



Marco Antonio Santos de Abreu

**Síntese e caracterização de nanomateriais
à base de TiO_2 e seu uso no abatimento
fotocatalítico de NO_x**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic
Co-orientador: Prof. Edisson Morgado Jr.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010



Marco Antonio Santos de Abreu

**Síntese e caracterização de nanomateriais
à base de TiO₂ e seu uso no abatimento
fotocatalítico de NO_x**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Edisson Morgado Jr.

Co-orientador

Centro de Pesq. e Desenv. Leopoldo Américo Miguêz de Mello - CENPES

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marco André Fraga

Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de dezembro de 2010

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marco Antonio Santos de Abreu

Graduou-se em Química pela Faculdade de Humanidades Pedro II – RJ 1994.

Ficha Catalográfica

Abreu, Marco Antonio Santos de

Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO_2 e seu uso no abatimento fotocatalítico de NO_x / Marco Antonio Santos de Abreu ; orientador: Bojan Marinkovic ; co-orientador: Edisson Morgado Jr.. – 2010.

117 f.: il. (color); 30 cm

Dissertação (Mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2010.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Nanomateriais. 3. Síntese hidrotérmica. 4. TiO_2 . 5. Fotocatálise de NO_x I. Marinkovic, Bojan. II. Morgado Junior, Edisson. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ao meu saudoso pai Nilton, minha referência e mãe amada Maristela, à minha esposa Luciana e minhas filhas Luiza e Letícia, cuja compreensão e amor me ajudaram nos momentos mais difíceis.

Agradecimento

Edisson Morgado Jr, pela amizade, orientação, apoio e incentivo ao longo de toda caminhada.

Bojan Marinkovic, por sua dedicação diária como orientador, amizade e principalmente pelos ensinamentos que recebi. Terei sempre o orgulho de ter sido seu primeiro orientado, dos muitos que virão.

Paula Jardim, sua inestimável colaboração, principalmente na interpretação dos dados cristalográficos.

Oscar René Chamberlain Právia e Raul Rawet, que na condição de Gerentes e representantes da Petrobras, permitiram que eu iniciasse e concluísse a minha dissertação de mestrado.

Willian Gilbert por sua ajuda na soluções matemáticas para representação do abatimento fotocatalítico.

Mônica e Selma pela aquisição dos espectros de IV e análise elementar de S.

Anilza Lyra e Dayse Lovatte pela aquisição dos espectros de DRS/UV-Vis.

Gilmara e Barbara pelas medidas de adsorção de nitrogênio.

Andréa Pinheiro, Angélica Marques e Priscilla do SENAI/CTGas pela realização das análises de DRX, TGA e MEV.

Lam, Marlon, Necco, Karine, Fábio e Fátima por sua amizade e apoio, e pelas valiosas discussões nos intervalos do cafezinho, e a todos os meus colegas da Gerência de Tecnologia de FCC do CENPES/Petrobras que compartilharam de minha rotina, me apoiaram e incentivaram.

Luciana, Bruna, Ana Karla, Jean, Abiatar e demais colegas de pós-graduação da PUC-Rio, pela amizade e ajuda em todos os momentos.

À PETROBRAS S.A. por propiciar os recursos e as condições necessárias à realização deste trabalho.

Resumo

Abreu, Marco Antonio Santos; Marinkovic, Bojan. **Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO₂ e seu uso no abatimento fotocatalítico de NO_x**. Rio de Janeiro, 2010. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A síntese de nanomateriais com morfologia unidimensional 1-D a base de TiO₂ recebeu um grande impulso a partir de 1998, depois da introdução da rota hidrotérmica alcalina a partir de óxidos de titânio. Dezenas de publicações logo se seguiram, não apenas devido à simplicidade desta rota de síntese, dispensando o uso de templates, mas também pelas propriedades físico-químicas que este novo material apresentava, tais como: alta área superficial, facilidade de troca iônica e propriedades de semicondutor. Nos últimos anos os nanomateriais (nanotubos e/ou nanofitas) com estrutura lamelar de titanato (H₂Ti₃O₇) obtidos por esta rota, como também os nanomateriais (nanobastões e nanopartículas) a base de TiO₂ resultantes dos seus pós-tratamentos, térmico (calcinação) e ácido, passaram a ser considerados e otimizados para aplicações fotocatalíticas. O presente trabalho teve como objetivo investigar a síntese e a aplicação de tais materiais na degradação fotocatalítica de poluentes gasosos (ex. NO_x), a qual poderia vir a ser empregada em unidades de craqueamento catalítico fluido (UFCC), pois tal processo é a fonte individual que mais emite NO_x em uma refinaria e, portanto, de grande interesse da indústria do petróleo para reduzir o nível de emissões gasosas. Os materiais foram sintetizados em escala laboratorial e caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons, análise termogravimétrica, adsorção de nitrogênio, fluorescência de raios-X, análise elementar para enxofre, fotometria de chama e técnicas espectroscópicas de infravermelho e de refletância difusa no UV-Visível. A atividade fotocatalítica foi testada em uma unidade experimental para abatimento de NO acoplada a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas. Verificou-se que o

nanomaterial na forma de nanotubos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, obtido pela rota hidrotérmica alcalina e protonizado após lavagem ácida, não apresenta boa atividade fotocatalítica para degradação de NO apesar de sua alta área superficial, enquanto que seus derivados pós-tratados por calcinação apresentam boa atividade fotocatalítica. Isto se deve, entre outros fatores, a mudança de fases onde a 450°C tem-se nanobastões de anatásio com pequenas quantidades de $\text{TiO}_2(\text{B})$ e a 550°C apenas nanobastões de anatásio estão presentes. Em relação aos materiais pós-tratados com ácido somente aqueles que tiveram conversão completa para anatásio apresentaram boa atividade fotocatalítica. A amostra mais ativa para a degradação fotocatalítica foi a chamada A5, que foi calcinada a 550°C e formada de nanobastões, tendo sido mais ativa que seu par, também de fase anatásio, mas obtido por tratamento ácido e formado de nanopartículas na forma de bi-pirâmide truncada. A morfologia dos nanobastões de anatásio no primeiro caso desenvolveu facetas no plano (001) com considerável extensão e energia superficial, mais alta que os planos (101) encontrados predominantemente nas nanopartículas de anatásio bi-piramidal (encontradas no segundo caso), é possível que essa diferença explique as diferentes atividades fotocatalíticas. O SO_4^{2-} remanescente nas amostras de anatásio que sofreram tratamento ácido foi dependente do pH de tratamento com H_2SO_4 , e pode ser uma possível explicação para a menor atividade fotocatalítica das amostras de anatásio de alta área superficial, uma vez que os radicais hidroxila na superfície podem ser prejudicados na reação com NO adsorvido. As atividades de todas as amostras foram comparadas com a atividade do padrão comercial P-25 da Degussa (anatásio 70% : rutilo 30%). A atividade da amostra A5 com a morfologia de nanobastões é ~20% mais alta que a do padrão comercial P-25.

Palavras-chave

Nanomateriais; Síntese Hidrotérmica; TiO_2 ; Fotocatálise de NO_x .

Abstract

Abreu, Marco Antonio Santos; Marinkovic, Bojan (Advisor). **Synthesis and characterization of TiO₂ based nanomaterials and their use in photocatalytic degradation of NO_x gases.** Rio de Janeiro, 2010. 116p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The development of TiO₂ based 1-D nanomaterials received a significant stimulus since alkali hydrothermal process has been proposed as a new template-free method for obtaining nanotubes and/or nanobelts with high surface area. This new nanomaterial offers a novel combination of chemistry, morphology, structural, physical and chemical properties. From the structural point of view, they are layered titanates with general chemical formula H₂Ti₃O₇. Due to their high surface area and semiconductor properties these new 1-D nanomaterials have been studied in photocatalytic applications for the degradation of liquid and/or gas pollutants. At the same time 1-D nanostructure titanates are being considered as potential precursors for further development of novel TiO₂ based photocatalytic nanomaterials through thermal and/or soft-chemical (acid) post-treatments. The study presented here aims at the development of active TiO₂ based nanomaterials capable of photo-oxidative degradation of NO_x, which are of potential interest for petroleum refineries since they are one of the main industrial sources of NO_x pollution and because environmental regulations tend to become more and more rigid. Titanate nanotubes have been synthesized by submitting a commercial anatase powder to a selected alkaline hydrothermal condition, followed by acid washing of the precipitate. The as-prepared titanate nanotubes (TTNT) were post-treated, either through calcination in air or by aging in the presence of sulfuric acid, in order to produce different TiO₂ based nanomaterials. These have been thoroughly characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, selected area electron diffraction, thermogravimetric analysis, BET analysis, diffuse-reflectance UV–Vis spectroscopy, infra-red spectroscopy and elementary analysis for sulphur, while their photocatalytic activity have been evaluated by flowing NO (100 ppm in He) through a photo-reactor equipped with

three UV lamps attached to a Gas chromatograph / Mass spectrometer system. Despite its high surface area and typical optical properties of semiconductors, the as synthesized titanate nanotubes ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) proved to be poor photocatalysts for the degradation of NO. In contrast, some of their derivatives obtained through thermal and acid post-treatments showed promising photocatalytic activities. In the case of the heat treated samples, the improved photocatalytic activity was due to the phase transition into TiO_2 phases occurring above 350°C and that resulted in the formation of anatase nanorods. For the acid treated samples exhibiting high photocatalytic activities a complete phase transformation into anatase was verified as well. Therefore, anatase was the predominant phase for all good photocatalysts prepared in this study. The most active anatase sample in the study (named A5) was the one formed of nanorods obtained by calcining the precursor TTNT at 550°C . Its counterpart obtained via acidic treatment with similar chemical composition and surface area but constituted of truncated bipyramidal nanoparticles, was less active. The rod-like morphology of anatase in the former case developed (001) facets with considerable extension and the higher surface energy of its prevailing (001) planes relative to the (101) planes predominantly found in the truncated bipyramidal anatase nanoparticles (synthesized in the second case), was suggested to explain the differences in their photocatalytic activity. The remaining SO_4^{2-} content in the other anatase samples derived from acidic aging was dependent on the pH of the H_2SO_4 treatment and was assigned as a possible explanation for the lower photocatalytic activity of the high surface anatase samples obtained via this route, since it might be impairing surface hydroxyl radicals to react with the adsorbed NO. The photocatalytic activity of all samples has been compared to the activity of the commercial TiO_2 P-25 (Degussa) which is considered a benchmark photocatalysts. The sample A5 presented 20% higher photocatalytic activity for NO degradation as compared to P-25.

Keywords

Nanomaterials; Hydrothermal Synthesis; TiO_2 ; Photocatalysis of NO_x .

Sumário

1 Introdução	18
2 Revisão Bibliográfica	21
2.1. Fotocatálise	21
2.2. Propriedades Fotocatalíticas do TiO ₂	27
2.3. Fotocatálise de gases tóxicos (NO _x) com nanomaterias a base de TiO ₂	31
2.4. Métodos de síntese de nanomateriais a base de TiO ₂	34
2.4.1. Preparo pelo método Sol-Gel	34
2.4.2. Preparo utilizando template	35
2.4.3. Preparo por reação hidrotérmica alcalina	37
2.4.3.1. Preparo por Calcinação	38
2.4.3.2. Preparo por tratamento ácido	39
3 Objetivos	42
3.1. Objetivo Geral	42
3.2. Objetivos Específicos	42
4 Materiais e Métodos	43
4.1. Titânia (TiO ₂) de partida e reagentes	43
4.2. Procedimentos de síntese	44
4.2.1. Preparo do Trititanato Nanotubular (TTNT)	44
4.2.2. Pós-tratamento térmico dos TTNTs - calcinação	47
4.2.3. Pós-tratamento ácido dos TTNTs	48
4.3. Técnicas de caracterização	50
4.3.1. Determinação do teor de sódio	50
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	50
4.3.3. Análises térmicas (TGA)	51
4.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons da área selecionada	51

4.3.5. Adsorção de nitrogênio	51
4.3.6. Espectroscopia de refletância difusa na região de UV-Vis (DRS)	51
4.3.7. Espectroscopia de I.V. com transformada de Fourier (FTIR)	54
4.3.8. Determinação do teor de S	54
4.4. Testes Fotocatalíticos	55
4.4.1. Sistema fotocatalítico	55
4.4.2. Substrato	56
4.4.3. Procedimento do teste fotocatalítico	56
4.4.4. Cálculo das atividades fotocatalíticas	58
4.4.5. Cálculo do erro experimental da atividade fotocatalítica	60
5 Resultados e Discussões	62
5.1. Difração de Raios-X	62
5.2. Área específica	68
5.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	69
5.4. Análises térmicas e elementar (enxofre)	73
5.5. Análises espectrométricas	79
5.6. Desempenho fotocatalítico	82
5.6.1. Discussão sobre o ranking de atividade fotocatalítica entre as amostras estudadas	83
6 Conclusões	93
7 Bibliografia	95
8 Anexos	

Lista de figuras

Figura 1: Emissão de NO _x em função de nitrogênio da carga	19
Figura 2: Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC)	19
Figura 3: Processos convencionais e avançados para abatimento de poluentes	25
Figura 4: Esquema representativo da partícula de um semiconductor irradiado	26
Figura 5: Esquema mostrando o potencial redox para vários processos que ocorrem na superfície do TiO ₂ em pH 7	31
Figura 6: Relação entre o tempo de irradiação UV e a concentração de NO	32
Figura 7: Conversão de NO(%) contra tempo de irradiação UV e Mecanismo de oxidação fotocatalítica	33
Figura 8: Rota de síntese para preparo pelo método sol-gel e MET do nanomaterial (400°C/2h)	35
Figura 9: Esquema das alternativas de preparo de nanomaterias com a utilização de template	36
Figura 10: Preparo de TiO ₂ nanoestruturado com a utilização de template	36
Figura 11: (a) imagem de TEM da amostra TTNT/L e correspondente padrão de difração de elétrons (SAED); (b) imagem de alta resolução (HRTEM) da amostra TTNT/L; (c), (d) imagens de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos na amostra TTNT/H; (e) visão transversal dos nanotubos	37
Figura 12: (1) imagens de alta resolução (HRTEM) das amostras de H ₂ Ti ₃ O ₇ nanotubular calcinadas entre 250 e 550°C; (2) esquema proposto para a transformação térmica estrutural do H ₂ Ti ₃ O ₇ em TiO ₂ (B)	39
Figura 13: Imagem de alta resolução (HRTEM) de amostra H ₂ Ti ₃ O ₇ após tratamento ácido (pH=0,5/28dias) transformada em nanopartículas de anatásio/rutilo na proporção de 70/30	40

Figura 14: Fotodegradação do alaranjado de metila por irradiação UV-A em pH 1, onde (A) nanopartículas de anatásio por tratamento ácido (B) P25 (C) nanotubos calcinados a 700°C (D) mistura de nanopartículas de anatásio/rutilo/broquita (60:35:5) respectivamente	41
Figura 15: Esquema simplificado das rotas de preparo	44
Figura 16: Esquema de preparo do trititanato nanotubular protonizado (TTNT)	45
Figura 17: Sistema de multi-reatores da Parr usado nos experimentos	46
Figura 18: Relação entre o pH da lavagem ácida e o % de sódio do TTNT	47
Figura 19: Esquema simplificado dos pós-tratamentos em meio ácido dos TTNT	48
Figura 20: Fluxograma geral do tratamento ácido	49
Figura 21: Gráfico de $(F(R).h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ com as retas traçadas na parte linear da curva para estimativa da energia do bandgap no intercepto do eixo-x ($(F(R).h\nu)^{1/2} = 0$)	53
Figura 22: Sistema de avaliação fotocatalítica, incluindo uma unidade de testes e o equipamento de detecção de gases (GC-MS)	55
Figura 23: Foto e esquema simplificado da unidade de teste fotocatalítica aberta	56
Figura 24: Representação esquemática das etapas no teste de desempenho fotocatalítico	57
Figura 25: Curva típica de foto-oxidação do NO	59
Figura 26: Esquema representativo da área a ser calculada a partir da curva obtida na fotocatalise	59
Figura 27: Difractogramas das titânias comerciais	63
Figura 28: Difractogramas da amostra precursora de H-TTNT e de suas derivadas de tratamento térmico	64
Figura 29: Difractogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 150°C	65
Figura 30: Difractogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 80°C	66

Figura 31: Difractogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a temperatura ambiente (25°C)	67
Figura 32: Imagens de MET das titânias comerciais; (a) A12 e (b) A13	69
Figura 33: Imagens de MET da amostra A1, ilustrando a formação de nanotubos de titanatos	70
Figura 34: Imagens de MET da amostra A5 (calcinação de TTNT a 550°C)	71
Figura 35: Imagens de MET das amostras pós-tratadas em meio de H ₂ SO ₄	72
Figura 36: Curvas termogravimétricas das titânias comerciais e das amostras derivadas de tratamento térmico (A2 a A5)	74
Figura 37: Curvas termogravimétricas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 80°C (parte inferior) e 150°C (parte superior – A9 a A11)	75
Figura 38: Curvas termogravimétricas das amostras derivadas do tratamento em meio ácido (pH 0,5) a temperatura ambiente	75
Figura 39: Correlação entre SO ₄ medido por LECO e determinado por TGA	77
Figura 40: Correlação entre SO ₄ determinado por TGA e o pH de tratamento ácido	77
Figura 41: Correlação entre área BET e TG (150-550°C) para as amostras pós-tratadas	78
Figura 42: Correlação entre área BET e TG (30-150°C) para as amostras pós-tratadas	78
Figura 43: Espectros de Infravermelho Médio (FT-IR)	80
Figura 44: Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ vs hv da amostra precursora de H-TTNT e de suas derivadas de tratamento térmico; tangentes traçadas na parte linear da curva para estimar a energia do bandgap no intercepto do eixo-x ($(F(R).hv)^{1/2} = 0$)	81
Figura 45: Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ vs hv das amostras derivadas de tratamento hidrotérmico em meio ácido ; tangentes traçadas na parte linear da curva para estimar a energia do bandgap no intercepto do	

eixo-x $((F(R).hv)^{1/2} = 0)$.	81
Figura 46: Gráfico da atividade fotocatalítica para abatimento de NO	82
Figura 47: MET de alta resolução das amostras de alta atividade	85
Figura 48: Morfologia de equilíbrio de anatásio: bi-pirâmide truncada	89
Figura 49: Nanocristais aparentemente equi-axiais de anatásio	90
Figura 50: MET de alta resolução da amostra A4	90
Figura 51: MET de alta resolução da amostra A5	91
Figura 52: MET de alta resolução da amostra A5	92

Lista de tabelas

Tabela 1: Limites estabelecidos por lei no Brasil para emissão de NO _x em unidades de FCC	18
Tabela 2: Informações básicas das titânias comerciais	43
Tabela 3: Condições reacionais e de pH na lavagem ácida	45
Tabela 4: Teor de sódio (%Na) do TTNT lavado	47
Tabela 5: Denominação de amostras após pós-tratamento térmico (calcinação)	48
Tabela 6: Planejamento experimental- pós-tratamento ácido	48
Tabela 7: Fases cristalinas e tamanho médio de cristalito de anatásio	67
Tabela 8: Área específica das amostras	69
Tabela 9: Resultados da análise termogravimétrica e de teor de sulfato	76
Tabela 10: Resultados da atividade fotocatalítica e propriedades correlatas	82