

4 Materiais e Métodos

4.1. Titânia (TiO₂) de partida e reagentes

Para preparo dos trititanatos nanotubulares (TTNT), com a fórmula química geral (Na_{2-x}H_xTi₃O₇ · nH₂O), a partir do método hidrotérmico alcalino, o qual será utilizado para cumprir os objetivos deste trabalho, utilizou-se, como precursor, uma titânia comercial da Millennium (Tiona AT1®), que será a partir de agora denominada como A12. Outra titânia comercial (P-25) fornecida pela Degussa foi utilizada nesse estudo, mas somente como referência para os testes de fotocatalise e que será chamada de A13. As informações básicas destas duas titânias comerciais, fornecidas pelos fabricantes, podem ser encontradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Informações básicas das titânias comerciais

Propriedades	A12	A13
Fase Cristalina	Anátasio	Anatásio + Rutilo
% TiO ₂ @ 900°C	98,5	70 + 30
Na, mg/kg (AAS)	< 150	--

Esses dois materiais comerciais foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e adsorção de nitrogênio (BET). Os resultados destas caracterizações serão apresentados no capítulo 5.

Os outros reagentes foram: (i) hidróxido de sódio (Vetec, 97%), utilizado na síntese hidrotérmica alcalina para obtenção dos trititanatos; (ii) ácido clorídrico (Vetec, 32%p HCl) para preparo de solução 1M utilizada na etapa de troca iônica e também ácido sulfúrico (Vetec, 97%p H₂SO₄) aplicado na etapa de tratamento hidrotérmico ácido dos trititanatos nanoestruturados.

4.2. Procedimentos de síntese

Os materiais estudados nesta pesquisa foram preparados a partir da titânia de partida Millennium (A12) através do método hidrotérmico alcalino, seguido de lavagem ácida, obtendo-se o precipitado de titanato nanotubular (TTNT) que foi submetido a um dos dois tipos de pós-tratamentos (térmico e ácido), gerando, deste modo, dois grupos de amostras conforme ilustrado na Figura 15.

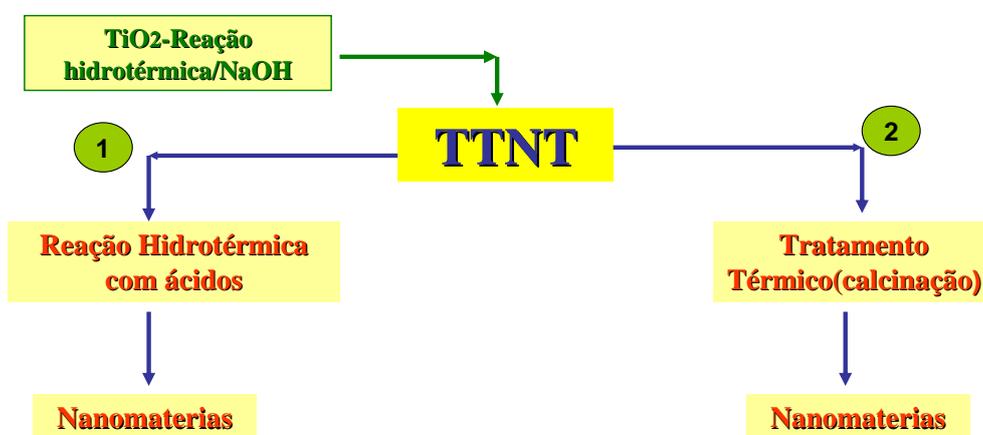


Figura 15 – Esquema simplificado das rotas de preparo.

4.2.1. Preparo do Trititanato Nanotubular (TTNT)

O esquema de preparo é resumido na Figura 16 e as condições reacionais utilizadas estão resumidas na Tabela 3.

Em balança analítica foi pesado 1,677 g do pó de anatásio de partida (A12) e em seguida disperso numa solução 10M de NaOH no próprio reator, que foi então selado e aquecido a uma taxa média de 10°C/min até a temperatura de 140°C, permanecendo nesta temperatura por 48 horas. O reator de aço inox de 50 mL faz parte de um sistema de multi-reatores modelo L-5000 da PARR reactors (Figura 17), constituído de seis reatores, todos munidos de controle de temperatura independente e de agitação magnética.

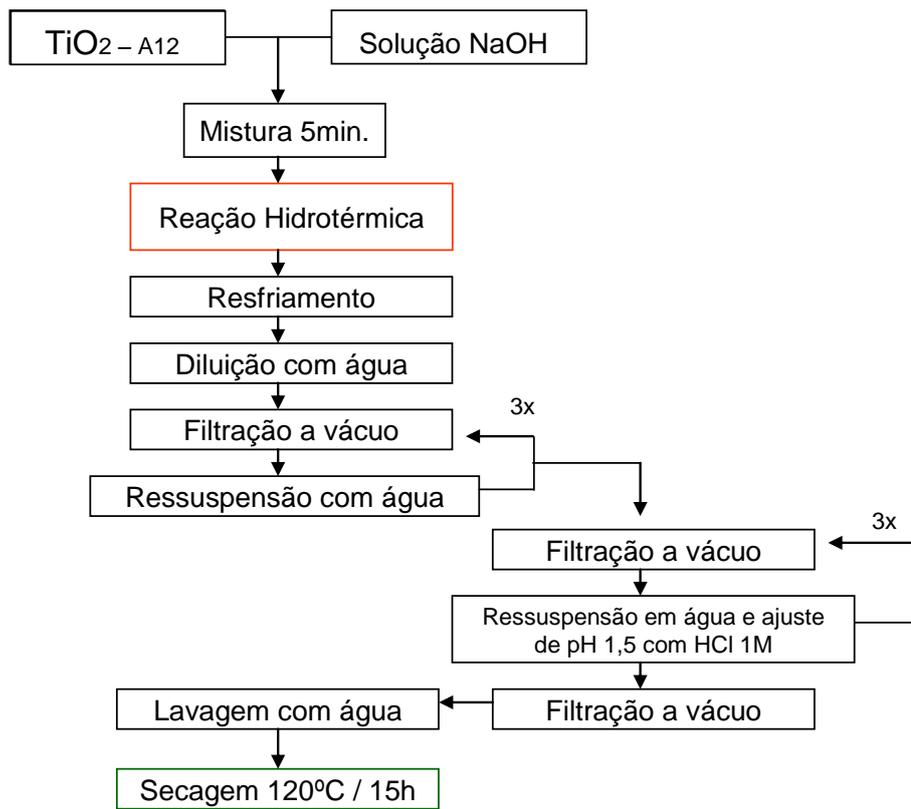


Figura 16 – Esquema de preparo do trititanato nanotubular protonizado (TTNT)

Tabela 3 – Condições reacionais e de pH na lavagem ácida

Parâmetros	Utilizado
Razão molar NaOH / TiO ₂	10
Razão molar H ₂ O / TiO ₂	50
Teor de sólidos (%)	3,3
Temperatura (°C)	140
Tempo de residência (h)	48
pH ajustado na lavagem ácida	1,5



Figura 17 - Sistema de multi-reatores da Parr usado nos experimentos

Os parâmetros reacionais para preparo do trititanato nanotubular protonizado foram adaptados de Morgado et al., [72]. O produto reacional após a síntese hidrotérmica foi diluído em água antes da primeira filtração devido sua alta viscosidade.

Para poder utilizar os TTNTs nas duas rotas de pós-tratamento descritas no item 4.2 (Figura 15), como também no intuito de atender a todos os métodos de caracterização empregados descritos no item 4.3, fez-se necessário realizar quatro bateladas de síntese no sistema múltiplo de reatores. Para uniformizar o material final a ser utilizado nas caracterizações e também nos pós-tratamentos, o conteúdo destas sínteses foi misturado e em seguida lavado com água e ácido, gerando deste modo somente uma amostra denominada de A1-TTNT.

Após filtração a vácuo do produto diluído, a torta de filtro foi ressuspensa com água deionizada numa proporção em peso aproximada de $50\text{H}_2\text{O}:1\text{TiO}_2$ e filtrada à vácuo. Este procedimento foi realizado 3 vezes, ao final obtendo-se uma torta de filtro supostamente isenta de NaOH não reagido (pH do filtrado ~ 7). Em seguida a torta foi submetida a uma etapa adicional de lavagem ácida onde ocorre a maior parte da troca iônica de sódio por hidrogênio. Nesta etapa a torta de filtro foi ressuspensa na mesma proporção de água da etapa anterior e a suspensão obtida (pH ~ 9) teve seu pH ajustado para 1,5 com HCl 1M; a suspensão foi agitada por 10 min e filtrada a vácuo formando-se nova torta que sofreu outra ressuspensão, repetindo-se tal processo mais duas vezes. Finalmente, submete-se a torta a uma última lavagem com água para remoção do excesso de cloreto, seguindo-se a secagem em estufa.

O teor de sódio final da amostra A1-TTNT (Tabela 4) seguiu a dependência com o valor de pH ajustado na lavagem ácida, conforme relatado na literatura [72, 110] e ilustrado na Figura 18.

Tabela 4 – Teor de sódio (%Na) do TTNT lavado

A1-TTNT	%Na
após lavagem com água	9,93
após lavagem ácida	0,08

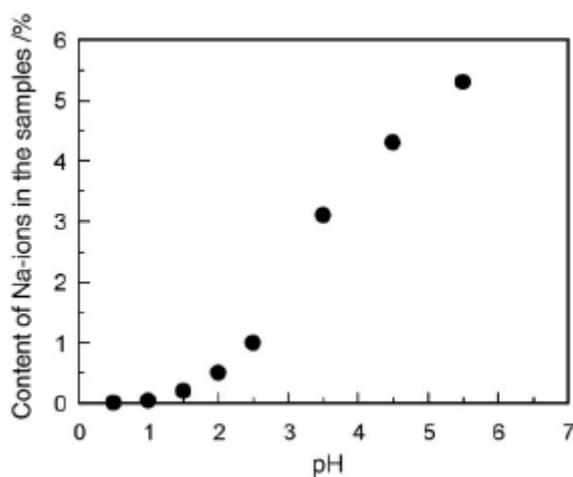


Figura 18 – Relação entre o pH da lavagem ácida e o % de sódio do TTNT [110]

4.2.2.

Pós-tratamento térmico dos TTNTs - calcinação

A amostra A1-TTNT foi submetida a calcinações de 2 horas realizadas ao ar (condição estática) com rampa de 10°C/min até temperaturas que variaram de 250 a 550°C, em forno mufla da marca Carbolite modelo CWF 1200.

A denominação das amostras após o tratamento térmico pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5– Denominação de amostras após pós-tratamento térmico (calcinação)

Amostras	Temperatura de calcinação (°C)
A2	250
A3	350
A4	450
A5	550

4.2.3.

Pós-tratamento ácido dos TTNTs

A etapa de tratamento ácido da amostra A1-TTNT seguiu o esquema exibido na Figura 19, utilizando o sistema de multi-reatores modelo L-5000 da PARR reactors (Figura 17).

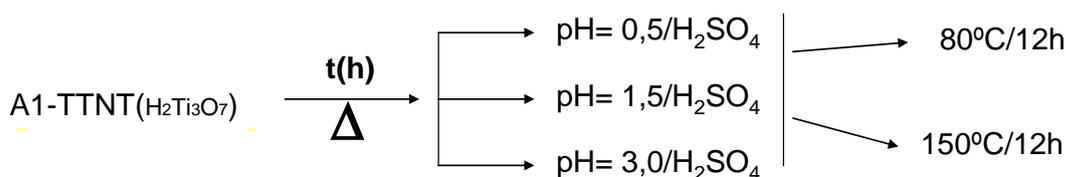


Figura 19 – Esquema simplificado dos pós-tratamentos em meio ácido dos TTNT

Após a conclusão destas experiências decidiu-se sintetizar três amostras adicionais por esta rota mudando alguns parâmetros, o que pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Planejamento experimental- pós-tratamento ácido

Amostras	Valor de pH ajustado com H_2SO_4 1M	Temperatura (°C)	Tempo (h)
A6	0,5	80	12
A7	1,5	80	12
A8	3,0	80	12
A9	0,5	150	12
A10	1,5	150	12
A11	3,0	150	12
A14	0,5	80	72
A15	0,5	25	336 (14dias)
A16	0,5	25	672 (28dias)

Os parâmetros reacionais utilizados no planejamento para tratamento ácido do trititanato protônico (A1-TTNT) foram definidos a partir das informações disponíveis nos trabalhos de Sun e Li [103], Bavykin et al. [104], Zhu et al. [105, 106], Marinkovic et al. [108] e Church et al. [109].

A parte experimental consistiu em pesar 2,0 gramas da amostra A1-TTNT, em seguida o pó foi ressuspense com água deionizada e o pH ajustado com H_2SO_4 1M conforme o experimento no próprio reator, que foi então selado e aquecido a uma taxa média de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura requerida.

O fluxograma geral do tratamento ácido está esquematizado na Figura 20 e as condições reacionais típicas estudadas estão resumidas na Tabela 6.

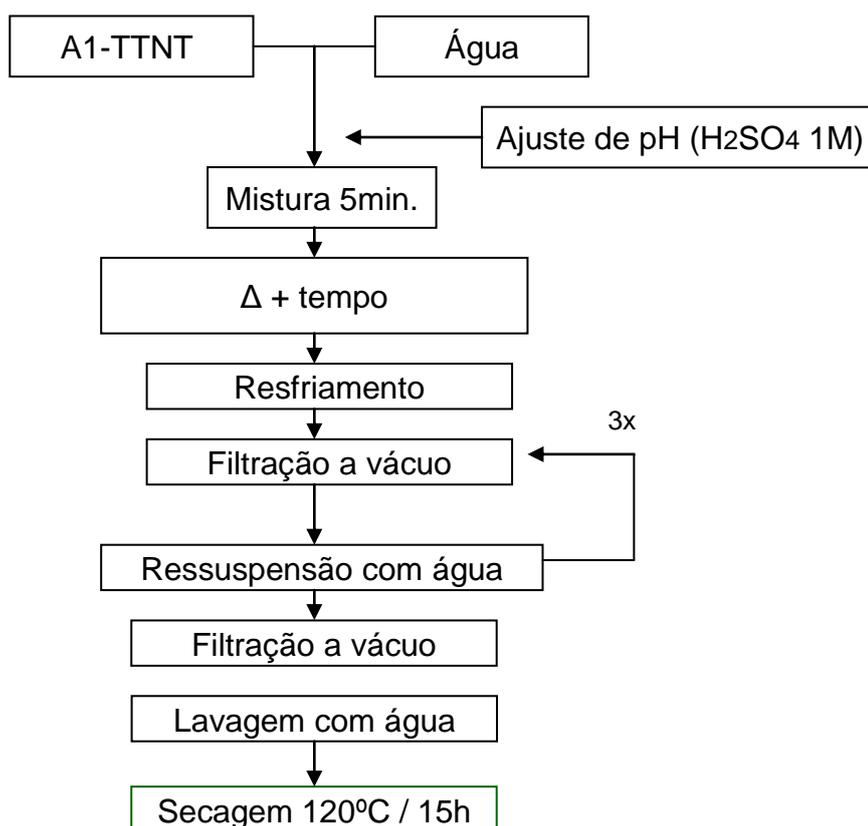


Figura 20 – Fluxograma geral do tratamento ácido

Após filtração a vácuo do produto, a torta de filtro foi ressuspensa com água deionizada numa proporção em peso aproximada de $50\text{H}_2\text{O}:1\text{TiO}_2$ e filtrada a vácuo. Este procedimento foi realizado três vezes, e ao final da última filtração fez-se uma lavagem extra da torta com mais água deionizada na proporção em peso aproximada de $300\text{H}_2\text{O}:1\text{TiO}_2$ obtendo-se uma torta de filtro supostamente isenta de H_2SO_4 não reagido (pH do filtrado ~ 7). As tortas foram secas em estufa a 120°C e depois caracterizadas em forma de pó seco.

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Determinação do teor de sódio

Para determinação do percentual de sódio foi utilizada a técnica de fotometria de chama. A análise foi efetuada a partir da amostra seca e, portanto tendo a massa desta como a base para percentual em peso. As amostras em pó foram primeiramente dissolvidas em H_2SO_4 concentrado, diluídas para a faixa apropriada de calibração e então analisadas num espectrômetro Micronal B462.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da análise de difração de raios-X pelo método do pó. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40kV e 35mA, varrendo 2θ na faixa de 2 a 80° numa taxa de $0,24^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 5s.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas usando o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD). Para alguns difratogramas, análises de tamanho médio de cristalito foram efetuadas utilizando-se o programa Topas-Academic.

4.3.3. Análises térmicas (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TGA-51H, utilizando 10-15 mg de amostra, varrendo a faixa de 30 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de 50 mL/min de ar seco.

4.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons da área selecionada

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em equipamento JEOL 2010 operando a 200 kV e munida de câmera Gatan CCD. As amostras foram preparadas através da dispersão do respectivo pó em álcool isopropílico com auxílio de ultrassom. Os padrões da difração de elétrons da área selecionada foram adquiridos no mesmo equipamento.

4.3.5. Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de N₂ a -196°C em um instrumento TriStar 3000 V6.03 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas a 120°C sob vácuo até a pressão de 50mTorr. A área específica foi calculada utilizando-se a clássica equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) na faixa de P/P₀ de 0,06-0,21.

4.3.6. Espectroscopia de refletância difusa na região de UV-Visível (DRS)

Os espectros de refletância difusa na região de UV-Vis (200-800nm) foram adquiridos a temperatura ambiente em espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 900,

utilizando-se uma alfa-alumina como padrão de refletância. As amostras em pó foram pré-tratadas a 120°C/12h e deixadas esfriar em dessecador. Nos espectros de DRS, o coeficiente de absorção foi expresso pela função F(R) de Kubelka-Munk e a energia da banda proibida ótica ou aparente estimada com base nas seguintes considerações teóricas [111].

O coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ de um filme fino pode ser calculado pela seguinte equação, onde t é a espessura da amostra e A é a absorbância:

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \cdot (A / t) \quad (\text{Eq. 15})$$

O coeficiente de absorção próximo da borda da banda de absorção é uma função da frequência conforme a equação 16:

$$\alpha h\nu = K \cdot (h\nu - E_{bg})^r \quad (\text{Eq. 16})$$

onde K é a constante de absorção que depende das propriedades do material e $h\nu$ é a energia do fóton da radiação incidente; o expoente r pode ter valores de 1/2, 3/2, 1, 2 e 3 dependendo da natureza da transição eletrônica e E_{bg} é a energia da banda proibida. No caso de TiO₂, valores de 1/2 e 2 para o coeficiente r têm sido usados representando a transição direta e indireta, respectivamente [112]. Sendo assim, assumindo a transição indireta podemos reescrever a equação 16:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = K' \cdot h\nu - K' \cdot E_{bg} \quad (\text{Eq. 17})$$

Fica evidente que se plotarmos $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$, poderemos calcular E_{bg} por extrapolação da região linear para $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

Para o modo de refletância difusa, a espessura t na equação 15 não é bem definida pois a profundidade de penetração do feixe depende de vários fatores tais como, a densidade de empacotamento, tamanho de partícula e a quantidade de material absorvente na amostra. O coeficiente de absorção (α) está relacionado à refletância R medida através da equação 18:

$$\alpha = F(R) \cdot (s / 2 \cdot V_R) \quad (\text{Eq. 18})$$

onde F(R) é a função de Kubelka–Munk que tem a seguinte forma:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (\text{Eq. 19})$$

s na equação 18 é o coeficiente de espalhamento e V_R é a fração volumétrica das espécies absorventes. Se a dependência do coeficiente s com a frequência for desprezada, então a equação 18 pode ser reescrita como:

$$\alpha = (s / 2.V_R). F(R) = \text{constante}. F(R) \quad (\text{Eq. 20})$$

ou seja, o coeficiente de absorção (α) é proporcional à função de Kubelka–Munk.

Portanto, decorre da equação 16, que se plotarmos $(F(R).hv)^{1/r}$ em função da energia do fóton incidente e extrapolar a porção de linha reta para $(F(R).hv)^{1/r} = 0$ ($r = \frac{1}{2}$ ou 2) poderemos estimar a energia da banda proibida (bandgap) da titânia, conforme acima descrito.

A ilustração gráfica desta extrapolação, assumindo-se uma transição indireta, é apresentada no gráfico da Figura 21 construído a partir de dados espectrais obtidos neste trabalho, mostrando como foram obtidos os valores de Ebg de algumas amostras selecionadas. O erro estimado para o intercepto no eixo-X foi de + 0,01 eV.

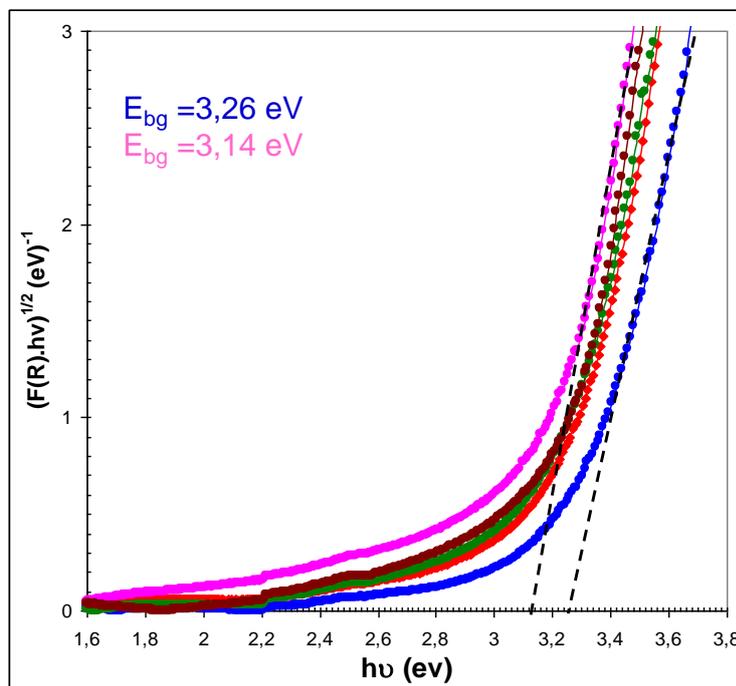


Figura 21 – Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ com as retas traçadas na parte linear da curva para estimativa da energia do bandgap no intercepto do eixo-x ($(F(R).hv)^{1/2} = 0$).

4.3.7.

Espectroscopia de I.V. com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio (FT-MIR) das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier Thermo Fisher, modelo Avatar 360, equipado com fonte de infravermelho, detector de brometo de potássio-sulfato de triglicina deuterada (DTGS-KBr) e divisor de feixe de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} , empregando o ar ambiente como referência. Os espectros foram adquiridos diretamente na amostra pulverizada de uma média de 32 interferogramas entre 4000 e 650 cm^{-1} em acessório de reflexão total atenuada com cristal de diamante de uma reflexão. Foram utilizadas as bibliotecas de espectro da HR Coatings Technologies e Hummel Polymer and Additives.

4.3.8.

Determinação do teor de S

A amostra foi totalmente queimada em um forno de indução a uma temperatura máxima de 1200°C . A detecção do SO_2 gerado pela queima foi realizada por células de infravermelho. O S total foi então calculado por balanço de massa, supondo terem sido totalmente transformados em SO_2 . O equipamento utilizado foi da LECO modelo CS-444.

4.4. Testes Fotocatalíticos

4.4.1. Sistema fotocatalítico

Os testes de avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras preparadas neste estudo foram realizados em uma unidade de testes conectada a um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent GC-MS 5975C) para acompanhamento dos efluentes gasosos (Figura 23).

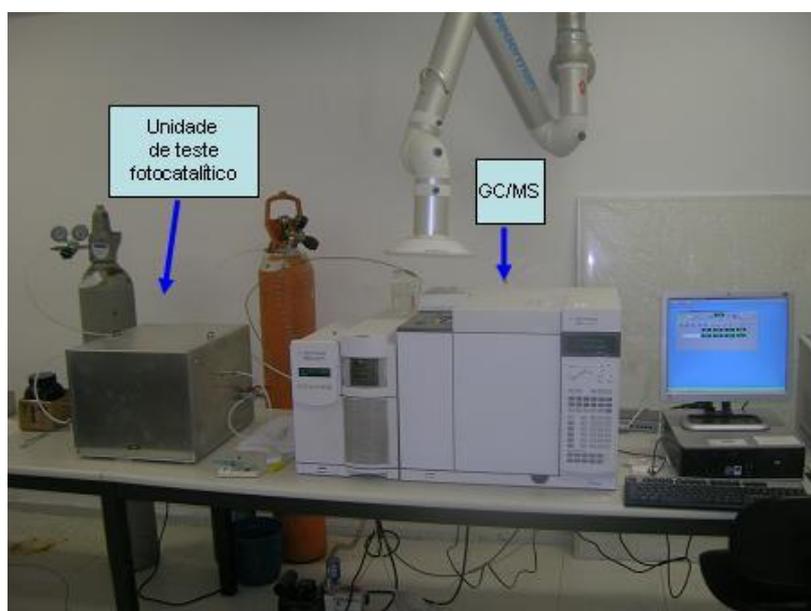


Figura 22 – Sistema de avaliação fotocatalítica, incluindo uma unidade de testes e o equipamento de detecção de gases (GC-MS)

A unidade de teste é composta por uma caixa de aço inox com tampa removível na parte superior, enquanto na parte interna são acomodadas em um suporte três lâmpadas UV de 8W cada, sendo estas separadas uma das outras por 4cm formando um triângulo, no centro do qual acomoda-se o foto-reator que é um tubo cilíndrico de quartzo de 16,5 cm de comprimento, 4 mm de diâmetro interno e 6 mm de diâmetro externo (Figura 23). Durante o experimento fotocatalítico a caixa é tampada para evitar influência da luz externa. O controle de vazão do gás

admitido no fotoreator de quartzo foi feito por um medidor volumétrico sendo a reação fotocatalítica realizada sob pressão atmosférica e temperatura ambiente.

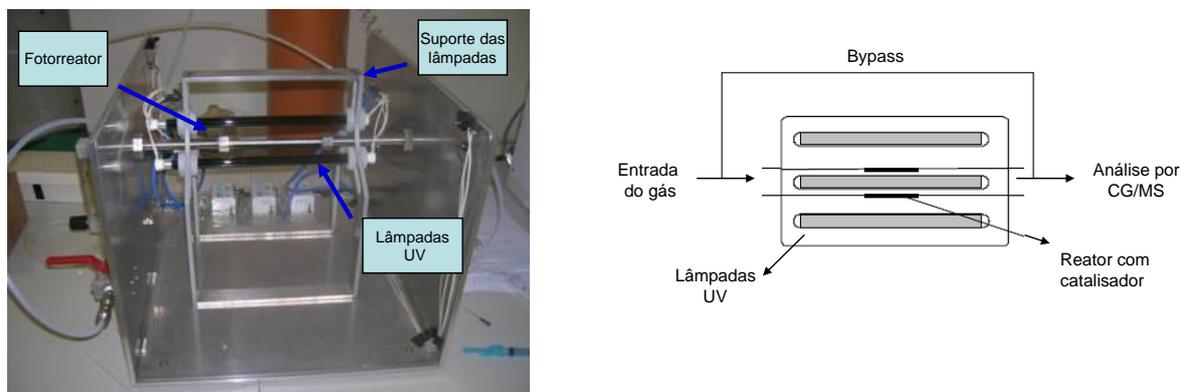


Figura 23 – Foto e esquema simplificado da unidade de teste fotocatalítica aberta

4.4.2. Substrato

Foi utilizado como substrato gasoso na reação de fotodegradação um gás padrão de óxido de nitrogênio, também conhecido como monóxido de nitrogênio de fórmula química NO.

A concentração utilizada foi de 100 ppm de NO diluídos em gás He super puro (99,999%), que é um gás inerte, também utilizado como gás de arraste no cromatógrafo gasoso.

4.4.3. Procedimento do teste fotocatalítico

Para realização dos testes fotocatalíticos, cerca de 100 mg das amostras foram colocadas no fotoreator e este, em seguida, inserido na unidade de testes.

Após fechar a unidade de testes e isolar o fotoreator da luz externa, inicia-se a passagem de uma corrente de gás He sob uma vazão de 15 mL/min, mantida por 10 minutos. Depois desse tempo utilizando uma válvula de duas vias muda-se o gás mantendo a mesma vazão para o gás padrão, contendo 100ppm de NO

balanceado com He. Esse gás passa pelo foto-reator por 30min com as lâmpadas UV ainda desligadas, sendo que após o término desse tempo as lâmpadas UV são ligadas e mantidas acesas por 120 minutos. Ao final desse tempo as lâmpadas UV foram desligadas e retornou-se a passagem da corrente de He puro por 10 minutos. A Figura 24 mostra a representação esquemática de todas as etapas envolvidas nos testes de desempenho fotocatalítico.

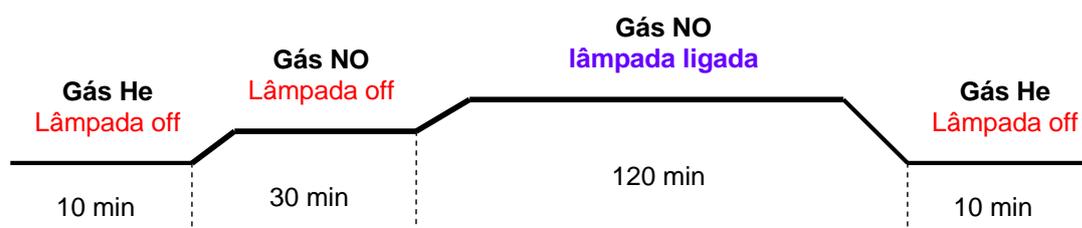


Figura 24 – Representação esquemática das etapas no teste de desempenho fotocatalítico

Os gases saindo da unidade de teste eram detectados após sua passagem pela coluna cromatográfica utilizando um o detector de massas modelo Agilent 5975C. O cromatógrafo a gás utilizado foi o Agilent 7890A, coluna cromatográfica HP-5MS de 30 metros.

As condições empregadas nas análises cromatográficas foram:

- . Temperatura do forno = 30°C (isotérmico);
- . Temperatura do detector = 230°C;
- . Temperatura do injetor = 150°C;
- . Pressão na coluna = 15 psi;
- . Fluxo de gás de arraste (He) = 1,0 mL/min

4.4.4. Cálculo das atividades fotocatalíticas

As atividades fotocatalíticas foram determinadas a partir do abatimento que o gás padrão NO sofreu durante o tempo em que foi submetido a radiação UV na presença dos fotocatalisadores (Figura 24).

Para determinar o percentual de abatimento da molécula de NO, utilizou-se a equação 21:

$$\%FD = \frac{C}{C_0}$$

Onde:

C = concentração final do NO

C₀ = concentração inicial do NO(100ppm)

%FD = percentual de fotodegradação

(Eq. 21)

A passagem do NO pelo detector de massas gera um sinal e a intensidade desse sinal é convertida para concentração de NO. Para determinar a intensidade da concentração inicial de NO (C_0), o gás padrão foi analisado diretamente pelo detector de massas sem passar pelo leito catalítico, para isso utilizou-se um “bypass” (Figura 23)

Durante os 120 minutos de irradiação (lâmpada ligada) foram feitas medidas pontuais da concentração do gás NO na saída do fotorreator; a partir desses pontos foi gerada uma curva de foto-oxidação (Figura 25). Os tempos pré-estabelecidos para as medidas foram repetidos para todos os experimentos e suas curvas podem ser encontradas no Anexo 1.

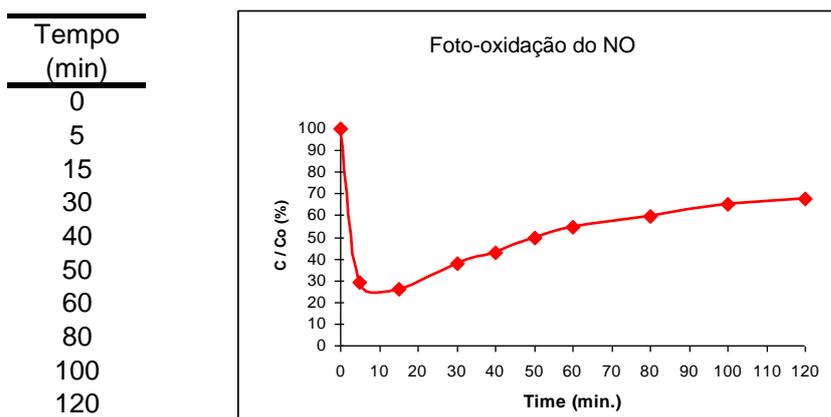


Figura 25 – Curva típica de foto-oxidação do NO

A partir das curvas geradas, calculou-se a atividade global (0-120min) para todas as amostras utilizadas neste estudo. Foi feito o cálculo da área de cada curva (Figura 26) com o auxílio de uma macro (Anexo2).

A atividade fotocatalítica dos materiais que serão discutidos no próximo capítulo foi determinada em relação à atividade da referência P25, que foi calculada segundo a equação 22:

$$Atv = \frac{\text{Área}_{cat}}{\text{Área da P25}}$$

Onde:

Área_{cat} = área calculada para os demais catalisadores

Área da P25 = área calculada a partir da referência P25

Atv = Atividade fotocatalítica (u.a)

(Eq. 22)

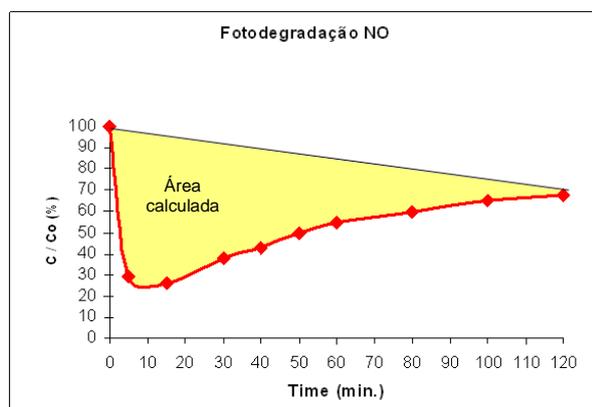


Figura 26 – Esquema representativo da área a ser calculada a partir da curva obtida na fotocatalise

4.4.5. Cálculo do erro experimental da atividade fotocatalítica

Determinou-se o erro experimental para as medidas de atividade fotocatalítica, apresentadas neste estudo. Foi utilizado o software Statistica 6.0 para essa análise, levando em consideração os seguintes argumentos [113]:

A média amostral (\bar{X}) é um bom estimador do valor médio real (μ) de uma variável aleatória para populações com distribuição normal, mas não se espera que \bar{X} seja precisamente igual à média μ , pois sempre existem erros experimentais envolvidos. Desta forma, quando se reporta o valor de uma estimativa pontual é necessário fornecer informações sobre sua precisão.

$$\mu = \bar{X} \pm \text{erro de experimental}$$

O erro experimental da determinação da área da curva do abatimento de NO será tomado como o erro aleatório, considerando-se o erro sistemático (erro de medida do equipamento) desprezível quando comparado ao primeiro. O erro padrão da média amostral ($\Delta\bar{X}$), que corresponde exatamente ao desvio padrão da média ($\sigma_{\bar{X}}$), é a medida usual de precisão empregada. O erro padrão da média amostral é, então, definido como:

$$\sigma_{\bar{X}} = \sigma / \sqrt{N}$$

Onde σ é o desvio padrão da população e N corresponde ao número de observações.

Como σ é desconhecido, deve-se substituí-lo pelo desvio padrão amostral (S) para obtenção do erro padrão estimado de \bar{X} ,

$$\sigma_{\bar{X}} = S / \sqrt{N}$$

A análise dos dados de área foi levantada em 5 experimentos, esse foi conduzido com a amostra A12 (titânia comercial) seguindo os procedimentos do item 4.4.3 e 4.4.4.

Para aplicação com mais exatidão do cálculo do erro, seriam necessários aproximadamente 30 medidas, mas como cada experimento fotocatalítico levava um dia inteiro, decidiu-se utilizar 5 medidas para esse cálculo.

Áreas das corridas do teste fotocatalítico:

0-120min	ÁREA
A	1564
B	1661
C	1610
D	1664
E	1635

Considerando os resultados da tabela acima obteve-se os seguintes resultados de análise estatística descritiva:

	Observações	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	Erro padrão
Área	5	1626.8	1564.0	1664.0	41.37	18.50

Desta forma, a medida de área pode ser descrita mais adequadamente como:

$$\text{Área} = 1627 \pm 20$$

Este mesmo conceito também pode ser aplicado para determinação de um intervalo de confiança para μ . Adotando-se o nível de confiança de 95%, temos o intervalo de confiança (IC) descrito abaixo, que foi construído para $z = 1,96$. (para grandes populações).

$$\text{IC} \{ 1626,8 + 1,96*(18.5) \leq \text{Área} \leq 1626,8 + 1,96*(18.5) \}$$

Considerando-se 95% de confiança para os dados, pode-se dizer que os experimentos realizados durante todo o trabalho estão dentro do erro experimental da análise se os valores de área obtidos estiverem no intervalo $1591 < x < 1663$, o que representa $1,96*$ erro experimental da análise. Esse intervalo está representado abaixo pelo diagrama de Box e Whisker:

