

2

Revisão Bibliográfica

2.1.

Fotocatálise

Os processos fotocatalíticos começaram a ser estudados há mais de três décadas, principalmente a partir do trabalho de Fujishima e Honda [6] onde é descrita a fotodecomposição da água em eletrodo de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

Os trabalhos que se seguiram estavam voltados a estudar a produção de hidrogênio como um combustível limpo a partir de água utilizando a energia solar [7, 8, 9].

Outras pesquisas indicaram, por sua vez, [10, 11, 12, 13] que também seria possível utilizar partículas de semicondutor irradiado pela luz visível e/ou UV para catalisar uma grande variedade de reações de oxi-redução que levam a degradação de substratos (compostos líquidos e/ou gasosos) orgânicos e inorgânicos. Esta técnica de abatimento de compostos nocivos é denominada fotocatalise heterogênea. Isso desencadeou muitos estudos voltados à aplicação ambiental, visto que seria possível aplicar a fotocatalise heterogênea para se decompor completamente uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, que eram conhecidos como poluentes do meio ambiente [14, 15, 16].

Um dos primeiros trabalhos em que a fotocatalise é aplicada à descontaminação ambiental é relatada por Pruden & Ollis [17-18], onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 .

As reações de foto-oxidação somente sob foto-excitação eletrônica direta do composto orgânico, sem a presença de catalisador, são denominadas reações de *fotólise direta* [19] e implicam, na maioria dos casos, em transferência eletrônica das moléculas do composto orgânico no estado excitado (C^* , Eq.1) para uma molécula receptora, geralmente do oxigênio molecular em solução (Eq.2). Esta transferência eletrônica forma radicais catiônicos e aniônicos que podem sofrer subsequente recombinação inibindo futuras reações, ou ainda pode ocorrer hidrólise do radical catiônico, responsável por posteriores reações de oxidação. A molécula orgânica pode também ser quebrada pela incidência da radiação (Eq.3) para formar radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido (Eq.4) formando radicais orgânicos peroxil (RO_2^*). Estes radicais são considerados os verdadeiros propagadores da reação.

A fotólise direta, na maioria das vezes, não é capaz de promover a fotodegradação completa do substrato e geralmente provoca apenas algumas modificações na sua estrutura.

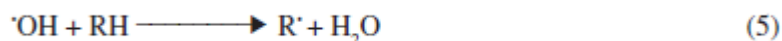


Nogueira & Jardim [20-21] e Moctezuma [22], apontam os “Processos Oxidativos Avançados” (POA) como uma forma mais eficiente para a remoção de contaminantes. Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os sistemas homogêneos podemos citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} (reação de Fenton ou foto-Fenton). A fotocatalise com o uso de semicondutores como o dióxido de titânio é um típico sistema de

POA heterogêneo. Esses processos e suas aplicações foram detalhadamente revisados por Legrini et al [19] e Huang et al [23].

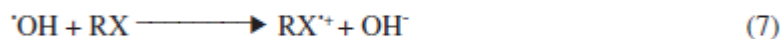
Os POA se baseiam na geração de radicais oxidantes altamente reativos, tal como o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um oxidante forte, não seletivo que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida. Chiron [24] complementa dizendo que radicais livres $\text{HO}_2\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ também podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas estes radicais são menos reativos do que os radicais hidroxila. Essa menor reatividade é proporcional ao menor potencial de oxidação ($\text{HO}\bullet > \text{HO}_2\bullet > \text{O}_2^{\bullet-}$)[25].

Segundo Legrini et al [19] o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) oxida compostos orgânicos principalmente pela retirada de hidrogênio (Eq.5).



Essa reação gera radicais orgânicos que podem reagir com o oxigênio molecular para formar o radical peroxil ($\text{RO}_2\bullet$) (Eq.4), o qual inicia reações subsequentes de degradação oxidativa podendo formar subprodutos ou ser totalmente oxidado, dependendo das condições e substratos a serem degradados.

Os radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) gerados na presença de um substrato orgânico, além da retirada de hidrogênio, podem também reagir por adição eletrofílica (Eq.6) e transferência eletrônica (Eq.7). A recombinação radical-radical leva ao término da cadeia de reação (Eq.8).[19].



O interesse pela fotocatalise heterogênea nos últimos anos fez com que um grande número de grupos de pesquisa direcionasse seus esforços ao tema, devido à sua potencialidade de aplicação a diversos processos.

A aplicação que mais tem se destacado com o uso da fotocatalise é o tratamento para redução/remediação ou transformação de resíduos químicos poluentes.

Hoffmann et al [26] destacam que as nações mais industrializadas têm enfrentado inúmeros problemas ambientais, tais como, descarga de resíduos perigosos, contaminação de águas subterrâneas e emissão de contaminantes atmosféricos.

Rife et al [27] citam o problema dos resíduos tóxicos em instalações militares ao redor do mundo, já que os locais onde elas ficavam, depois de abandonadas, não podem ser utilizados para atividades civis. A projeção de custos para descontaminar as mais de 1800 instalações militares nos EUA são estimadas em mais de \$30 bilhões e em não menos de 10 anos.

Em setores da sociedade civil, a eliminação de substâncias tóxicas e perigosas, tais como hidrocarbonetos halogenados que são provenientes de resíduos líquidos carreados de locais previamente contaminados, constituem a maior parcela de preocupação.

A contaminação de águas subterrâneas tem sido a fonte primária de contato do ser humano com substâncias tóxicas. Nos EUA essas substâncias tóxicas têm como origem principal os locais previamente reservados para armazenamento de resíduos perigosos. As principais classes de compostos são: solventes, orgânicos voláteis, orgânicos voláteis clorados, dioxinas, dibenzofuranos, pesticidas, PCB's (bifenilas policloradas), clorofenóis, asbestos, metais pesados e compostos de arsênio.

Para fazer frente a esse enorme problema, muitas pesquisas têm seguido o caminho de desenvolver avançadas técnicas analíticas, bioquímicas e métodos físico-químicos para caracterização e eliminação de compostos químicos perigosos no ar, no solo e na água. Avançados processos físico-químicos, tais como a fotocatalise heterogênea, têm como objetivo suplementar e complementar

as abordagens convencionais para destruição ou transformação de substâncias químicas perigosas, tais como incineração a altas temperaturas, digestão por lodo ativado, digestão anaeróbica e tratamentos físico-químicos convencionais, (Figura 3). [28,29,30,31].

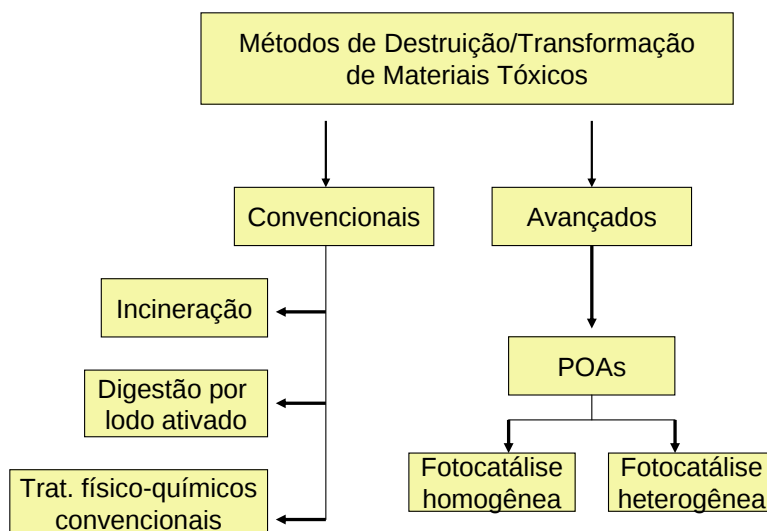
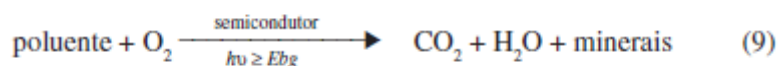


Figura 3 – Processos convencionais e avançados para abatimento de poluentes

Mills et al [32] sugerem que em reações de fotocatalise heterogênea, os semicondutores é que vão participar na geração dos radicais responsáveis pela fotodegradação. A representação geral do processo de fotodegradação de um composto orgânico, utilizando um semicondutor e com oxidação completa, pode ser representado pela equação geral (Eq.9):



Semicondutores como, por exemplo, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , CdS e ZnS possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia [33], separadas por uma banda proibida na ordem de 2-4 eV. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de transição proibida ou

bandgap (E_{bg}) do semiconductor, um elétron (e^-) é promovido da BV para a BC, gerando um buraco eletrônico (h^+) na banda de valência (Figura 4). No entanto, o elétron e o buraco eletrônico podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou podem, o que é desejado para fotocatalise, reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semiconductor [26]. A recombinação pode ser reduzida através da ação de partículas seqüestradoras de elétrons excitados, como por exemplo, nanopartículas metálicas dispersas na superfície dos semicondutores. Caso um “seqüestrador” consiga prender o elétron, a recombinação é evitada e as reações redox subseqüentes podem ocorrer [34]. Na ausência de apropriados “seqüestradores” para os buracos eletrônicos e elétrons excitados, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanosegundos pela recombinação destes.

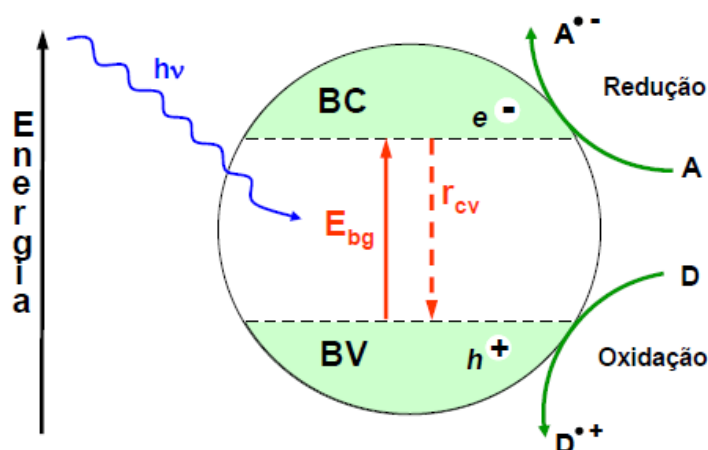


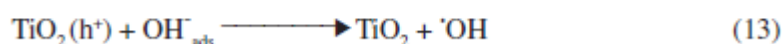
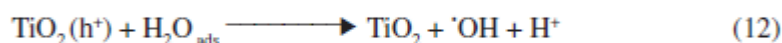
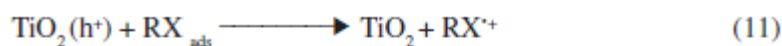
Figura 4 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor irradiado

2.2. Propriedades Fotocatalíticas do TiO₂

Linsebigler et al [35] relatam que o TiO₂ na fase anatásio demonstrou ser até o momento o semicondutor mais adequado para utilização em fotocatalise devido à sua pequena taxa de recombinação, entre outras conhecidas vantagens, como baixo custo, baixa reatividade química, fotoestabilidade, alta área superficial, não toxicidade e alto potencial de oxidação dos buracos eletrônicos fotogerados [6,15]. As suas características, como a energia da banda proibida de 3,2 eV, correspondente a 387 nm de comprimento de onda, permitem a sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-380 nm), compondo estas em torno de 4% da iluminação solar incidente sobre a Terra. A fotogeração do par elétron-buraco é descrita a seguir (Eq. 10) [26, 32].



Ainda segundo Hoffmann et al. [26] e Mills et al. [32], na banda de valência, duas reações de oxidação podem ser observadas: a transferência eletrônica direta do substrato orgânico adsorvido a ser degradado (RX) para o buraco (h⁺) (Equação 11) ou a transferência eletrônica para o buraco das espécies doadoras H₂O e OH⁻ adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 12 e 13) formando os radicais hidroxila (HO•). As reações de formação de •OH aparentemente são as de maior relevância no processo de degradação oxidativa, provavelmente devido à alta concentração de H₂O e OH⁻ adsorvidos na superfície do semicondutor TiO₂.



Na banda de condução, os elétrons deverão ser transferidos para um aceptor de elétrons. Como no processo de fotodegradação oxidativa, o oxigênio molecular deverá estar presente, a transferência eletrônica geralmente ocorre da banda de

condução do fotocatalisador para o oxigênio molecular dissolvido, gerando um superóxido $^{\circ}\text{O}_2^-$ (Eq.14) [26,32].



O TiO_2 apresenta três polimorfos principais, anatásio, bruquita e rutilo, sendo que dentre estas fases, o anatásio é a que possui maior atividade fotocatalítica devido à baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica, comparada com a dos outros polimorfos e com as de outros óxidos semicondutores [35]. Outros autores, como Puddu et al. [36], alegam que uma maior área superficial de anatásio, como também sua maior afinidade para absorção de compostos a serem degradados e sua maior energia de banda proibida (3,2 eV vs. 3,0 eV para rutilo) estão entre outros fatores que contribuem para que anatásio seja a modificação mais fotoreativa do TiO_2 .

Este material tem sido empregado com sucesso na fotodegradação de diversos compostos orgânicos, dentre os quais podemos citar alcoóis, aromáticos, aldeídos, alcanos, alquenos, aminas, compostos nitrogenados e sulfetos [37].

Outras aplicações interessantes no uso de TiO_2 semicondutores são a destruição de microorganismos tais como bactérias [38], a inativação de células cancerosas [39], o controle de odores [40] e a fotodecomposição da água para produção de H_2 [41].

Hoffmann et al[26] e Mills et al[32] ressaltam que, apesar das várias vantagens, existem dois problemas principais quando se pensa na utilização em larga escala do TiO_2 como fotocatalisador. O primeiro é que o TiO_2 somente é ativado sob radiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda menor que 387 nm. Desta forma, ele não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração de radiação UV (~4%). Procedimentos de síntese que possam estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível são, portanto, importantes para melhorar a eficiência

fotocatalítica do material sob radiação solar. Para este fim, a modificação do TiO_2 com dopantes não-metálicos tais como carbono [42, 43, 44], nitrogênio[45, 46] e enxofre[47, 48] mostrou ser eficiente para promover a excitação do TiO_2 sob luz visível. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 , reduzem a energia da banda proibida, ampliando a absorção deste material para comprimentos de onda maiores, ou seja, radiação de menor energia, aumentando a atividade fotocatalítica na faixa visível devido ao número maior de cargas fotogeradas quando da incidência da radiação solar. Dopagens com metais como, por exemplo, Fe, Co e Mo levam a efeito similar [49].

O segundo problema é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco), o que dificulta a ocorrência do processo fotocatalítico. Estas cargas são extremamente instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente.

A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor para compostos a serem degradados (favorável ao processo fotocatalítico) e a velocidade de recombinação destas cargas. Sendo assim, aumentar seus tempos de vida é fundamental para um processo de fotodegradação mais eficiente. De forma direta, se a recombinação acontecer desfaz-se o par elétron-buraco e a energia inerente a este estado deixando-se de promover as reações que resultam no processo de oxi-redução, logo, à eficiência do processo diminui.

A decoração de TiO_2 por partículas de alguns metais, tais como Ag, Pt, Pd entre outros, tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade, através do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas[50, 51]. Este comportamento é explicado em termos de um mecanismo fotoeletroquímico em que os elétrons da banda de condução do TiO_2 rapidamente se transferem para as partículas de metais sobre o TiO_2 , assim estabilizando os buracos eletrônicos da banda de valência, responsáveis pelas reações de oxidação de forma direta ou indireta. Deste modo, as partículas metálicas atuam efetivamente para manter a separação das cargas fotogeradas resultando na diminuição da taxa de recombinação, e assim desempenhando tais partículas metálicas o papel de “seqüestradores” dos defeitos eletrônicos fotogerados (elétrons livres e buracos eletrônicos) [52,53].

A fotoconversão oxidativa ou redutiva de compostos inorgânicos é outro grupo de reações em que o TiO_2 é aplicado como catalisador. A fotoxidação de ânions inorgânicos tóxicos como cianeto, nitrito e nitrato e a fotorredução de metais dissolvidos em efluentes estão entre as mais estudadas [37]. É importante enfatizar que o grande potencial de fotodegradação obtido com o TiO_2 como fotocatalisador em soluções líquidas, também pode ser extrapolado para o abatimento de gases poluentes da atmosfera, havendo um crescente número de investigações nessa área, particularmente quanto à decomposição de óxidos de nitrogênio [54 - 55].

Heller & Brock [56], fizeram depósito de patente indicando o potencial de filmes finos a base de TiO_2 recobrindo bolas flutuantes (floating beads) para oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos que também estejam flutuando na água. Essa aplicação seria recomendada para derramamentos de petróleo no mar.

Para o entendimento do alto poder de oxidação do anatásio é importante examinar o potencial redox das espécies envolvidas em reações fotocatalíticas. O potencial redox (Figura 5), dos buracos eletrônicos na BV do anatásio, fotogerados, é de 2,53 V versus eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) em pH 7. Após a reação com a água, esses buracos podem produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), cujo potencial redox é ligeiramente menor (2,27 V), porém ambos apresentam potencial de oxidação maior que o do ozônio (2.07 V). O potencial redox dos elétrons da banda de condução é de -0,52 V, que é negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular a superóxido, ou peróxido de hidrogênio. Dependendo das condições, os buracos, os radicais ($\bullet\text{OH}$), $^{\circ}\text{O}_2^-$, H_2O_2 e O_2 podem desempenhar um papel importante nos mecanismos de reação fotocatalítica [25].

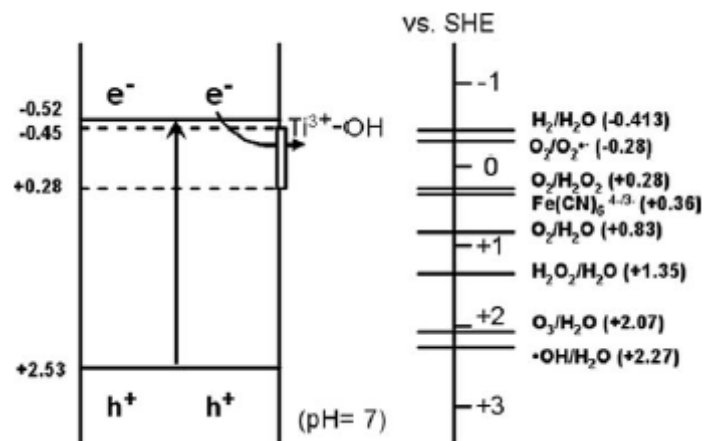


Figura 5 - Esquema mostrando o potencial redox para vários processos que ocorrem na superfície do TiO_2 em pH 7.[25]

Significativos esforços continuam sendo dedicados à melhoria da atividade fotocatalítica do TiO_2 , nesse sentido, a pesquisa pode ser dividida em duas categorias: (i) aumentar a fotoatividade do TiO_2 na região do UV e visível próximo; (ii) deslocar a borda de absorção da banda proibida (bandgap) para maior comprimento de onda a fim de aumentar a atividade na porção visível do espectro [37].

2.3.

Fotocatálise de gases tóxicos (NO_x) com nanomaterias a base de TiO_2

Shelimov et al [57], apresentam uma abordagem de uso de suporte de alta área superficial (Al_2O_3) misturado com TiO_2 no intuito de adsorver os produtos da foto-oxidação de NO (NO_2 , NO_3^- , HNO_3) e com isso poupar a superfície do fotocatalisador, aumentando sua vida útil antes da recuperação.

As amostras foram preparadas pelo método sol-gel, com diferentes teores de TiO_2 .

O teste fotocatalítico utilizado para comparar a atividade das amostras, também incluiu a amostra P25 da Degusa sem suporte, que é reconhecido como um padrão em termos de fotocatalise com TiO_2 .

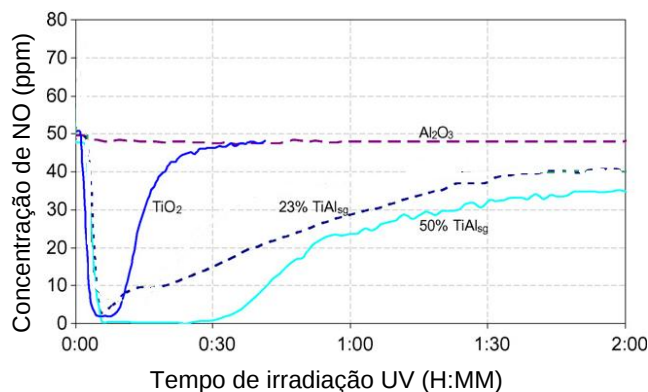


Figura 6 – Relação entre o tempo de irradiação UV e a concentração de NO(ppm)[57]

O desempenho do TiO_2 com o suporte do Al_2O_3 foi superior ao do TiO_2 sem o uso de suporte, pois quantidades muito maiores de NO_2 (formadas pela fotorreação) puderam ser fortemente adsorvidas pelo suporte, deste modo deixando disponíveis sítios ativos da superfície do TiO_2 . O suporte (Al_2O_3) sozinho não apresentou nenhuma atividade fotocatalítica, o que reforça o papel que o suporte desempenha, que é de prover área para que o TiO_2 não seja rapidamente envenenado, e assim maiores quantidades de NO possam ser fotodegradadas (Figura 6).

Wu et al [58] destacam a utilização de paládio (Pd) depositado sobre nanopartículas de TiO_2 com o objetivo de diminuir a recombinação de cargas elétron-buraco (e^-/h^+), e assim aumentar a atividade fotocatalítica. Foi utilizado o TiO_2 comercial da Degussa (P25) como precursor, e as partículas de Pd foram depositadas por métodos diferentes, são eles: Impregnação ao ponto úmido (W), Neutralização (N) e Fotodeposição (P). A utilização de diferentes métodos de deposição tinha como objetivo principal o preparo de partículas de Pd com diferentes estados de oxidação Pd^0 metal, íons de Pd^{+2} e partículas de PdO .

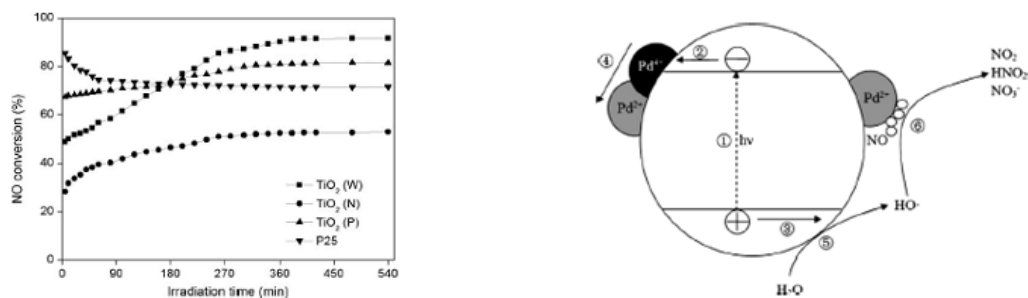


Figura 7 – Conversão de NO(%) contra tempo de irradiação UV e Mecanismo de oxidação fotocatalítica[58].

O mecanismo proposto de oxidação fotocatalítica do NO sobre TiO₂ modificado com Pd⁺², mostrado na Figura 7, ilustra que os íons Pd⁺² têm um forte efeito no aumento da atividade fotocatalítica. Esse efeito pode ser explicado pela ação do Pd⁺⁴ formado da oxidação do Pd⁺² pelo •OH e °O₂⁻, que poderia agir como um sequestrador de elétrons fotoexcitados. Quando os elétrons fotogerados migram para o Pd⁺⁴ formando Pd⁺², os elétrons e buracos são eficientemente separados, conduzindo a uma melhor atividade fotocatalítica.

Resultados de TPD (dessorção a temperatura programada) indicaram que a capacidade de quimissorção do NO sobre esses catalisadores foi da seguinte ordem TiO₂(W) > TiO₂(P) > P25 > TiO₂(N), e resultados de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios-X) indicaram que a maior formação de íons Pd⁺² durante os preparos seguiu a ordem TiO₂(W) > TiO₂(P) > TiO₂(N), o que é consistente com a atividade fotocatalítica (Figura 7).

Isso ressalta a importância do processo de quimissorção de gases poluentes na superfície do semiconductor sobre a atividade fotocatalítica.

2.4.

Métodos de síntese de nanomateriais a base de TiO_2

Com o grande interesse nos últimos anos pelo uso de TiO_2 nanocristalino como semicondutor em aplicações fotocatalíticas, alguns métodos de preparo têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados para a obtenção de nanomateriais a base de TiO_2 que tenham atividade fotocatalítica. A busca por materiais mais ativos tem se pautado pelo aumento da área BET e a diminuição do tamanho da partícula primária [26, 59, 60, 61].

2.4.1.

Preparo pelo método Sol-Gel

A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH^- ao metal proveniente do precursor, onde o metal hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação. O processo permite boa homogeneidade e normalmente leva à obtenção de fases metaestáveis (amorfas), sendo necessária uma etapa para cristalização dos óxidos formados, que normalmente é feita por tratamento hidrotérmico. Os fatores que podem afetar o processo sol-gel são: o precursor metálico, o pH da solução, a relação água/precursor e a temperatura. A hidrólise de haletos metálicos e outros sais inorgânicos são muito empregados para a obtenção de óxidos nanoparticulados, como TiO_2 [62, 63, 64,].

Zhang et al [65] descrevem o método por hidrólise de TiCl_4 (Figura 8) como sendo um processo no qual pode-se ter controle sobre a morfologia e a taxa de cristalização do TiO_2 nanocristalino preparado. Tal controle, que neste caso é feito a partir da adição de íons $\text{SO}_4^{=}$ e controle da temperatura da hidrólise, permitiu obter material monofásico (anatásio) com um tamanho de cristal de 4 nm e uma área BET de $290 \text{ m}^2/\text{g}$. (Figura 8)

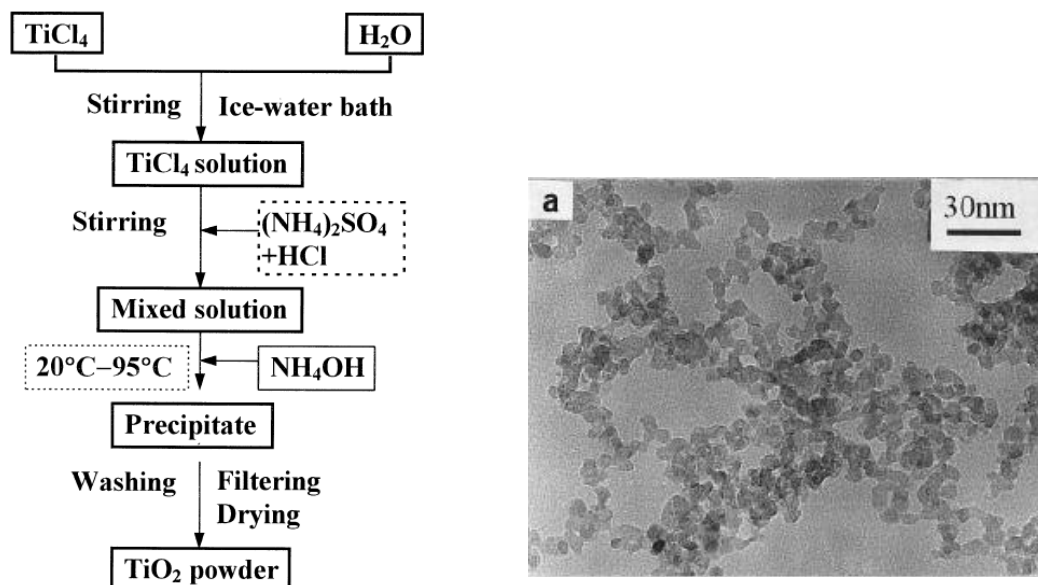


Figura 8– Rota de síntese para preparo pelo método sol-gel e MET do nanomaterial ($400^\circ\text{C}/2\text{h}$).[65]

2.4.2. Preparo utilizando template

O método de preparo de nanomateriais fazendo uso de templates, pode ser traduzido como um método com a utilização de um molde, modelo, padrão ou suporte que fará uso das propriedades morfológicas desse molde (template) para construção de materiais com uma morfologia semelhante.

A vantagem deste método é que o ajuste do molde permite preparar um número grande de novos materiais com morfologia regular, uniforme e controlada nas escalas micro e nano.

A grande desvantagem deste método é a necessidade, na maioria dos casos, de ter que destruir o templates após a síntese o que eleva o custo desta técnica. Na maioria dos casos o template é removido por calcinação ou dissolução com uso de solvente. Essas etapas podem destruir parte da nanoestrutura e contaminá-la com impurezas [66, 67, 68].

O método pode ser dividido, de modo geral, em dois estágios (Figura 9). O primeiro estágio é a deposição de material desejado sobre a superfície e/ou nos poros do template.

A deposição pode ser feita por precipitação pelo método sol-gel sobre a superfície do template, deposição por camada atômica (ALD) ou deposição química a vapor (CVD). O segundo estágio é de remoção do template, que só pode ser iniciado após a adesão do material; o template pode ser removido através de vários métodos, incluindo calcinação, pirólise ou dissolução [69].

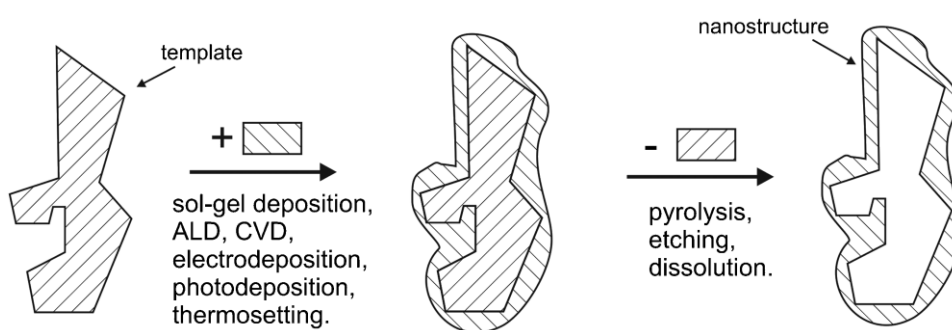


Figura 9 – Esquema das alternativas de preparo de nanomaterias com a utilização de template [69]

A Figura 10 mostra um nanomaterial que foi produzido a partir da deposição de TiO_2 dentro de poros de resina pelo método sol-gel, seguido pela remoção da resina sob calcinação [70].

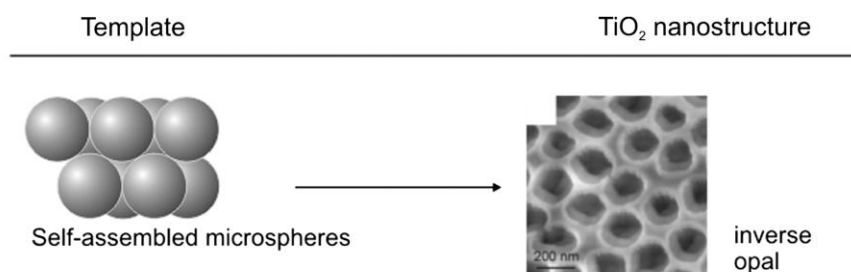


Figura 10 – Preparo de TiO_2 nanoestruturado com a utilização de template [70]

2.4.3. Preparo por reação hidrotérmica alcalina

O preparo de nanotubos a base de TiO_2 sem a utilização de templates foi primeiro descrito por Kasuga et al [71] em 1998, que apresentou um trabalho inovador devido à simplicidade do método e à obtenção de nanotubos na ordem de 10 nm de diâmetro externo. O tratamento consiste em misturar TiO_2 (anatásio, rutilo ou mistura) com uma solução concentrada de soda cáustica (10M) em reator fechado com aquecimento na faixa de 100-150°C, seguido de lavagem com água e HCl (0,1M) [69, 72].

Morgado et al [72] relatam as várias controvérsias em relação ao mecanismo de formação, estrutura e textura dos nanotubos entre os pesquisadores. Um dos pontos de controvérsia era em que momento os nanotubos eram formados. Kasuga et al, Ma et al e Tsai et al [71, 73, 74] defendiam que a etapa de lavagem ácida era essencial para formação dos nanotubos. Por outro lado um número grande de outros pesquisadores [75, 76, 77, 78, 79] apresentava muitas evidências de que a formação dos nanotubos ocorria ainda na etapa de tratamento hidrotérmico alcalino. A Figura 11 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) onde são verificadas as dimensões médias dos nanotubos antes (TTNT/H ~9,87%Na) e após a lavagem com HCl (TTNT/L ~1,22%Na) e que corroboram a formação dos nanotubos após reação alcalina hidrotérmica.

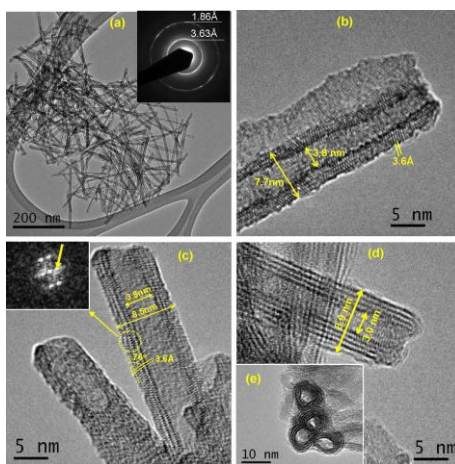


Figura 11 – (a) imagem de TEM da amostra TTNT/L e correspondente padrão de difração de elétrons (SAED); (b) imagem de alta resolução(HRTEM) da amostra TTNT/L; (c), (d) imagens de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos na amostra TTNT/H; (e) visão transversal dos nanotubos [72]

Os nanotubos formados pela reação hidrotérmica alcalina se apresentam com estrutura química de um trititanato sódico hidratado ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), que após a lavagem ácida se transformam em trititanato protônico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) mantendo sua estrutura de nanotubos [72].

2.4.3.1.

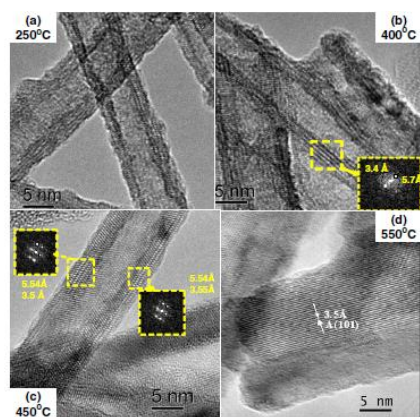
Preparo por Calcinação

O pós-tratamento térmico em nanomateriais como, por exemplo, nanotubos de trititanato ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) se mostra necessário para algumas aplicações. A morfologia dos nanomateriais é modificada após tratamento térmico com diferentes temperaturas de calcinação, o que pode afetar algumas aplicações como, por exemplo, a fotocatalise [80].

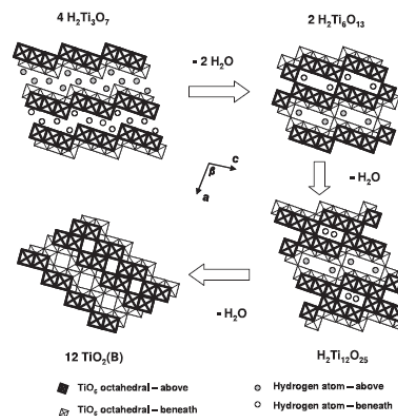
Ou et al [81] verificaram que a atividade fotocatalítica dos nanotubos de titanatos para a oxidação de NH_3 era muito baixa, quase zero se comparada à atividade da P-25, o mesmo resultado de atividade mais baixa também foi observado por Guo et al [82] na oxidação de corantes.

Essa baixa atividade pode ser atribuída à baixa cristalinidade dos titanatos, já que após calcinação de titanatos protonados acima de 400°C com mudança para fase anatásio, os mesmos apresentaram ótima atividade fotocatalítica na oxidação de várias moléculas orgânicas e corantes se comparado ao trititanato de partida. [83, 84, 85, 86]

Morgado et al [87] apresentaram as transições estruturais pelas quais o trititanato protonado ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) passa após sucessivas calcinações, chegando a fase anatásio a 550°C (Figura 12). Uma primeira transformação ocorre quando o material é calcinado a 250°C passando de trititanato a hexatitanato ($\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$); após a calcinação a 400°C a fase observada é de $\text{TiO}_2(\text{B})$, com 450°C já se verifica a fase anatásio, mas ainda com pequena quantidade de $\text{TiO}_2(\text{B})$ presente e, finalmente a 550°C observam-se somente nanopartículas de anatásio.



(1)



(2)

Figura 12 – (1) imagens de alta resolução (HRTEM) das amostras de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubular calcinadas entre 250 e 550°C; (2) esquema proposto para a transformação térmica estrutural do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em TiO_2 (B) [87]

2.4.3.2.

Preparo por tratamento ácido

O preparo de nanomaterias a partir de tratamentos ácidos de titanatos 1-D nanoestruturados tenta resolver um problema de instabilidade estrutural dos titanatos. Mesmo apresentando grande potencial de aplicação em importantes áreas, tais como, sensores de hidrogênio [88], armazenamento de hidrogênio [89, 90], geração fotocatalítica de H_2 e degradação de contaminantes ambientais [91, 92, 93, 94], suporte para catalisadores mesoporosos [95, 96], nova geração de eletrodos para bateria de lítio no estado sólido [97, 98] e em eletrocatalise [99, 100] os titanatos em muitas dessas aplicações podem ser expostos a meios quimicamente agressivos. Além disso, como vimos, há indícios de que não sejam bons fotocatalisadores [84, 101].

Experimentalmente foi demonstrado que a fase de trititanato nanoestruturado não é estruturalmente estável em condições ácidas [102, 103, 104, 105, 106, 107], sendo transformado em alguns dos polimorfos do TiO_2 , anatásio, rutilo ou mesmo brookita.

Sun e Li [103] observaram que tratamentos mais longos e mais agressivos com ácido, fazem com que ocorram mudanças mais rápidas; nanotubos de titanato

quando tratados com HNO_3 em $\text{pH} = 2$ e 100°C em não mais de 7 horas foram transformados em anatásio.

Bavykin et al. [104] encontraram nanopartículas de rutilo como produtos da lixiviação ácida de nanotubos de titanato usando H_2SO_4 0,1M em temperatura ambiente.

Zhu et al. [105, 106] realizaram um amplo estudo sobre lixiviação ácida de nanotubos de titanato concluindo que, dependendo da acidez da solução aquosa, o produto final pode ser anatásio ou rutilo, onde o meio com maior acidez levava a fase rutilo e o de menor acidez a fase anatásio, ambos em escala nanométrica.

Marinkovic et al. [108] relatam que nanotubos de titanato após tratamento ácido com H_2SO_4 0,1M por 28 dias e mantendo-se o pH 0,5 à temperatura ambiente, foram convertidos em uma mistura nanométrica de 70% anatase e 30% rutilo, com tamanho médio de cristal de 8,5 nm e 4 nm, respectivamente (Figura 13). Uma adequada mistura anatásio-rutilo em termos de razão molar e uma apropriada interface entre as fases parecem levar a uma elevada eficiência fotocatalítica como é o caso da amostra comercial da Degussa P-25 (70%anatásio e 30%rutilo), que é conhecida como padrão de ouro.

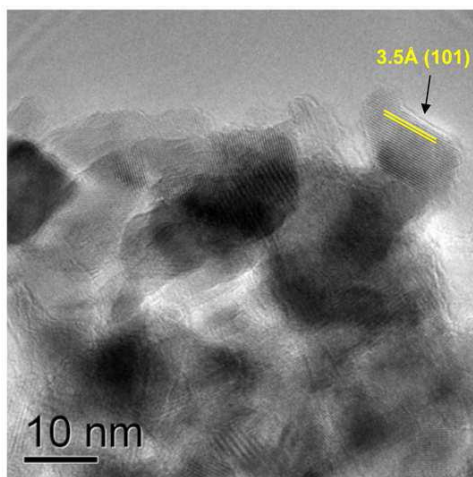


Figura 13 – Imagem de alta resolução (HRTEM) de amostra $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ após tratamento ácido ($\text{pH}=0,5/28\text{dias}$) transformada em nanopartículas de anatásio/rutilo na proporção de 70/30 [108].

Church et al. [109] verificaram que nanopartículas de anatásio preparadas a partir do tratamento ácido de nanotubos de titanato apresentaram atividade fotocatalítica para decomposição de alaranjado de metila muito superior ao do

anatásio que foi obtido pela calcinação a 700°C do titanato protonado. O material obtido por tratamento ácido também foi superior ao P25, que é considerado um fotocatalisador padrão.

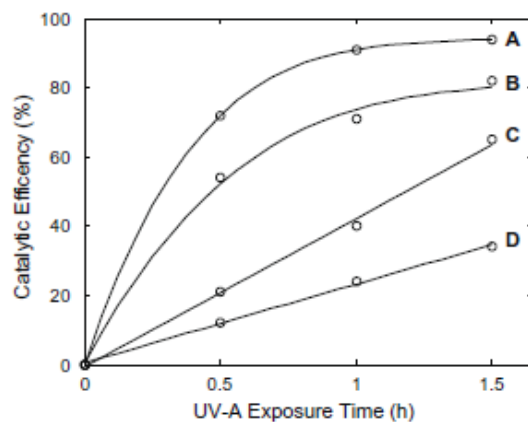


Figura 14 – Fotodegradação do alaranjado de metila por irradiação UV-A em pH 1, onde (A) nanopartículas de anatásio por tratamento ácido (B) P25 (C) nanotubos calcinados a 700°C (D) mistura de nanopartículas de anatásio/rutilo/broquita (60:35:5) respectivamente[109]