente ao do plano de maior intensidade da fase rutilo ($<110>$).

Deve-se ressaltar que a formação das fases cristalinas nesses materiais somente ocorre após o tratamento térmico na amostra. A forma de ordenação das partículas formadas nos diferentes processos de síntese irá definir a constituição das fases do cristal, Figura 34. A solubilização do tetraisopropóxido de titânio nos diferentes monoálcoois, nos processos de precipitação 2-G garante um nível de ordenação às partículas, que privilegia a fase anatase como preferencial no cristalito.

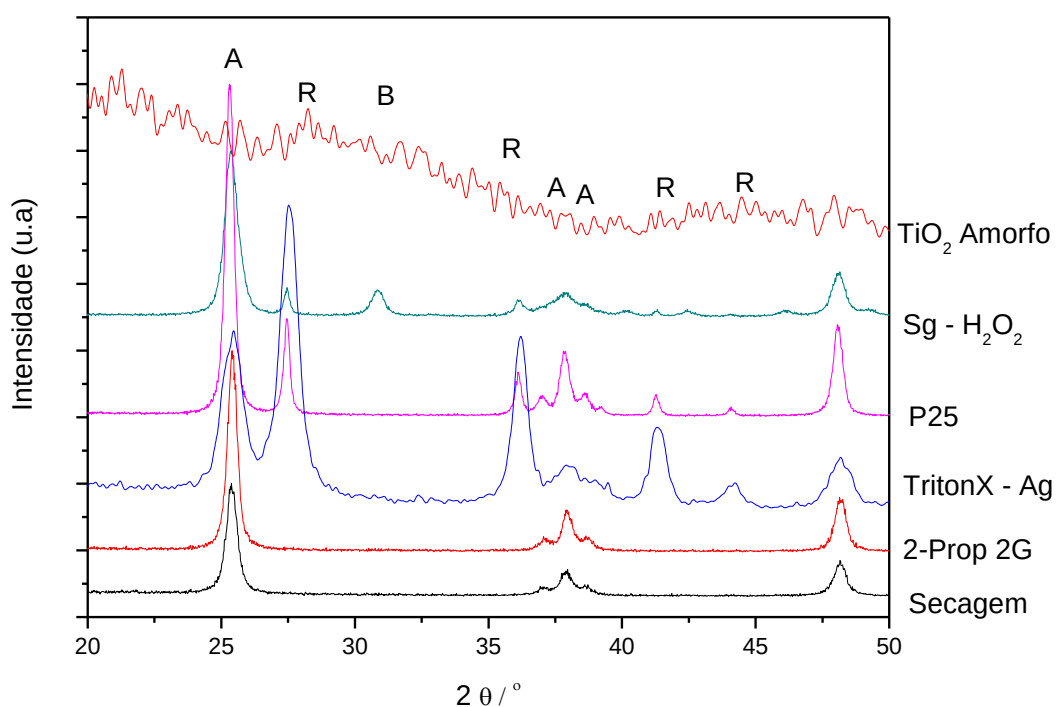


FIGURA 34 - Difratoograma de diferentes pós de TiO_2 , obtidos na primeira e segunda geração de síntese. Secagem é o TiO_2 obtido a partir da secagem direta do tetraisopropóxido de titânio; 2-Propanol 2-G representa o TiO_2 obtido a partir da solubilização do tetraisopropóxido em álcool isopropílico, no processo de síntese de segunda geração; Triton-X representa o pó obtido a partir do processo de macroemulsão usando o surfactante Triton X-100; sg- H_2O_2 representa o pó obtido no processo sol-gel, com ação oxidante do peróxido de hidrogênio.

4.3 – ESTIMATIVA DO *BAND GAP* ATRAVÉS DOS ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS DIFERENTES TiO₂ SINTETIZADOS

Na Figura 35 são mostrados os espectros de reflectância difusa (DSR) dos diferentes pós sintetizados, a partir dos quais foram estimadas as energias de ‘band gap’ para cada um dos pós sintetizados. Para uma melhor apreciação, esses espectros foram agrupados em função do procedimento de síntese: (A) Sol-gel; (B) Macroemulsão; (C) Precipitação.

Comparando os diferentes métodos de síntese, os pós obtidos pelo processo sol-gel (Figura 35-A) e pelo processo de formação de macroemulsão usando CTAB, com e sem a presença de íons metálicos (Figura 35-B), foram capazes de absorver mais radiação na região do visível que os produzidos pelos demais métodos. No entanto, a absorção de radiação ampliada na região do visível, que os produtos da síntese via macroemulsão apresentam, deve estar associada à presença de resíduos orgânicos decorrentes da oxidação incompleta do surfactante durante o processo de tratamento térmico, e ao aspecto arenoso e acinzentado desses materiais. Tratando-se esses materiais com vários ciclos de lavagem, observou-se que a absorção no visível é parcialmente abrandada (resultado não apresentado).

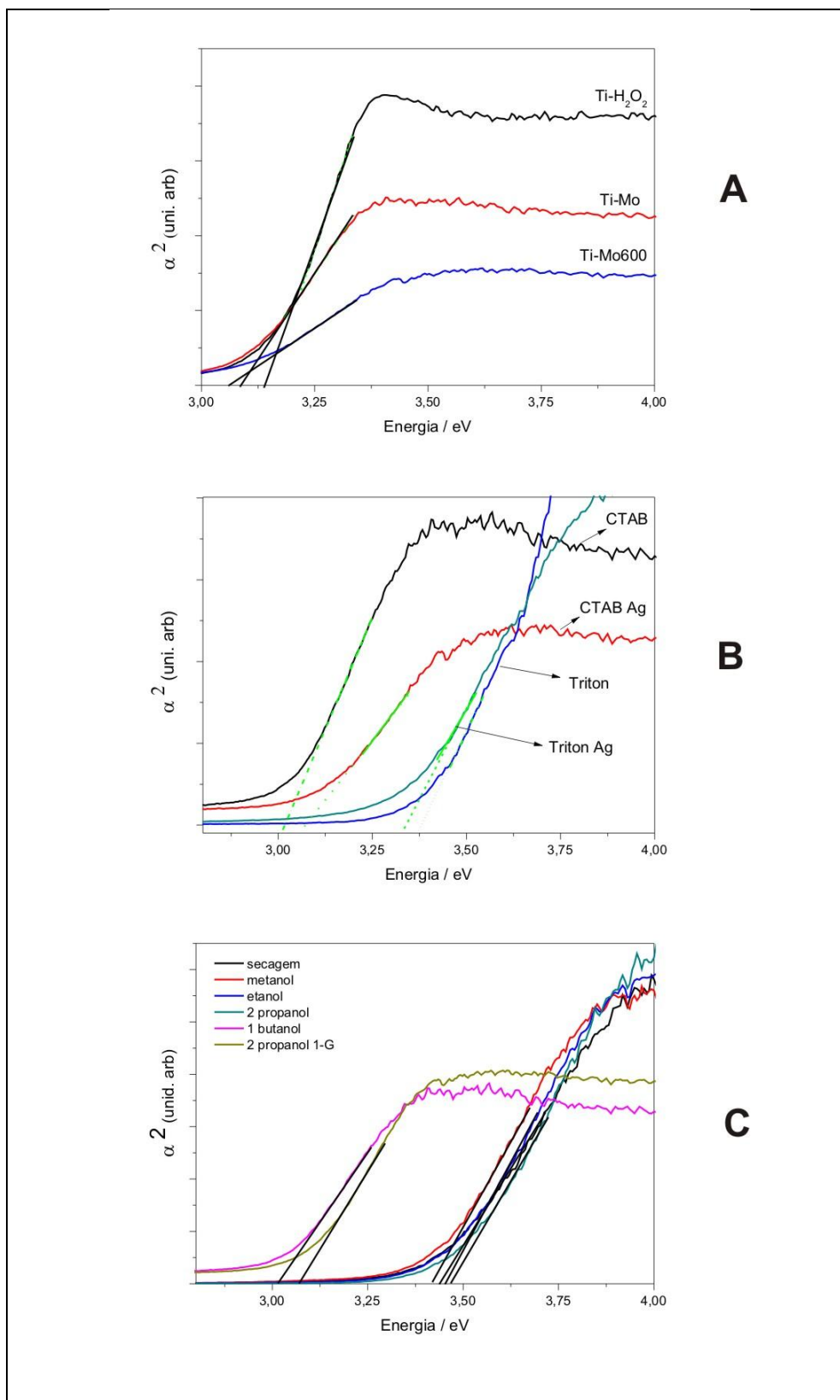


FIGURA 35 – Estimativa do *band gap* dos diferentes óxidos de titânio obtidos por diferentes processos de síntese.

A partir dos espectros de reflectância apresentados na Figura 35 e aplicando o modelo proposto por Wood (Wood, Tauc, 1972) para o cálculo do gap óptico, foi possível estimar as energias de '*band gap*' para os diferentes TiO₂ sintetizados. Na TABELA 12 encontram-se sumarizados esses valores.

TABELA 12 - Estimativa da energia de '*band gap*' (E_G) dos diferentes TiO₂, obtida a partir de medidas de reflectância difusa.

Sol- Gel	E_G (eV)
Ti-H ₂ O ₂	3,14
Ti-Mo	3,08
Ti-Mo600	3,06
Precipitação	
2-propanol (1-G)	3,07
Secagem	3,44
Metanol	3,42
Etanol	3,45
2-propanol (2-G)	3,48
1-Butanol	3,01
Macroemulsão	
CTAB	3,02
CTAB - Ag	3,08
Triton	3,38
Triton X - Ag	3,31

Além dos valores estimados para o '*band gap*' dos diferentes óxidos concordarem com os valores esperados para as distribuições de anatase e rutilo

observadas nesses materiais (Linsebigler, Lu *et al.*, 1995; Mills e Le Hunte, 1997), o valor estimado para o P25 (3,2 eV) está de acordo com dados mencionados na literatura (Guisbier, Overshelde *et al.*, 2008).

Observa-se, a partir dos resultados apresentados na Figura 35c, que houve um deslocamento do band gap para maiores energias, para a maior parte dos TiO₂ sintetizados por precipitação. Por outro lado, os fatores sintéticos que levaram à formação das partículas na segunda geração de síntese, propiciaram uma diminuição significativa no tamanho das partículas (Guisbier, Overshelde *et al.*, 2008). Isto, de certa maneira, pode explicar o efeito de deslocamento do ‘*band gap*’ de 3,07 eV do TiO₂ 2-propanol 1-G, para 3,48 eV, estimado para o TiO₂ 2-propanol 2-G. Essa mudança pode estar relacionada a um efeito de confinamento quântico das partículas nos óxidos 2-G, e ainda efeitos relacionados à ordenação dessa nanopartículas (Monticone, Tufeu *et al.*, 2000).

Alguns autores têm apontado para a dopagem e a sensitização como opções para aumentar a absorção do TiO₂ na região do visível (Choi, Termin *et al.*, 1994; Asahi, Morikawa *et al.*, 2001; Colón, Maicu *et al.*, 2006; Seery, George *et al.*, 2007; Machado, A. E. H. *et al.*, 2008). A correlação entre o aumento da absorção da radiação luminosa na região do visível, ocasionada pelo efeito da incorporação de íons dopantes e moléculas sensitizadoras no TiO₂ e a sua influência sobre a atividade fotocatalítica, também têm sido abordada como meios capazes de diminuir os efeitos de recombinação de portadores de carga (Choi, Termin *et al.*, 1994; Haque, Tachibana *et al.*, 2000; Frank, Kopidakis *et al.*, 2004; Li, Liu *et al.*, 2010).

4.4 – ESTIMATIVA DA ÁREA SUPERFICIAL DOS DIFERENTES ÓXIDOS SINTETIZADOS

Os óxidos produzidos apresentam uma grande variação na área superficial específica. Essa variação está certamente associada ao método de síntese empregado. Na série de óxidos obtidos mediante solvatação do tetraisopropóxido de titânio em solventes alcoólicos, seguida de hidrólise, com exceção do sistema

tetraisopropóxido de titânio/2-propanol predominou uma tendência a baixa área superficial (TABELA 13, pag. 100).

Nessa dinâmica, o tempo tende a ser um parâmetro muito importante, pois define a extensão de propagação da reação em função da coalescência dos núcleos. Observou-se que o processo mais lento de precipitação ocorreu no caso do sistema tetraisopropóxido de titânio/2-propanol. A grande semelhança entre as estruturas orgânicas do tetraisopropóxido de titânio e do 2-propanol deve favorecer uma maior dispersão dos centros de titânio na solução, o que explica a precipitação de longo prazo que favorece a adesão dos centros dispersos, que convergem para a formação de TiO_2 com uma maior área superficial.

A formação de esferas fechadas surge como efeito da minimização da energia de superfície nesses núcleos críticos que estão em formação e precipitam a partir da reação de hidrólise. Essa condição imposta pela hidrólise ao sistema metaestável atua diretamente sobre o aspecto morfológico e a criação da partícula. A criação de uma superfície física é a principal responsável pela minimização das interações entre o núcleo crítico e o sistema solvatado (Qi, Wu *et al.*, 2010). Ela é responsável pela proteção, organização e formação de nanoesferas no seu interior e muito provavelmente pela baixa área superficial dos TiO_2 obtidos por precipitação (Sugimoto, 2007).

Alguns sistemas se mostraram particularmente desfavoráveis à produção do TiO_2 . Sínteses conduzidas com o tetraisopropóxido de titânio solvatado em 3-pentanol e 1-octanol, por exemplo, não levaram à formação de TiO_2 a partir da reação de hidrólise, mesmo quando a quantidade de tetraisopropóxido de titânio no sistema foi aumentada, e este foi submetido a variação de temperatura. No entanto, do ponto-de-vista termodinâmico, a formação de partículas também deveria ter ocorrido nesses solventes. As causas para isso foram discutidas em seções anteriores.

Os TiO_2 sintetizados pelo método sol-gel também apresentaram uma baixa área superficial específica (So, Park *et al.*, 2001; Kolen'ko, Garshev *et al.*, 2005), embora com valores mais expressivos que os obtidos para os óxidos obtidos pelo processo da precipitação. A área superficial do TiO_2 ($\text{Ti-H}_2\text{O}_2$) foi a maior neste grupo. O valor da área diminuiu em função da inclusão de Mo^{6+} e do tratamento térmico, ambos responsáveis pelo aumento da fração de fase rutila nesses materiais

(TABELA 10, pag. 85). A fase rutila está associada a uma estrutura cristalina mais compacta e mais densa que a da anatase (So, Park *et al.*, 2001; Coronado, Gattorno *et al.*, 2008).

Nos TiO₂ obtidos através da síntese via macroemulsão, a grande diferença imposta pela lavagem do material e retirada do surfactante está associada ao menor tamanho das partículas encontradas nas fotomicrografias (Figura 13, pag. 58). As interações estabelecidas entre o surfactante catiônico e a partícula também podem estar associadas à diminuição de área superficial em função do recobrimento da mesma. Modificações ocorridas pela inclusão de íons prata e utilização de um surfactante neutro induziram à formação de um TiO₂ com elevada área superficial específica (TABELA 13, pag. 100). A presença de íons na estrutura do óxido pode afetar a estrutura cristalina desse material (Nogueira, 1995).

4.5 - ESTIMATIVA DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE PRODUÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA PELOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

A reação do metanol com o radical hidroxila gerado a partir da irradiação do catalisador em um ambiente ao menos contendo água, além do substrato oxidável (Figura 7, pag. 36; Esquema, pag. 37), conduz à produção de formaldeído (Gao, Stark *et al.*, 2002).



Uma vez produzido, o formaldeído pode ser identificado através da reação de Hantzsch (Nash, 1953; Wang, Rabani *et al.*, 2002; Machado, Velani *et al.*, 2008).

Uma absorvidade molar igual a 8.185,2 L mol⁻¹ cm⁻¹ a 412 nm foi estimada, nos nossos experimentos, para o diacetildihidrolutidina (DDL), produto da reação entre formaldeído e a acetilacetona presente no reativo de Hantzsch (Nash, 1953; Machado, Velani *et al.*, 2008), com um erro relativo de ±124 L mol⁻¹ cm⁻¹, valor que concorda bem com o reportado na literatura (ε = 8000 M⁻¹ cm⁻¹) (Nash, 1953; Wang, Rabani *et al.*, 2002). A Figura 36 mostra a correlação entre a absorção a λ_{max} = 412

nm desse composto e a concentração de formaldeído, sugerindo uma excelente correlação entre a concentração de formaldeído e a absorbância do composto, o que nos permite estimar a concentração de radicais hidroxila efetivamente envolvidos na oxidação do metanol.

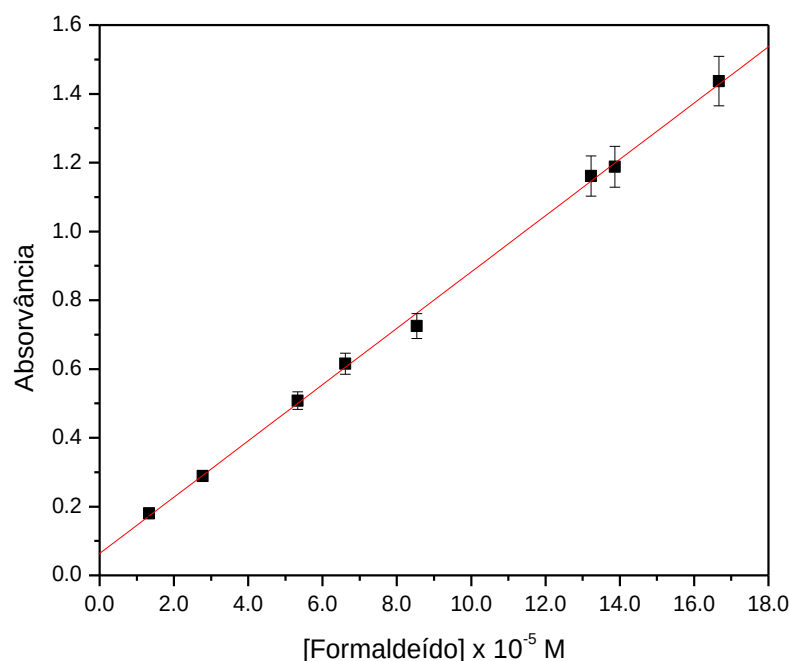


FIGURA 36 – Estimativa indireta da concentração de formaldeído, através da absorção óptica da diacetildihidrolutidina, segundo a lei de Lambert Beer, para as leituras efetuadas a 412 nm.

De acordo com o procedimento experimental sugerido por Nash, a estabilidade química do reativo altera diretamente a extensão rendimento da reação de Hantzsch. A preparação de solução tampão poucas horas antes (2 horas) da reação com o formaldeído mostrou-se uma estratégia válida para o controle da reação.

A produção de radicais hidroxila é influenciada por uma série de fatores (Ishibashi, Fujishima *et al.*, 2000; (Gao, Stark *et al.*, 2002; Diebold, 2004), tais como pH do meio, absorção óptica do material, distribuição de fases, morfologia, área superficial e porosidade do catalisador, além da cinética de recombinação dos portadores de carga. Isto torna o processo de produção de radicais hidroxila uma reação extremamente complexa mas ao mesmo tempo potencialmente promissora

no sentido de permitir estimar o rendimento quântico de produção de radicais hidroxila a partir de fotocatalisadores baseados no TiO₂, já que a sua morfologia e outros parâmetros estruturais podem ser ajustados nas metodologias de síntese de forma a potencializar sua ação fotocatalítica, visando uma efetiva oxidação da matéria orgânica (Ino, Watanabe *et al.*, 2005; Cong, Zhang *et al.*, 2007; Machado, Velani *et al.*, 2008; Kumaran, Veneman *et al.*, 2010).

A taxa de produção de radicais hidroxila por mol de fótons absorvido pelo TiO₂ é definida como sendo o rendimento quântico de produção de radical hidroxila e pode ser expressa através da Equação 22 (Hoffmann, Martin *et al.*, 1995; Sun e Bolton, 1996; Gao, Stark *et al.*, 2002; Wang, Rabani *et al.*, 2002):

$$\Phi_{\text{HO}\cdot} = \frac{[\text{HO}\cdot]}{\text{mol de fótons Irradiados}} \quad (22)$$

Tanto a concentração de radical hidroxila quanto a quantidade de fótons irradiados no material (Wang, Rabani *et al.*, 2002), são parâmetros dependentes do tempo. A quantidade de fótons, neste caso, é expressa pelo produto entre o fluxo fotônico e o tempo de irradiação, com dimensões em Einstein (Wang, Rabani *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2008), Equação 23.

$$\text{mol de fótons} = \phi \left(\frac{\text{Einstein}}{\text{s}} \right) \times t \text{ (s)} \quad (23)$$

Logo, a presença de formaldeído em solução pode ser quantitativamente relacionada à produção de radicais hidroxila através da Equação 22, considerando o denominador, expresso pela Equação 23. A concentração de radicais hidroxila fotogerados pode ser estimada a partir da Equação 21, aplicando-se a correlação linear apresentada na Figura 36, baseada na Lei de Lambert Beer. Os resultados obtidos para os sistemas estudados estão apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 – Rendimento quântico de geração de radicais hidroxila, energia de *band gap* (E_G) e outros parâmetros experimentais estimados para os TiO_2 sintetizados.

Sol- Gel	TiO_2 (mg)	W_A (%)	E_G	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$\Phi_{\text{HO}^\bullet}$ (%)
Ti- H_2O_2	2,0	82	3,14	43,5	$2,0 \pm 0,3$
Ti-Mo	2,5	79	3,08	29,5	$0,7 \pm 0,1$
Ti-Mo600	2,6	60	3,06	11,9	$0,4 \pm 0,2$
Precipitação					
2-Propanol (1-G)	2,5	86	3,07	5,2	$0,4 \pm 0,1$
Secagem	2,4	98	3,44	27,0	$3,4 \pm 0,2$
Metanol	2,2	98	3,42	2,3	$0,6 \pm 0,1$
Etanol	2,3	98	3,45	0,5	$0,4 \pm 0,2$
Butanol	2,2	95	3,01	0,3	$0,4 \pm 0,1$
2-Propanol (2-G)	2,0	98	3,48	44,0	$4,3 \pm 0,2$
Macroemulsão					
CTAB	2,3	60	3,02	10,7	$0,4 \pm 0,1$
CTAB - Ag	2,5	94	3,08	24,6	$1,5 \pm 0,3$
Triton X	1,8	96	3,38	46,3	$2,8 \pm 0,3$
Triton X - Ag	2,2	46	3,31	91,9	$4,0 \pm 0,2$
P-25 Degussa	2,3	70	3,20	25,3	$6,0 \pm 0,3$

O valor difundido na literatura para a área superficial específica do TiO_2 P25 Degussa-Hüls é $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Nas nossas estimativas, foram encontrados valores de, no máximo, $30 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para uma amostra disponível no laboratório. O valor médio das medidas é o reportado acima.

Procurou-se, ao longo deste trabalho, produzir TiO_2 com o objetivo de empregá-lo em fotocatalise heterogênea (Herrmann, Guillard *et al.*, 2002; Malato, Blanco *et al.*, 2003; Machado, A.E.H. *et al.*, 2008). As estimativas a respeito da produção de radicais hidroxila tiveram por princípio dispor de um meio que permitisse quantificar a atividade fotocatalítica dos óxidos preparados. Com isso, seria possível estabelecer, dentre as abordagens sintéticas, quais devem ser aprimoradas no intuito de obter um material com a melhor eficiência fotocatalítica possível, sob condição de irradiação apropriada. Na TABELA 13 são fornecidos diferentes parâmetros experimentais obtidos nas caracterizações a que foram submetidos os óxidos sintetizados. O conjunto de propriedades monitoradas na avaliação do material permite destacar os melhores catalisadores produzidos nas duas gerações de síntese estudadas, correlacionando o rendimento quântico de produção de radicais hidroxila com diferentes parâmetros físicos relacionados aos óxidos. Primeiramente, utilizando-se de um surfactante aniônico (CTAB), buscou-se implementar um sistema que pudesse preservar no óxido o padrão de organização estrutural tipo colméia (Puvvatat e Blankschtein, 1992; Imhof e Pine, 1997). Nesse caso, o uso de um surfactante cuja característica anfifílica estivesse associada à presença de cargas sobre a estrutura e, por conseguinte pudesse favorecer uma maior interação de cargas com o TiO_2 amorfo, em formação. Com isso, objetivava-se estabelecer um padrão de replicação estrutural que garantisse um produto final de elevada área superficial específica (Hoa, Lu *et al.*, 2006), e dessa maneira induzir um aumento na produção de sítios ativos no material, com conseqüente aumento do estímulo à produção de espécies ativas de oxigênio, quando eletronicamente excitado.

Apesar da fotomicrografia apresentada na Figura 11, pag. 56, sugerir um padrão estrutural organizado, de acordo com o princípio norteador dessa síntese, nem a área superficial específica do TiO_2 -CTAB-Ag muito menos a do TiO_2 -CTAB tiveram um valor elevado como esperado, como pode ser visto na TABELA 13. Em parte, o valor da área superficial específica desse material, aquém das expectativas, pode estar associado à grande interação entre o surfactante e a partícula de TiO_2 através da sua superfície, uma vez que sua eliminação através da queima mostra-se ineficiente, podendo ter como consequência direta o bloqueio de sítios ativos na estrutura e, por conseguinte, uma menor fotoatividade.

A fim de diminuir os efeitos da interação do surfactante com a partícula em formação, na segunda geração de síntese foi empregado um surfactante neutro, o Triton X-100. Após a produção da emulsão, a remoção do surfactante através de lavagens sucessivas com água deionizada possibilitou a produção de um pó branco que, após ser tratado termicamente, apresentou uma alta área superficial específica (Triton X – Ag), TABELA 13. A perda da estrutura porosa organizada em função da formação de partículas de menor tamanho foi uma das conseqüências da eliminação do surfactante, Figura 13, pag. 58.

O desdobramento dos processos empregados na síntese, e a sua repercussão sobre a distribuição de fases no material, provocando o aumento da fração da fase anatase, constituiu-se de uma das estratégias do trabalho. A busca do aumento da fase anatase está relacionada à sua maior fotoatividade (Coronado, Gattorno *et al.*, 2008).

Na literatura está bem estabelecido o efeito da temperatura sobre a conversão de fase no TiO_2 , especificamente sobre a conversão de anatase em rutilo (So, Park *et al.*, 2001; Barnard e Curtiss, 2005), bem como também é conhecido o efeito da temperatura sobre o aumento de grão em partículas inorgânicas.

Nos resultados experimentais, estimados a partir da caracterização dos óxidos do processo sol-gel, percebe-se que nos óxidos dopados, o aumento da temperatura de patamar no tratamento térmico (600°C) favoreceu a diminuição da fração anatase e a diminuição do rendimento quântico de produção de radicais hidroxila, que também pode ser associada à diminuição da área superficial específica (dentro da série) e o tamanho do cristalito. A correlação entre a fase anatase do TiO_2 e a sua implicação na atividade fotocatalítica têm merecido diversos estudos na literatura (Kolen'ko, Garshev *et al.*, 2005; Tryba, Toyoda *et al.*, 2007).

Tanto com relação ao material 2-G (TiO_2 sintetizado via macroemulsão utilizando Triton X-100) sem a adição de íon metálico, quer com relação ao material 1-G (TiO_2 sintetizado via macroemulsão utilizando o surfactante CTAB e com a adição do íon modificador prata / CTAB – Ag) onde se adicionou íons metálicos, percebeu-se um aumento de fotoatividade, estimado através da medida do $\Phi_{\text{HO}\cdot}$.

A adição de íons modificadores durante o processo de síntese do TiO_2 , tanto pelo metodologia sol-gel, como pela metodologia da macroemulsão provocaram o aumento do $\Phi_{\text{HO}\cdot}$. Porém, o TiO_2 que apresentou o maior $\Phi_{\text{HO}\cdot}$ foi o produzido por

macroemulsão com o surfactante neutro Triton X-100, e modificado pelo íon prata. Com a remoção do surfactante e a quebra da emulsão, produziram-se partículas com pequeno diâmetro (por volta de 10 nm), mas com alta área superficial específica.

A estratégia é a de promover uma solução alcoólica metaestável, onde os centros de titânio (obtidos através do tetraisopropóxido de titânio) através de uma pequena perturbação, nesse caso a adição de água em quantidade catalítica, possa dar origem a formação de TiO_2 a partir da reação de hidrólise do alcoóxido solvatado.

A precipitação do TiO_2 amorfo, a partir de uma solução de tetraisopropóxido de Titânio em solução de monoalcoóis produziu um conjunto bem diferenciado de óxidos. A capacidade desses óxidos em produzirem radicais hidroxila quando irradiados mostrou-se promissora.

A característica morfológica geral dos óxidos obtidos foi de partículas esféricas, estruturas micrométricas tubulares e tabulares. A síntese do TiO_2 a partir da hidrólise do precursor de titânio sob agitação, guarda uma estreita relação com a natureza do solvente usado para solvatar o precursor e novos estudos devem ser efetuados para uma melhor compreensão dos fatores que e das propriedades físico-químicas dos solventes na formação de partículas de TiO_2 e os dobramentos sobre a sua morfologia (Sugimoto, T. e Kojima, T., 2008b).

Diferentemente das outras duas vertentes sintéticas utilizadas anteriormente sol-gel e macroemulsão a possibilidade de resíduos de reagentes, a complexidade das etapas, o tempo de síntese e até mesmo o custo de produção do TiO_2 foram determinantes na investigação de sistemas que pudessem ser aplicados na síntese do material.

A escolha dos solventes a serem empregados na síntese foi baseada, principalmente na sua constante dielétrica. Pois, tratando-se de uma solução metaestável segundo os conceitos da TCN, e com uma perturbação capaz de induzir a formação de cargas pela quebra das ligações Ti-O-C. O sistema (solvente-soluto) capaz de melhor estabilizar a carga líquida produzida, no momento posterior da formação do núcleo crítico, está associada a propriedade dielétrica do solvente (Chen e Chen, 2003) equação 5. O emprego do n-octanol e do 3-propanol na síntese demonstrou que para uma baixa constante dielétrica e elevada viscosidade do

meio (TABELA 7, pag. 64) a formação de TiO_2 fica extremamente dificultada. Contudo, nos outros sistemas de solventes empregados a formação de TiO_2 particulado deu-se com relativa facilidade.

Analisando a relação entre o rendimento quântico de produção de radicais hidroxila em função da área superficial total, normalizada pela fração anatase (Fox e Dulay, 1995; Linsebigler, Lu *et al.*, 1995), pode-se estabelecer de forma arbitrária três regiões bem definidas (mediadas pelas linhas tracejada, onde também pode-se agrupar os óxidos sintetizados em função do método de síntese (Figura 37).

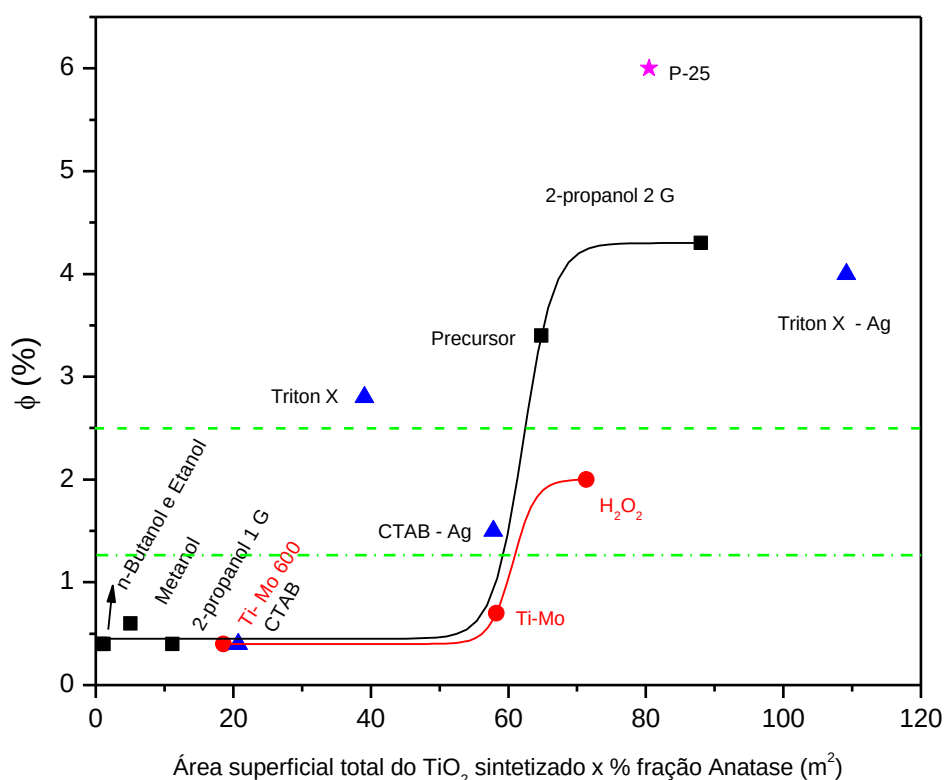


FIGURA 37 – Classificação do rendimento quântico de produção de radicais hidroxila em função da área superficial total do TiO_2 normalizado pela fração da fase anatase presente no material.

A região compreendida entre a base do gráfico e o primeiro corte dado pela linha tracejada, tem-se óxidos com baixo rendimento quântico de produção de radicais hidroxila. Percebe-se que nessa região encontram-se óxidos das três vertentes sintéticas e esses óxidos contam com uma grande variação na sua área superficial total da fração fotoativa (Anatase). Dessa maneira, pode-se afirmar que além da área superficial específica e da fração Anatase, outros fatores de grande

importância manifestam-se na fotoatividade do material, como por exemplo o efeito da superfície do TiO₂ obtido.

Na região intermediária entre as linhas tracejadas, observam-se dois óxidos produzidos por métodos sintéticos diferenciados, macroemulsão e sol-gel. A produção do TiO₂ via macroemulsão com CTAB na primeira geração de óxido esteve focada na síntese de um material cuja superfície estivesse organizada por buracos uniformemente distribuídos. Da mesma maneira, na produção do TiO₂ via método sol-gel e posterior ataque desse pó por peróxido de hidrogênio buscou-se provocar um desgaste progressivo na superfície. Assim, a natureza da superfície se impõe como uma variável de extrema grandeza na produção de radicais nesses materiais fotoativos (Linsebigler, Lu *et al.*, 1995; Bates, Kresse *et al.*, 1998; Diebold, 2004; Barnard e Curtiss, 2005).

5 - CONCLUSÃO

As três vertentes sintéticas exploradas neste trabalho produziram materiais fotoativos. A fotoatividade dos óxidos sintetizados foi fortemente influenciada pelo método de obtenção desses materiais. Dentre os métodos de síntese empregados, o método da precipitação de TiO₂ a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio em 2-propanol resultou no material com a maior eficiência de produção de radicais hidroxila via fotocatalise heterogênea, expressa em termos do rendimento quântico de produção de radicais hidroxila ($\Phi_{HO\cdot}$) - uma medida aproximada da fotoatividade do material. Observou-se que essa fotoatividade manteve compromisso com a área superficial específica, a distribuição de fases cristalinas e a morfologia do material.

Todos os óxidos produzidos pelo método da precipitação apresentaram uma proporção predominante da fase cristalina anatase.

A secagem direta do precursor (tetraisopropóxido de titânio) também originou um material fotoativo, que apresentou o segundo maior valor de rendimento quântico geração de radicais hidroxila ($\Phi_{HO\cdot} = 3,4\%$). Nesse caso, o controle da

condição de secagem durante a síntese possibilitou a formação da fase cristalina anatase majoritariamente e um pó com uma diversidade de padrões morfológicos capazes de ampliar as possibilidades de aplicação do material.

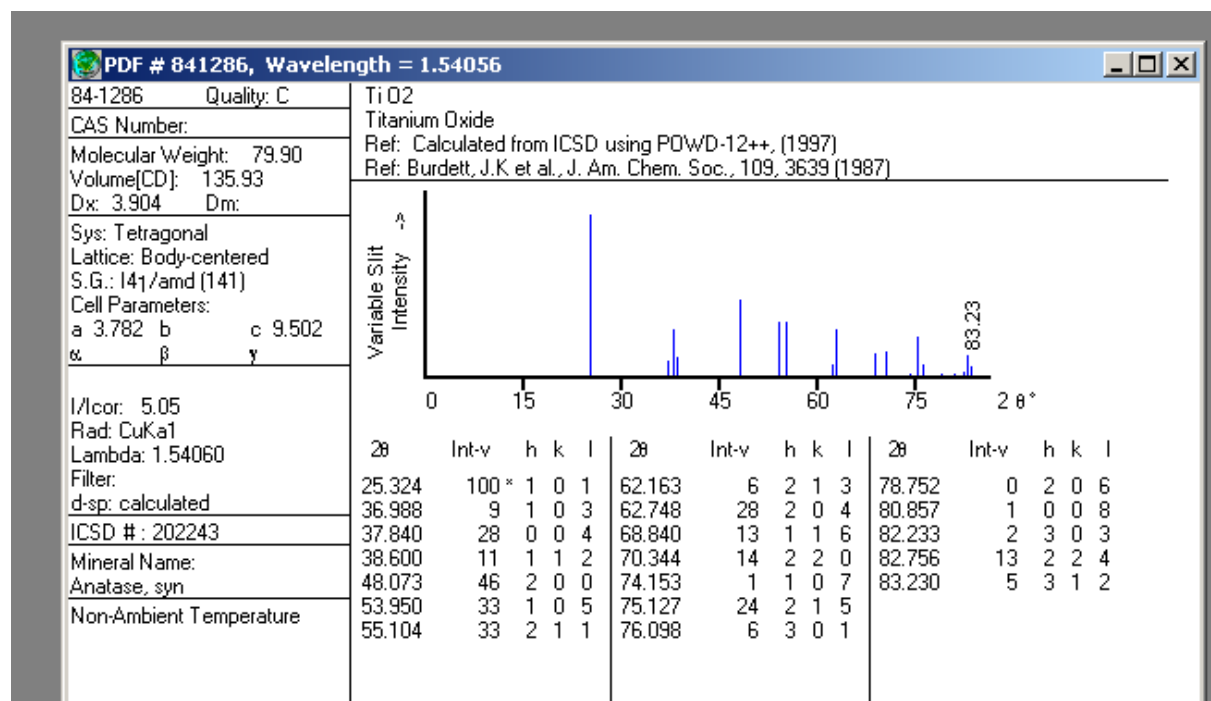
As fotomicrografias dos materiais sintetizados pelos diferentes métodos mostram em todos os materiais um conjunto de diferentes estruturas morfológicas, tais como: *placas, lamelas, colméias, esferas, bastões e tubos*, todos em escala nanométrica. No caso da preparação do TiO_2 em microemulsão, na presença de CTAB, observaram-se estruturas que lembram uma colméia. Contudo, estudos envolvendo a correlação entre o tipo de morfologia e a eficiência desses óxidos sobre a degradação de matéria orgânica em fotocatalise heterogênea ainda precisam ser aprofundados.

O procedimento adotado para a estimativa do valor do rendimento quântico de produção de radical hidroxila mostrou-se uma ferramenta adequada e de fácil aplicação para a avaliação primária da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados. Para a validação desse procedimento, comparou-se o valor estimado para o produto P25 (Degussa-Hüls) a partir desse ensaio com os valores descritos na literatura, sendo obtida uma excelente correlação. Dessa forma, esse ensaio se constitui em ferramenta muito útil para a classificação dos materiais produzidos e na orientação de etapas de síntese, em função da atividade fotocatalítica.

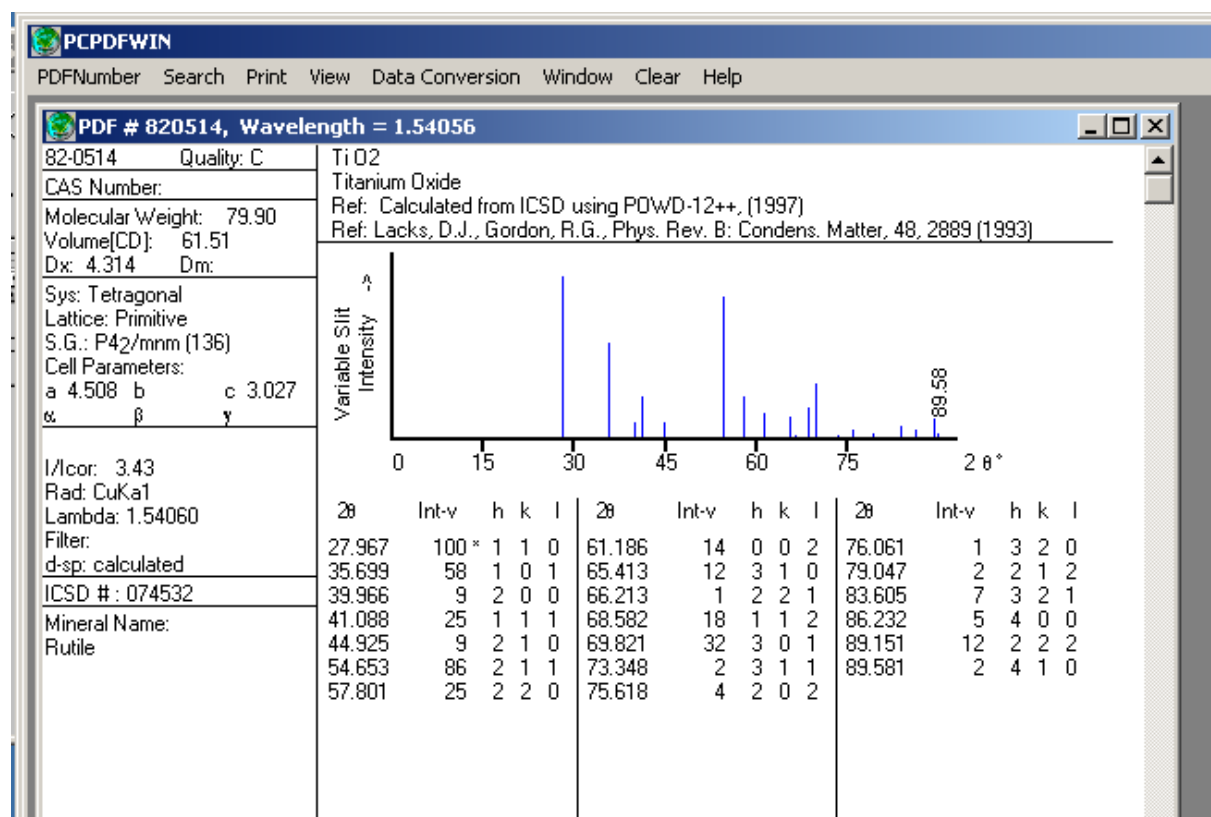
De uma maneira geral, os processos de síntese envolvendo a inclusão de íons metálicos ao TiO_2 sugerem a possibilidade de majoração da atividade fotocatalítica de novos óxidos produzidos através da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, seguida de precipitação. A simplificação das etapas de síntese, a possibilidade de transposição do procedimento para uma escala maior de produção, com um custo tecnológico relativamente modesto, e ainda a reciclagem e reutilização dos solventes orgânicos, fazem desse método promissor em novos estudos de síntese de material particulado de baseado no TiO_2 com um menor custo.

6 - ANEXOS

ANEXO 1: Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



ANEXO 2: Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.



ANEXO 3: Histórico de outras atividades durante o doutorado

a) Participação em congressos e eventos, com apresentação de trabalhos

1. ERCAT

Encontro Regional de Catálise
PUC Campinas e PETROBRAS/REPLAN
Campinas, maio 2008
Apresentação de Poster

2. ICSM

International Conference on Synthetic Metals
Porto de Galinhas – PE
Recife, julho 2008
Apresentação de Poster

3. ELAFOT

Encontro Latino Americano de Fotocatálise
USP/CEPEMA
Cubatão-SP, novembro 2008
Co-autor do trabalho, apresentado na forma de Poster

4. Workshop Prospecção Tecnológica em Nanotecnologia

Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior
FACE/UFMG
Belo Horizonte, novembro 2008
Palestrante representando a NANOBRAx

5. ICAM

International Conference on Advanced Materials

Rio de Janeiro, outubro 2009

Apresentação Oral.

6. 33ª RASBQ

33ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química

Águas de Lindóia, maio de 2010.

Workshop convidado.

b) Disciplinas cursadas e aproveitamento

- **Estágio Docência – disciplina “Análise Instrumental I”**

2^o semestre de 2007

Conceito **A**

- **Seminários em Química**

2^o semestre de 2007

Conceito **A**

- **Tópicos Especiais em Química – Fotoquímica**

1^o semestre de 2008

Conceito **A**

- **Introdução à Ciência de Materiais**

2^o semestre de 2008

Conceito **A**

- **Mecânica Quântica 2**

2^o semestre de 2008

Conceito **A**

- **Modelagem molecular e cálculos de estruturas eletrônica simulando ambientes solvatado: moléculas, agregados e *clusters*.**

1^o semestre de 2009

Conceito **A**

c) Publicações Científicas

Carta Patente Americana

Oxides extracted from vegetal matter and process therefor

US 7,572,433 B2

Agosto 2009

Artigo: SHPERICAL ANATASE POWDERS FORMATION BY DIELETRIC CONSTANT OF ALCOHOL

Em fase de correção

Artigo: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FOTOCATALISADORES BASEADOS NO DIÓXIDO DE TITÂNIO, NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PONCEAU 4R

Em fase de correção

Artigo: THE INFLUENCE OF WAVELENGTH ABSORPTION BY TITANIUM DIOXIDE MATERIALS ON THE HYDROXYL RADICAL FORMATIONS: THE QUANTUM YIELD ESTIMATIVE IN STEADY STATE PHOTOLYSIS

Em fase de ajustes

d) Participação em banca examinadora

O uso de microcrustáceos *Artemia Salina* para acessar a toxicidade de efluentes sintéticos e industriais. Juliana Dias Graciano da Silva.

Curso de Pós-Graduação *LATO SENSO* UNIMINAS – março de 2009

e) Outras Atividades

Design e Editoração do Livro: Histórias da Roça; EDUFU-2009

Design e Execução do Site: www.lafot.iqufu.ufu.br

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akurati, K. K., A. Vital, *et al.* Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* n.79, p.53-62. 2008.

Alberici, R. M. e W. F. Jardim. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide *Applied Catalysis B: Environmental* n.14, p.55-68 1997.

Alinsafi, A., F. Evenou, *et al.* Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, n.74, p.439 -445. 2007.

Andreozzi, R., V. Caprio, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* n.53, p.51-59. 1999.

Annan, K. Water hazard risks. Un. NY: UN. 1: 1-8 p. 2005.

Anpo, M. e M. Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, v.216, p.505–516. 2003.

Asahi, R., T. Morikawa, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, n.293, p.269-271. 2001.

Bakardijeva, S., J. Šubrt, *et al.* Photoactivity of Anatase-Rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated Anatase. *Applied Catalysis B: Environmental*, n.58, p.193-202. 2005.

Ballari, M. M., M. Hunger, *et al.* NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* n.95 p.245-254. 2010.

Barnard, A. S. e L. A. Curtiss. Prediction of TiO_2 Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters*, v.5, n.7, p.1261-1266. 2005.

Bates, S. P., G. Kresse, *et al.* The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO_2 (110). *Surface Science*, v.409, p.336–349. 1998.

Becker, D. F. Desenvolvimento sustentável: Necessidade e/ou possibilidade: EDUNISC. 2001

Benabbou, A. K., Z. Derriche, *et al.* Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* Effect of concentration of TiO_2 and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* v.76, p.257-263. 2007.

Brucato, A. e L. Rizzuti. Kinetics, catalysis, and reaction engineering - Simplified modeling of radiant fields in heterogeneous photoreactors.1. Case of zero reflectance. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.36, p.4740-4747. 1997.

Budavari, S. The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. 1989

Butt, H. J. G., K.; Kappl, M. Physics and Chemistry of Interfaces: Wiley-VCH GmbH. 2003

Carn, F., A. Colin, *et al.* Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. Journal Materials Chemistry, n.14, p.1370-1376. 2004.

Carp, O., C. L. Huisman, *et al.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, v.32, p.33 - 177. 2004.

Cassaignon, S., M. Koelsch, *et al.* From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. Journal of Physics and Chemistry of Solids v.68, p.695-700. 2007.

Chen, K. Y. e Y. W. Chen. Synthesis of spherical titanium dioxide particles by homogeneous precipitation in acetone solution. Journal Sol-gel Science and Technology v. 27, p.111-117. 2003.

Chen, Y. e D. D. Dionysiou. TiO_2 photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. Applied Catalysis B: Environmental v.62, p.255-264. 2006.

Chena, Y., S. Yanga, *et al.* Role of primary active species and TiO_2 surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry n.172, p.47-54. 2005.

Choi, H., E. Stathatos, *et al.* Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications. Applied Catalysis B: environmental, v.63, p.60 - 67. 2006.

Choi, W., A. Termin, *et al.* The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. Journal of Physical Chemistry, v.98, n.51, p.13669-13679. 1994.

Colón, G., M. Maicu, *et al.* Cu-doped TiO_2 systems with improved photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v.67, p.41-51. 2006.

Cong, Y., J. Zhang, *et al.* Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. Journal Physical Chemistry C, v.111, p.6976-6982. 2007.

Coronado, D. R., G. R. Gattorno, *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, Brooquite and Rutile. *Nanotechnology*, v.19, p. 145605, 2008.

Cushing, B. L., V. L. Kolesnichenko, *et al.* Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v.104, p.3893–3946. 2004.

Deng, H., Z. Lu, *et al.* Improvement in photoelectric conversion of a phthalocyanine-sensitized TiO₂ electrode by doping with porphyrin. *Chemical Physics*, v.231 p.95-103. 1998.

Diebold, U. The surface science of titanium dioxide surface. *Science Reports*, v.48, p.53-229. 2004.

Duarte, E. T. F. M., T. P. Xavier, *et al.* Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator). *Química Nova*, n.28, p.921-926. 2005.

Filho, A. V. Paradigmas do desenvolvimento - Oportunidades e desafios para a economia brasileira. Vitória: EDUFES. 1994

Fox, M. A. e M. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v.93, n.1, p.341-357 1995.

Frank, A. J., N. Kopidakis, *et al.* Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, v.248, p. 1165-1179, 2004.

Fujishima, A. e K. Honda. Eletrochemical photolysis of water at semiconductor electrode. *Nature*, v.238, p.37-38. 1972.

Fujishima, A., T. N. Rao, *et al.* Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.1, p.1-21. 2000.

Fujishima, A. e X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendu Chimie*, v.9, p.750-760. 2006.

Gao, R., J. Stark, *et al.* Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.148, p.387–391. 2002.

Guisbier, G., O. V. Overshelde, *et al.* Teoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures. *Applied Physics Letters*, v.92, p.103-121. 2008.

Hagfeldt, A. e M. Gratzel. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chemical Reviews*, v.95, p.49-68. 1995.

Hagfeldt, A. e M. Gratzel. Molecular photovoltaics. *Accounts Chemistry Research*, v.33, p.269-277. 2000.

Haque, S., Y. Tachibana, *et al.* Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *Journal of Physical Chemistry B*, v.104, p.538-547. 2000.

Hart, N., R. Cervini, *et al.* Formation of anatase TiO₂ by microwave processing. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.84, p.135-143. 2004.

Herrmann, J. M., C. Guillard, *et al.* New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.35, p.281-294. 2002.

Hoa, M. L. K., M. Lu, *et al.* Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.121, p.9-23. 2006.

Hoffmann, M., S. Martin, *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v.95, p.69 - 96. 1995.

Hong'ena, W., L. Boa, *et al.* Fast synthesis of monodisperse TiO₂ submicrospheres via a modified sol-gel approach. *Rare Metals*, v. 27, n.1, p.1-4. 2008.

Hong, S. S., M. S. Lee, *et al.* Preparation of titanium dioxides in the W/C microemulsions and their photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.80, p.273-282. 2003.

Imai, H., M. Matsuta, *et al.* Morphology transcription with TiO₂ using chemical solution growth and its application for photocatalysts. *Solid State Ionics*, v.151, p.183- 187. 2002.

Imhof, A. e D. J. Pine. Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature*, v.389 p.948-951. 1997.

Ino, D., K. Watanabe, *et al.* Electron Transfer Dynamics from Organic Adsorbate to a Semiconductor Surface: Zinc Phthalocyanine on TiO₂ (110). *Journal of Physical Chemistry: B*, v.109, p.18018 - 18024. 2005.

Ishibashi, K., A. Fujishima, *et al.* Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.134 n.1-2, p.139-142. 2000.

Jayaweera, P. V. V., A. G. U. Perera, *et al.* Why Gratzel's cells works so well. *Inorganica Chimica Acta*, v.361, p.707-711. 2008.

Jean, J. H. e T. A. Ring. Nucleation and growth of monosized TiO₂ powders from alcohol solution. *Langmuir*, v. 2, p.251-255. 1986.

Jung, K. Y., S. B. Park, *et al.* Photoluminescence and photoactivity of particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v.170, p.247-252. 2005.

Kim, D. J., S. H. Hahn, *et al.* Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Materials Letters*, v.57, p. 355-360, 2002.

Kim, K. D. e H. T. Kim. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT and decrease of particle size using a two stage mixed method. *Powder Technology*, v.119, p.164-172. 2001.

Kojima, T. e T. Sugimoto. Formation Mechanism of Amorphous TiO₂ Spheres in Organic Solvents. 3. Effects of Water, Temperature, and Solvent Composition. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p.18445-18454, 2008.

Kolen'ko, Y. V., A. V. Garshev, *et al.* Photocatalytic activity of sol–gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.172, p. 19-26, 2005.

Konstantinou, I. K. e T. A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.45, p.1–14. 2004.

Kudo, A., R. Niishiro, *et al.* Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts. *Chemical Physics*, v.339, p.104-110. 2007.

Kumaran, N., P. A. Veneman, *et al.* Self-organized thin films of hydrogen-bonded phthalocyanines: characterization of structure and electrical properties on nanometer length scales. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 2491-2501, 2010.

Lee, K., V. Suryanarayananb, *et al.* A study on the electron transport properties of TiO₂ electrodes in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.91, p.1416-1420, 2007.

Lee, M. S., G. D. Lee, *et al.* Preparations of nanosized TiO₂ in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.88 p.389-401. 2005.

Legrini, O., E. Oliveros, *et al.* Photochemical process for water treatment. *Chemical Reviews*, v.93, n.2, p.671-698. 1993.

Lenka, M. M. e R. E. Riman. Thermodynamics modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chemistry of Materials*, v.5, p. 61-70, 1993.

Li, R., J. Liu, *et al.* Synchronously reduced surface states, charge recombination, and light absorption length for high-performance organic dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, v.114, n.13, p.4461–4464. 2010.

Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics Boca Raton: CRC press. 2005 (79)

Linsebigler, A. L., G. Lu, *et al.* Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanism and selected results. *Chemical Reviews*, v.95 p.735-758. 1995.

Liu, Z., B. Guo, *et al.* Physicochemical and Photocatalytic Characterizations of TiO₂/Pt nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.172, p.81-88. 2005.

Lothe, J. e G. M. Pound. Reconsiderations of Nucleation Theory. *The Journal of Chemical Physics*, v.36, n.6, p.2080-2085. 1962.

Ma, Y., J. Qiu, *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates. *Chemosphere*, v.44, p.1087-1092, 2001.

Machado, A. E. H., J. A. Miranda, *et al.* Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.155, p.231. 2003.

Machado, A. E. H., V. Velani, *et al.* Characterization and evaluation of the photocatalytic capacity of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites. *International Journal of Photoenergy*, p.1 - 12. 2008.

Malato, S., J. Blanco, *et al.* Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.75, p.329-336. 2003.

Maness, P. C., S. Smolinski, *et al.* Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n.9, p.4094-4098, 1999.

Manoharan, V. N. Colloidal spheres confined by liquid droplets: Geometry, physics, and physical chemistry. *Solid State Communications*, v.139, p.557-561. 2006.

Mardare, D., Tasca. M., Delibas, M., Rusu, G.I. On the structural and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. *Applied Surface Science*, v.156, p200-206. 2000.

Mills, A. e S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.108 p.1-35. 1997.

Miyauchi, T., M. Yamada, *et al.* The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. *Biomaterials*, v. 31, p.3827-3839, 2010.

Monticone, S., R. Tufeu, *et al.* Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist? *Applied Surface Science*, v.162 - 163, p.565-570. 2000.

Mor, G. K., O. K. Varghese, *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.90, p.2011-2075. 2006.

Nash, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemistry*, v.55, p.416-421. 1953.

Nogueira, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar. Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995.

Palmisano, G., V. Augugliaro, *et al.* Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communication*, p.3425-3437. 2007.

Paz, Y. Preferential photodegradation – why and how? *Comptes Rendu Chimie*, v.9 p.774-787. 2006.

Peter, L. M. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, p.2630-2642. 2007.

Pichat, P., J. Disdier, *et al.* Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today*, v.63, p.363-369. 2000.

Pliego Jr., J. R. Modelos Contínuos de solvente: Fundamentos. *Química Nova*, v.29, n.3, p.535-542. 2006.

Porto-Gonçalves, C. W. A globalização da natureza e a natureza da globalização. Rio de Janeiro: Record. 2006. 451 p.

Puvvadat, S. e D. Blankschtein. Thermodynamic Description of Micellization, Phase Behavior, and Phase Separation of Aqueous Solutions of Surfactant Mixtures *Journal of Physical Chemistry*, v.96, p.5561-5519. 1992.

Qi, B., L. Wu, *et al.* Low-temperature and one-step synthesis of rutile TiO₂ aqueous sol by heterogeneous nucleation method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.345, p.181-186. 2010.

Rincón, A. G. e C. Pulgarin. Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.44, p.263-284. 2003.

Sattler, C., L. de Oliveira, *et al.* Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. *Energy*, v.29, p.835-843, 2004.

Sattler, C., K. H. Funken, *et al.* Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. *Water Science and Technology*, v.49, n.4 p.189-193, 2004.

Seery, M. K., R. George, *et al.* Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.189, p.258-263. 2007.

Serpone, N., G. Sauvé, *et al.* Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.94, n.2-3, p.191-203. 1996.

Serrano, D. P., G. Calleja, *et al.* Development of cristallinity and photocatalytic properties in porous TiO₂ by mild acid treatment. Journal of Materials Chemistry, v.17, p.1178-1187, 2007.

Silva, C. G. e J. L. Faria. Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.305 p.147-154. 2009.

So, W. W., B. S. Park, *et al.* The Crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method. Journal of Materials Science, v. 36, p.4299 - 4305. 2001.

Sophyan, L. Kinetic analysis on photocalitic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide on nanosized porous TiO₂ film. Science and Techonology on Advaced Materials, v.8, p.33-39, 2007.

Sugimoto, T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science, v.309, p.106-118, 2007.

Sugimoto, T. e T. Kojima. Formation mechanism of amorfous TiO₂ Spheres in organic solvents. 1- Roles of ammonia. Journal of Physical Chemisty C, v.112, p.18760-18771, 2008a.

Sugimoto, T. e T. Kojima. Formation Mechanism of Amorphous TiO₂ Spheres in Organic Solvents. 2. Kinetics of Precipitation. Journal of Physical Chemistry C, v.112, p.18437-18444, 2008b.

Sugimoto, T. e T. Kojima.. Formation mechanism of amorphous TiO₂ Spheres in organic solvents. 3- Effects of water, temperature and solvent composition. Journal of Physical Chemistry C, v.112, p.18445-18454, 2008.

Sun, L. e J. Bolton. Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions. Journal of Physical Chemistry, v.100, p.4127-4134, 1996.

Taborda, A. V., M. A. Brusa, *et al.* Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO₂ nanoparticles. Applied Catalysis A: General, v.208, p.419-426, 2001.

Tanaka, K., K. Padermpole, *et al.* Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes. Water Research, v.34, n.1, p.327 - 333. 2000.

Tang, H., K. Prasad, *et al.* Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. Journal of Applied Physics, v.75 n.4, p.2042-2047, 1994

Torres, H. e H. Costa. População e meio-ambiente - Debates e desafios. São Paulo: SENAC. 2006

Tryba, B., M. Toyoda, *et al.* Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.71, p.163-169, 2007.

Vayssieres, L. Advanced semiconductor nanostructures. *Comptes Rendu Chimie* v.9, p.691-701, 2006.

Velev, O. D. e A. M. Lenhoff. Colloidal crystals as templates for porous materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* v.5, p.56-63, 2000.

Vyacheslav, N. K. e N. Serprone. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.50, p.25203-25209, 2006.

Wang, C., J. Rabani, *et al.* Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.148, p.169–176. 2002.

Wang, J. J., B. J. S. Sanderson, *et al.* Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells. *Mutation Research*, v.628, p.99-106. 2007.

Wang, Y., A. Zhou, *et al.* Preparation of hollow TiO₂ microspheres by the reverse microemulsions. *Materials Letters*, v.62 p.1930-1932. 2008.

Warheit, D. B., T. R. Webb, *et al.* Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: Differential responses related to surface properties. *Toxicology*, v.230, p.90-104. 2007.

Wojnárovits, L., T. Palfi, *et al.* Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes. *Radiation Physics and Chemistry*, v.76, p.1497-1501. 2007.

Wold, A. Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chemistry of Materials*, v.5 n.3, p.280-283. 1993.

WOOD, D.L.; TAUC, J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, v.5, p.3144, 1972.

Wu, C., C. Chao, *et al.* Enhancement of the photocatalytic performance of TiO₂ catalysts via transition metal modification. *Catalysis Today*, v.97, p.103-112. 2004.

Wu, J., G. R. Chen, *et al.* Performance and electron transport properties of TiO₂ nanocomposite dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, v.19, p.1-7. 2008.

Wu, L., X. Z. Li, *et al.* Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. *Powder Technology*, v.199, p.293-297. 2010.

Xingwang, Z., M. Zhou, *et al.* Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A: General*, v.282 p.285-293. 2005.

Yanagisawa, K. e J. Overstone. Cristallization of Anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.7781-7787. 1999.

Yang, L., L. Zhu, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of porous TiO₂ microspheres. *Materials Research Bulletin*, v.43 p.806-810. 2008.

Zhao, B., F. Chen, *et al.* Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chemical Communication*, p.5115-5117. 2009.