

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização das titânias comerciais de referência e dos nanomateriais sintetizados neste estudo, como também de suas atividades fotocatalíticas para o abatimento de NO. Algumas técnicas de caracterização foram aplicadas em amostras selecionadas para caracterização complementar e/ou para responder questionamentos específicos.

5.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras são apresentados nas Figuras 27 a 31. Na Tabela 7 encontram-se resumidos os dados relativos à identificação das fases cristalinas e ao tamanho médio de cristalito (TMC) de anatásio nas amostras que acusaram a presença inequívoca desta fase cristalina.

A Figura 27 apresenta os difratogramas das titânias comerciais. Na amostra A12 a única fase presente é o anatásio que tem sua linha de difração principal em ($2\theta = 25,3^\circ$). Já a amostra comercial A13 também apresenta a fase cristalina rutilo que tem seus picos característicos marcados no DRX. Outra diferença é o TMC do anatásio, bem menor (na faixa nanométrica) no caso da A13.

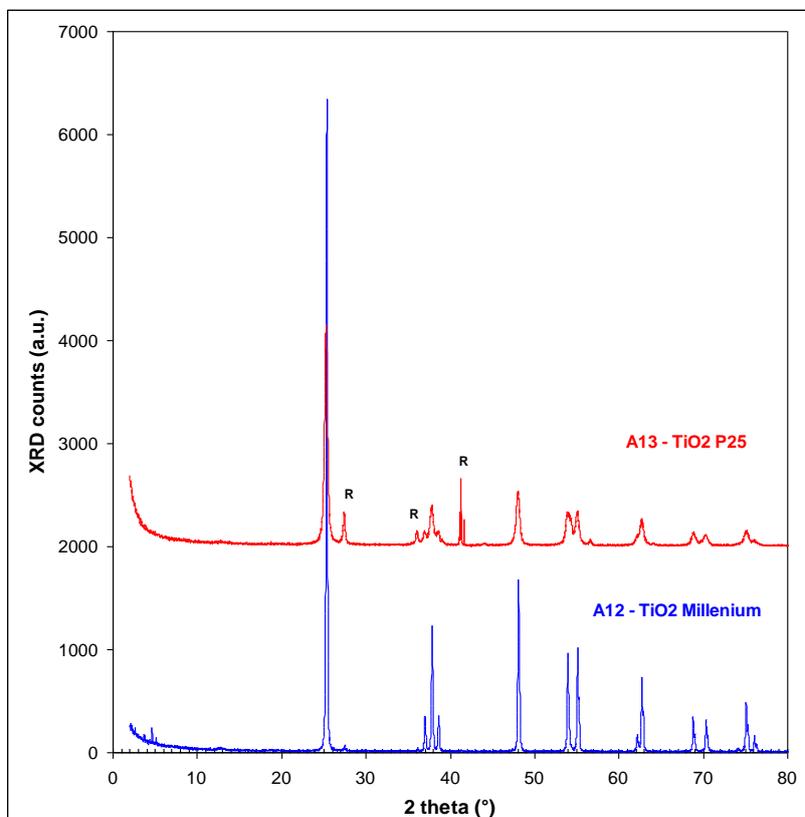


Figura 27 - Difratomogramas das titânias comerciais

Na Figura 28 observam-se os difratogramas do trititanato protônico (A1), que segundo a literatura [72] tem como característica principal uma linha de difração em ($2\theta = 10^\circ$), e das amostras pós-tratadas por calcinação (A2-A5).

Conforme apresentado na Tabela 7 e de acordo com o que a literatura descreve [87, 114], durante a evolução térmica ocorre uma série de transformações de fases do trititanato protônico (A1). A amostra que foi submetida a mais alta temperatura de calcinação (A5) apresenta como única fase cristalina presente o anatásio.

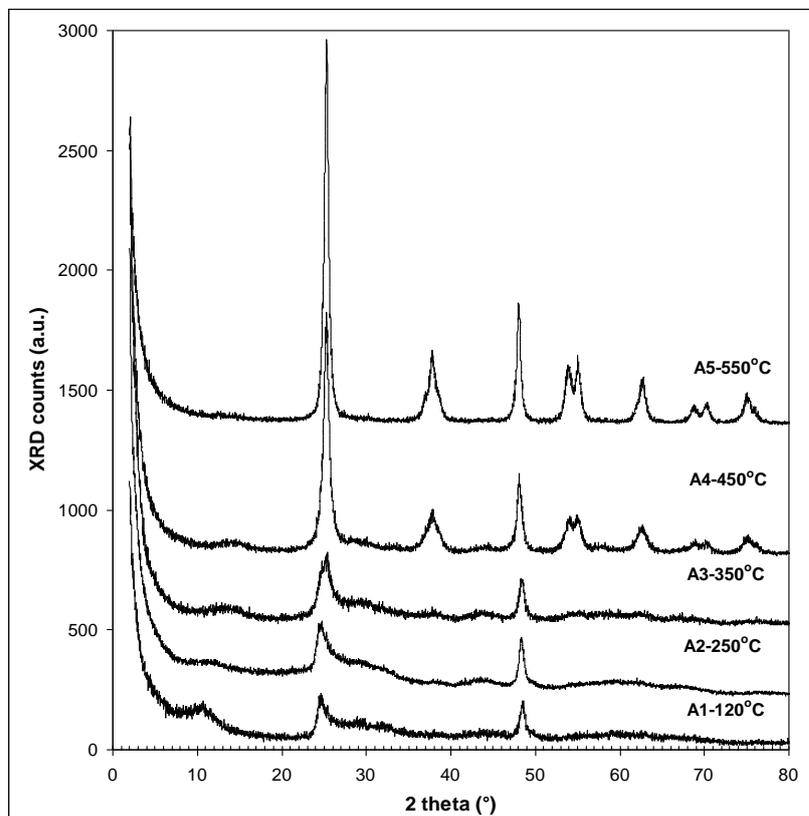


Figura 28 - Difratomogramas da amostra precursora de H-TTNT e de suas derivadas de tratamento térmico

A Figura 29 apresenta os difratogramas das amostras que foram pós-tratadas em meio ácido a 150 °C /12h. A severidade hidrotérmica empregada na obtenção destas três amostras, independentemente do pH em meio ácido (0,5; 1,5 e 3,0), não resultou em formação de diferentes fases cristalográficas de TiO₂, já que as mesmas apresentaram o anatásio como única fase cristalina e tamanhos de cristalito muito próximos (Tabela 7).

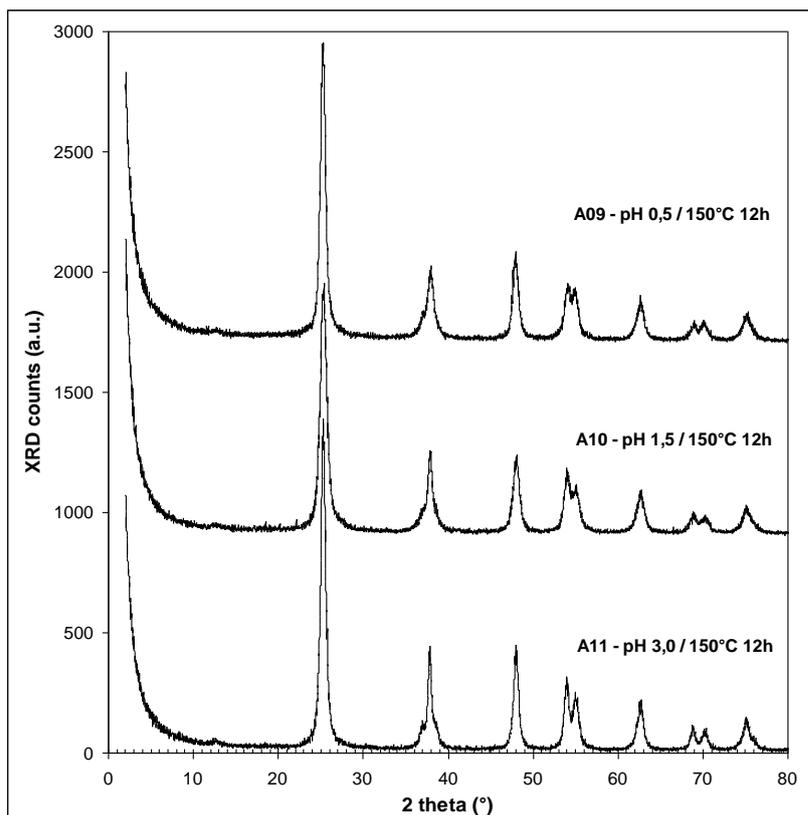


Figura 29 - Difractogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 150°C

A Figura 30 apresenta os difratogramas das amostras que foram pós-tratadas também em meio ácido, mas com menor temperatura (80 °C). A amostra A8 não sofreu mudança de fase, permanecendo com a nanoestrutura de um titanato lamelar. Por outro lado, a amostra A7 foi transformada parcialmente, apresentando uma mistura de anatásio e TTNT enquanto as amostras A6 e A14 foram completamente transformadas em anatásio, mas com cristalitos bem menores do que os das amostras tratadas a 150 °C.

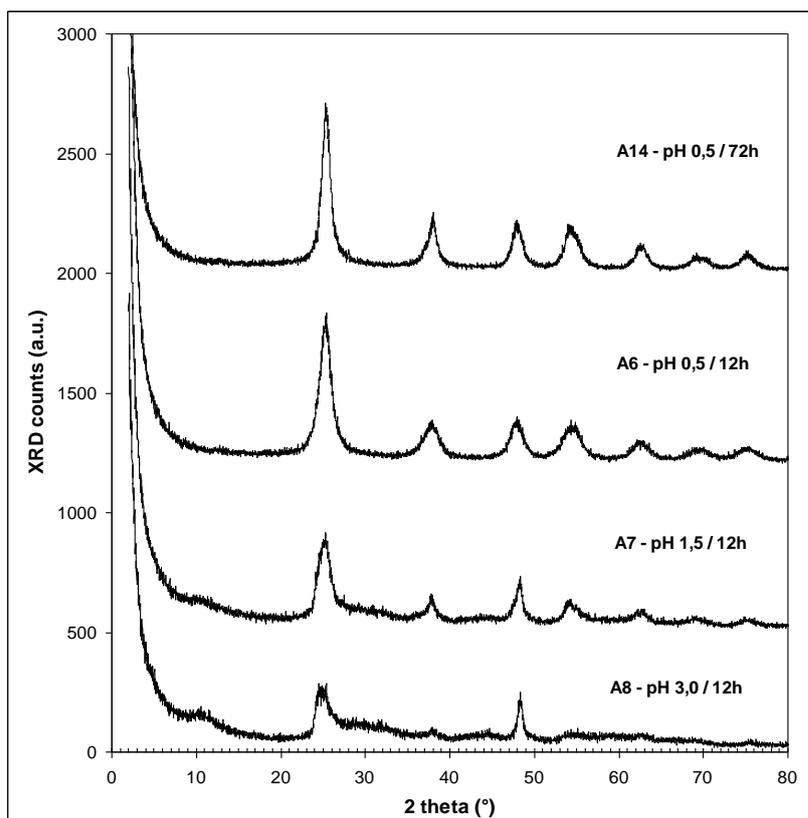


Figura 30 - Difratomogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 80°C

Os difratogramas apresentados na Figura 30 são de dois experimentos adicionais, em que o objetivo era obter nanomateriais que tivessem uma mistura das fases cristalinas anatásio e rutilo, no intuito de simular a mistura de fases encontrada na amostra comercial P-25 da Degussa. Com base em experimentos reportados na literatura [108, 109], utilizou-se como parâmetro de severidade pH 0,5 / 25°C e dois tempos reacionais (14 e 28 dias).

A amostra A15 não sofreu nenhuma transformação de fase, já na amostra A16, tratada por mais tempo, logrou-se êxito na obtenção da mistura de fases anatásio/rutilo, porém contando ainda com algum trititanato protônico não convertido (Tabela 7).

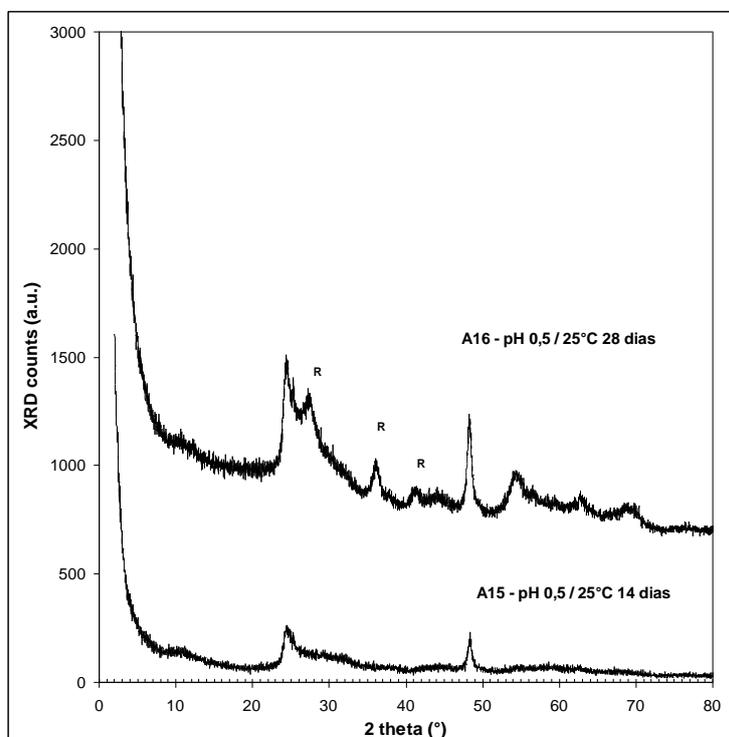


Figura 31 - Difratomogramas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a temperatura ambiente (25°C)

O alto TMC (Tabela 7) da amostra A12 (220 nm) em comparação com as amostras sintetizadas neste estudo, como por exemplo, a A5 (TMC: 19,6 nm), permite confirmar a transformação do precursor em materiais de dimensões nanométricas.

Tabela 7 - Fases cristalinas e tamanho médio de cristalito de anatásio

Amostras	Condição	DRX	
		Fase cristalina	TMC(nm) *anatásio
A1	precursor seco	$H_2Ti_3O_7$	
A2	calcinação 250°C	$H_2Ti_6O_{13}$	
A3	calcinação 350°C	$H_2Ti_{12}O_{25}$	
A4	calcinação 450°C	Anatásio + $TiO_2(B)$	13,3
A5	calcinação 550°C	Anatásio	19,6
A6	H_2SO_4 pH 0,5_80°C/12h	Anatásio	6,2
A7	H_2SO_4 pH 1,5_80°C/12h	Anatásio+TTNT	
A8	H_2SO_4 pH 3,0_80°C/12h	TTNT	
A9	H_2SO_4 pH 0,5_150°C/12h	Anatásio	16,6
A10	H_2SO_4 pH 1,5_150°C/12h	Anatásio	13,2
A11	H_2SO_4 pH 3,0_150°C/12h	Anatásio	17,7
A12	TiO_2 Tiona Millenium	Anatásio	220
A13	TiO_2 P-25 Degussa	Anatásio+Rutilo	36
A14	H_2SO_4 pH 0,5_80°C/72h	Anatásio	8,3
A15	H_2SO_4 pH 0,5_25°C/14d	TTNT	
A16	H_2SO_4 pH 0,5_25°C/28d	Rutilo+TTNT+ Anatásio	

5.2. Área específica

Os valores de área específica medida pelo método de Brunauer, Emmet and Teller (BET) estão listadas na Tabela 8.

A alta área específica da amostra A1 em comparação com o TiO_2 precursor (A12) indica a formação de nanoestruturas, mais especificamente, nanotubos de trititanatos protônicos conforme relatado na literatura [71, 72, 73].

As amostras pós-tratadas termicamente por calcinação (especialmente a A4 e a A5) apresentaram uma queda em suas áreas superficiais com o aumento da temperatura, um efeito conhecido, que ocorre por meio do processo de coalescimento devido à tendência do sistema de minimizar sua energia através da redução da energia de superfície. Outra característica do processo de calcinação realizado em cima dos trititanatos protônicos é que uma série de transformações de fases e morfológicas ocorre concomitantemente [87, 114].

Para exemplificar o efeito da severidade do pós-tratamento ácido (temperatura e pH) sobre a área específica foi feita uma comparação entre as amostras que tiveram transformação total para a fase anatásio. As amostras tratadas a 80°C (A6 e A14) apresentaram uma área entre $200\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$, enquanto as amostras tratadas a 150°C (A9-A11) tiveram suas áreas entre $100\text{-}160\text{m}^2/\text{g}$.

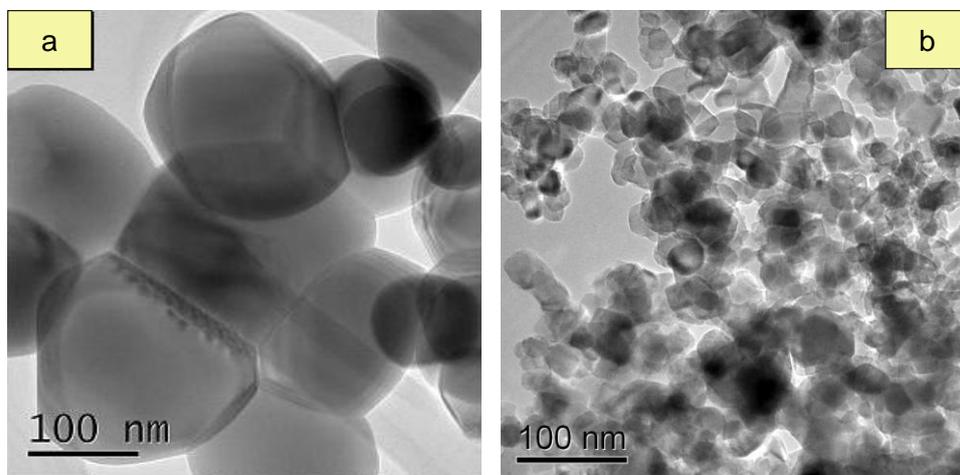
O TMC das amostras A6 e A14 ($<10\text{nm}$) também justificam a maior área em relação às amostras A9-A11 que tem o tamanho médio de cristal em torno de $\sim 15\text{nm}$ (Tabela 7).

Tabela 8 - Área específica das amostras

Amostras	Condição	Área BET (m ² /g)
A1	precursor seco	300
A2	calcinação 250°C	299
A3	calcinação 350°C	272
A4	calcinação 450°C	182
A5	calcinação 550°C	110
A6	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/12h	301
A7	H ₂ SO ₄ pH 1,5_80°C/12h	276
A8	H ₂ SO ₄ pH 3,0_80°C/12h	285
A9	H ₂ SO ₄ pH 0,5_150°C/12h	160
A10	H ₂ SO ₄ pH 1,5_150°C/12h	148
A11	H ₂ SO ₄ pH 3,0_150°C/12h	108
A12	TiO ₂ Tiona Millenium	7
A13	TiO ₂ P-25 Degussa	50
A14	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/72h	212
A15	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/14d	253
A16	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/28d	245

5.3.**Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As micrografias das titânias comerciais são mostradas na Figura 32 (a,b). Ambas exibem morfologia granular, mas apenas a titânia P-25 apresenta dimensões nanométricas, corroborando os dados de DRX (TMC).

**Figura 32 - Imagens de MET das titânias comerciais; (a) A12 e (b) A13**

A Figura 33 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TTNT protonizada, confirmando sua natureza predominantemente nanotubular. É notável a completa transformação morfológica após a síntese hidrotérmica alcalina a partir da titânia de partida A12 (Figura 32). As dimensões do material nanoestruturado obtido são compatíveis com aquelas relatadas na literatura [72, 115], onde os nanotubos apresentam de 7-10 nm de diâmetro externo, 3-5 nm de diâmetro interno e algumas centenas de nanômetros de comprimento.

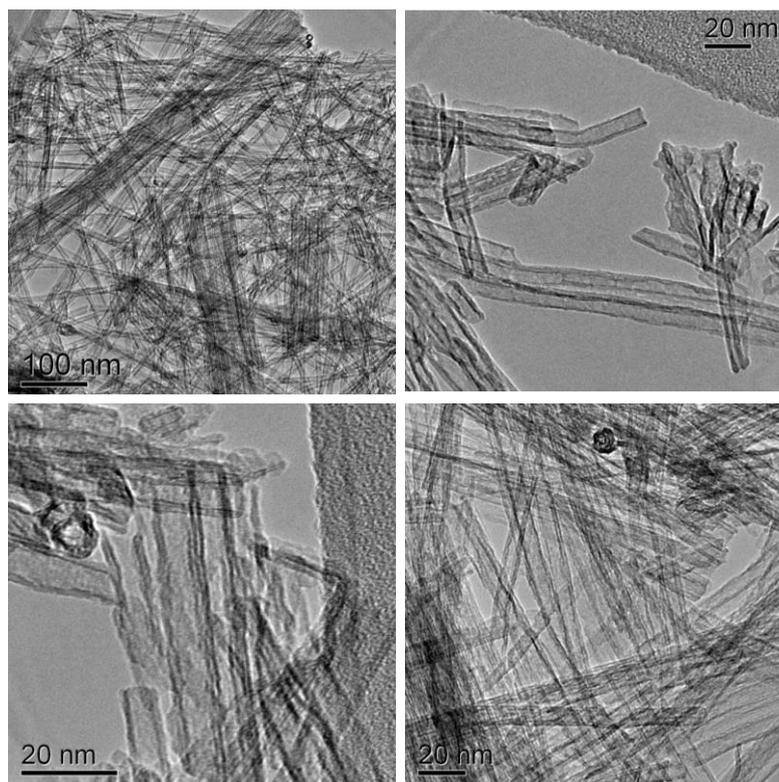


Figura 33 - Imagens de MET da amostra A1, ilustrando a formação de nanotubos de titanatos.

Micrografias de MET da amostra de anatásio (A5) obtida a partir do tratamento térmico do H-TTNT a 550°C são apresentadas na Figura 34. Comparando-se tais imagens com as de seu precursor (Figura 33) é possível verificar a perda da estrutura nanotubular, porém as dimensões nanométricas são preservadas na forma de nanobastões. A morfologia das amostras pós-tratadas nas temperaturas entre 250°C e 450°C foi estudada previamente e os resultados deste estudo podem ser encontrados na referência [87].

As micrografias corroboram as dimensões nanométricas do TMC obtidas por DRX para o anatásio da A5.

A obtenção de anatásios nanométricos a partir do tratamento térmico de titanatos nanoestruturados foi previamente reportado na literatura [86, 87].

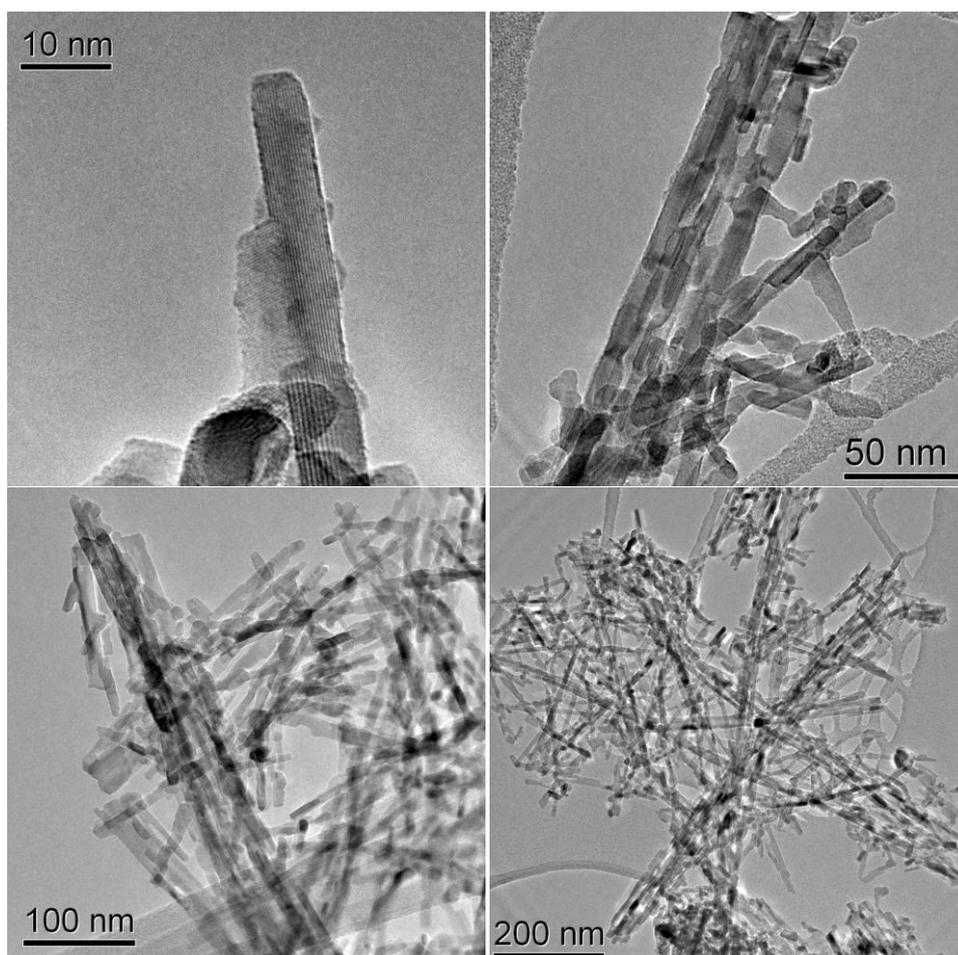


Figura 34 - Imagens de MET da amostra A5 (calcinação de TTNT a 550°C)

Imagens de MET representativas das amostras selecionadas obtidas pelo pós-tratamento em meio ácido são apresentadas na Figura 35.

Nas micrografias selecionadas pode-se observar claramente que as amostras A7 e A8 mantêm parcialmente uma estrutura nanotubular, o que já havia sido indicado pelo DRX (Tabela 7), onde se verificou a presença de trititanato não convertido.

As micrografias das amostras A6 e A14 que foram submetidas a tratamentos mais brandos (80°C) se comparadas as amostras A9 e A11 com tratamentos mais severos (150°C) apresentaram cristaltos bem menores. Esses menores tamanhos de cristaltos foram confirmados por DRX (Tabela 7) e também suporta a constatação de maiores áreas superficiais (Tabela 8).

A amostra A16 que por DRX apresentou uma mistura de fases (anatásio + rutilo) além de uma quantidade de trititanato não reagido também apresentou partículas nanométricas, correlacionando bem com sua área superficial (Tabela 8)

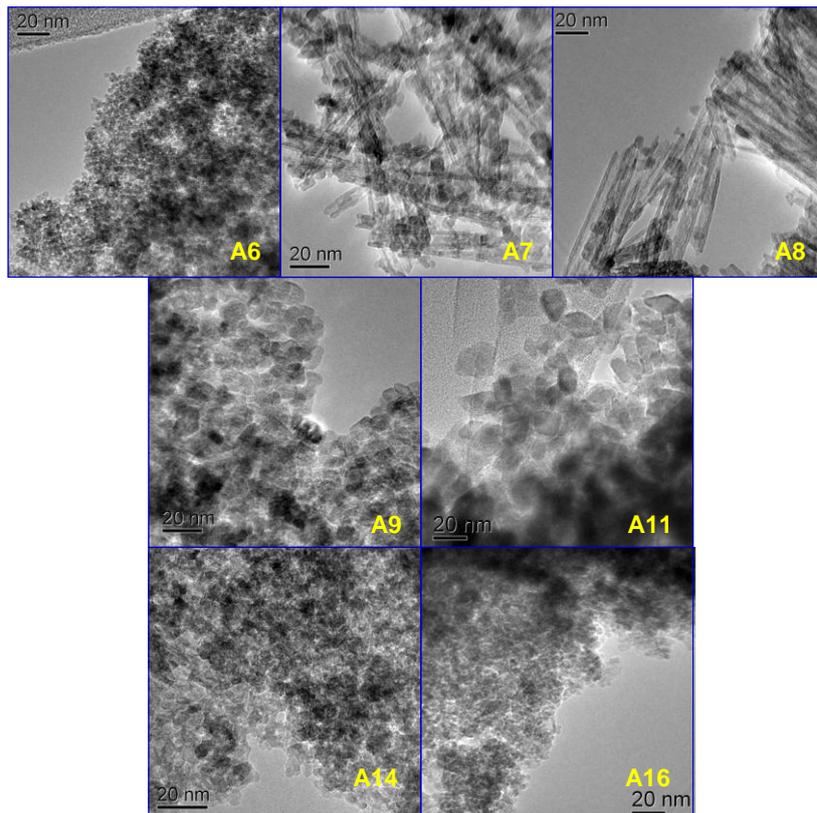


Figura 35 - Imagens de MET das amostras pós-tratadas em meio de H_2SO_4

5.4. Análises térmicas e elementar (enxofre)

As curvas de perda de massa obtidas na análise de TG são apresentadas da Figura 36 até Figura 38.

Em função do perfil dos termogramas, três faixas de temperatura foram selecionadas e suas perdas de massa determinadas conforme os dados mostrados na Tabela 9.

A primeira faixa de 30-150°C refere-se à água adsorvida fisicamente, a segunda faixa de 150-550°C refere-se às hidroxilas estruturais. [87, 114, 115]. A terceira faixa acima de 550°C somente apresentou perda de massa apreciável em algumas amostras submetidas ao tratamento em meio ácido.

As curvas de perda de massa das amostras comerciais (Figura 36) têm baixa perda de massa nas regiões de 30-150°C, o que está de acordo com suas áreas superficiais, já que baixas áreas superficiais tendem a ter menores quantidades de água adsorvida.

As amostras que sofreram tratamento térmico (calcinação) apresentam curvas de perda de massa (Figura 36) de acordo com o que é visto na literatura [87, 114, 115]. A perda de massa na região de 30-150°C é inversamente proporcional ao aumento de temperatura de tratamento. A perda de massa na região de 150-550°C também tende a ser menor com a evolução da temperatura de tratamento, porque juntamente com o aumento de temperatura de calcinação ocorre uma redução da área superficial e de possíveis hidroxilas quimicamente adsorvidas (Tabela 8).

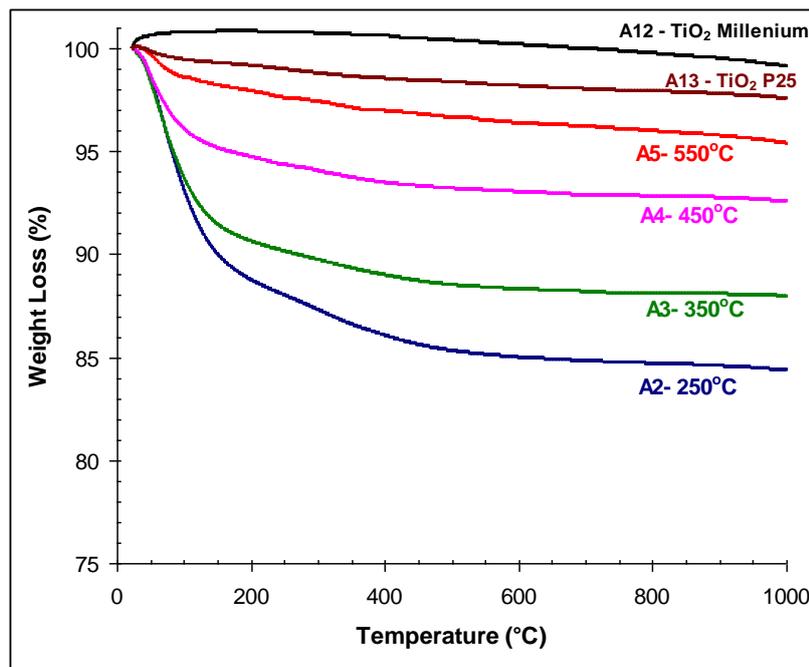


Figura 36 - Curvas termogravimétricas das titânias comerciais e das amostras derivadas de tratamento térmico (A2 a A5)

Como o tratamento ácido aplicado às amostras indicadas nas Figura 37 e Figura 38 foi realizado com H_2SO_4 , determinou-se através de análise elementar o conteúdo de enxofre de algumas amostras pré-selecionadas.

Na última coluna da Tabela 9 encontram-se os resultados da análise de LECO após determinar-se o percentual em massa de enxofre nas amostras e convertê-la a % SO_4 . A Figura 39 apresenta uma correlação linear ($R^2=0,9793$) entre o conteúdo de SO_4 nas amostras e a perda de massa corrigida na região de 550-1000°C, o que permite afirmar que toda perda de massa nessa região descontando aquela (~ 0,7%) que também é observada nas amostras não tratadas com H_2SO_4 , é derivada da decomposição do sulfato presente em SO_2 [116, 117].

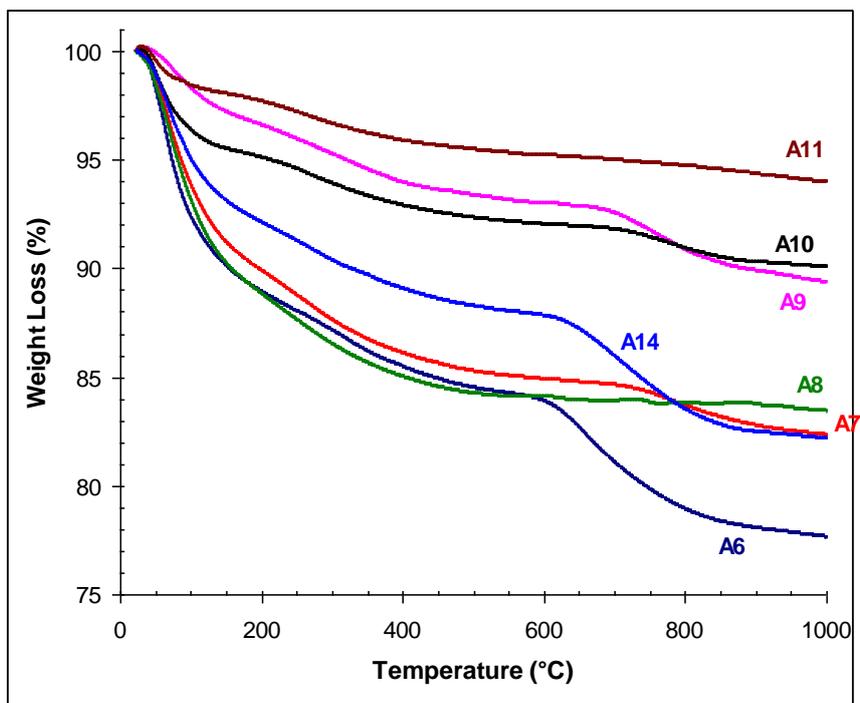


Figura 37 - Curvas termogravimétricas das amostras derivadas do tratamento hidrotérmico em meio ácido de H-TTNT a 80°C (parte inferior) e 150°C (parte superior – A9 a A11).

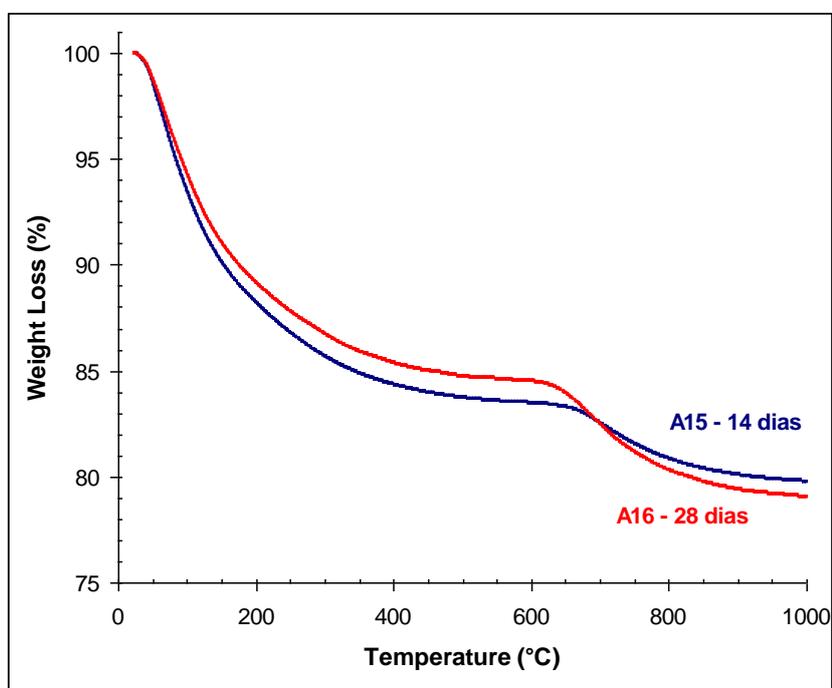


Figura 38 - Curvas termogravimétricas das amostras derivadas do tratamento em meio ácido (pH 0,5) a temperatura ambiente.

As curvas de perda de massa apresentadas na Figura 37 e na Figura 38 para as amostras pós-tratadas em meio ácido, tem como característica uma perda maior de massa nas faixas de 30-150°C e de 150-550°C nas amostras pós-tratadas a 80°C e 25°C (Tabela 9). A explicação pode estar relacionada às maiores áreas superficiais (~260 m²/g) que possibilitam uma maior adsorção de água (Tabela 9).

As perdas na faixa de 550-1000°C das amostras pós-tratadas em meio ácido estão associadas à presença de sulfato, de acordo com o que é encontrado na literatura [116, 117]. A Figura 40 apresenta uma boa correlação entre a quantidade de %SO₄ nas amostras e a quantidade de H₂SO₄ empregado nos pós-tratamentos, independente da temperatura e do tempo de cada tratamento.

Tabela 9 - Resultados da análise termogravimétrica e de teor de sulfato

Amostra	Condição	TGA (% perda de massa)					% SO ₄ (LECO)
		Total (30-1000°C)	30-150°C	150-550°C	550-1000°C	550-1000°C (corrigido) *	
A2	calcinação 250°C	15,6	10,0	4,9	0,7		
A3	calcinação 350°C	12,0	8,5	3,0	0,4		
A4	calcinação 450°C	7,4	4,8	2,0	0,6		
A5	calcinação 550°C	4,6	1,8	1,7	1,1		0,3
A6	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/12h	22,3	9,9	5,9	6,6	5,8	5,6
A7	H ₂ SO ₄ pH 1,5_80°C/12h	17,6	8,8	6,1	2,7	1,9	1,7
A8	H ₂ SO ₄ pH 3,0_80°C/12h	16,6	9,7	6,1	0,7	0,0	0,1
A9	H ₂ SO ₄ pH 0,5_150°C/12h	10,6	2,8	4,1	3,7	3,0	2,0
A10	H ₂ SO ₄ pH 1,5_150°C/12h	9,9	4,5	3,3	2,1	1,3	1,8
A11	H ₂ SO ₄ pH 3,0_150°C/12h	6,0	1,9	2,7	1,3	0,6	0,3
A12	TiO ₂ Tiona Millenium	0,9	-0,8	0,5	1,2		0,2
A13	TiO ₂ P-25 Degussa	2,4	0,7	1,0	0,7		0,2
A14	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/72h	17,8	6,9	5,1	5,9	5,1	
A15	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/14d	20,2	9,9	6,6	3,8	3,0	
A16	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/28d	21,1	8,9	6,6	5,6	4,8	

* % corrigido subtraindo-se a perda média nas amostras que não contém enxofre, como estimativa da perda de massa que ocorra nesta faixa de temperatura não devida à liberação de SO₂.

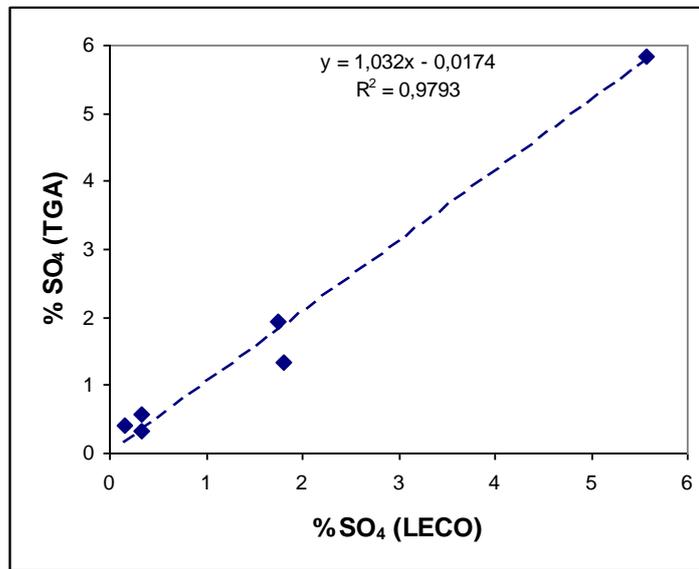


Figura 39 – Correlação entre SO_4 medido por LECO e determinado por TGA

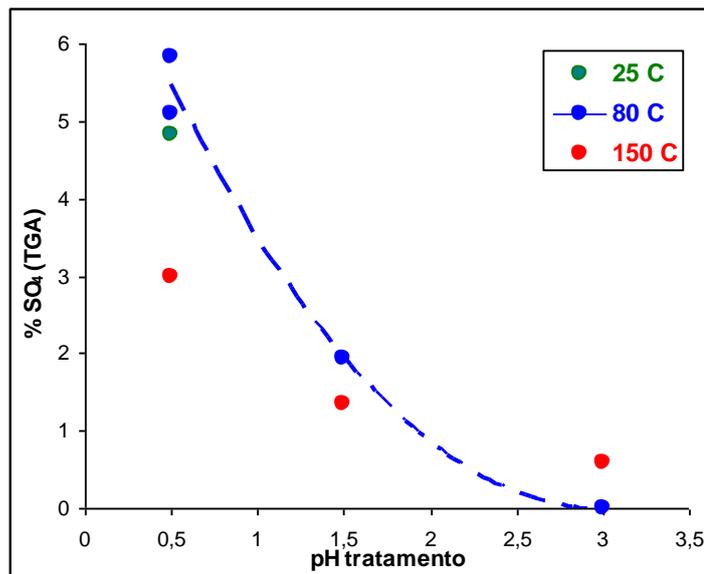


Figura 40 – Correlação entre SO_4 determinado por TGA e o pH de tratamento ácido

Se realmente a região de 150-550°C corresponde às hidroxilas [118], com base na Figura 41 é possível afirmar que para uma mesma área específica o número de hidroxilas nas amostras submetidas a tratamento ácido, é maior que as obtidas por calcinação. Já a água adsorvida (30-150°C), como seria de se esperar, apenas depende da área superficial independente da rota de síntese (Figura 42).

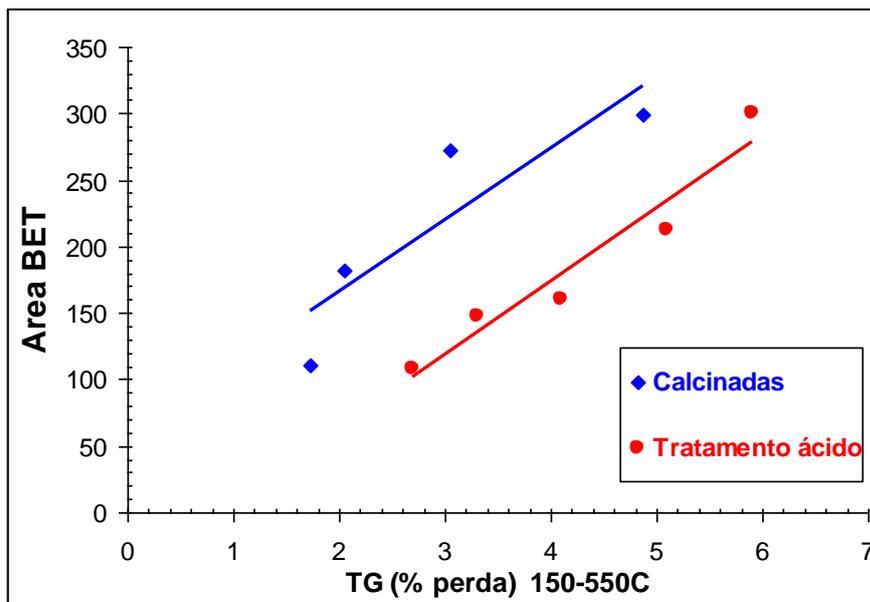


Figura 41 – Correlação entre área BET e TG (150-550°C) para as amostras pós-tratadas

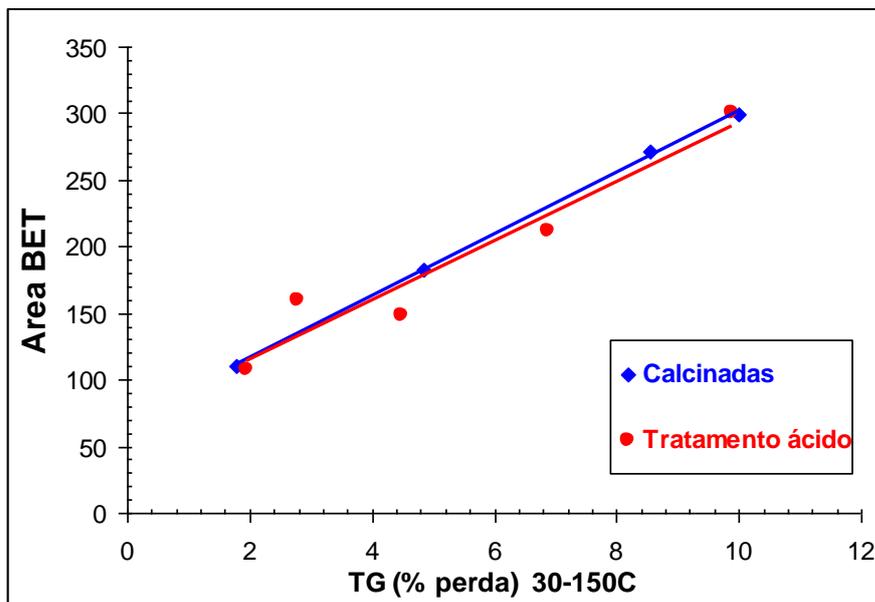


Figura 42 – Correlação entre área BET e TG (30-150°C) para as amostras pós-tratadas

5.5. Análises espectrométricas

Quatro amostras foram selecionadas para serem analisadas por espectroscopia de infravermelho (IV). A referência comercial P25 (A13) e três amostras de anatásio representantes de cada um dos pós-tratamentos realizados a partir do TTNT protonizado: A5 (calcinação a 550°C); A6 (meio ácido 80°C) e A11 (meio ácido 150°C). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 43. Tal técnica foi aplicada no intuito de examinar a região de estiramento de OH relativo à vibração de hidroxilas superficiais entre 3000 e 3500 cm^{-1} e no caso das amostras pós-tratadas com ácido sulfúrico verificar a absorção de IV devida ao sulfato que fica na faixa entre 1000 e 1200 cm^{-1} [116, 117, 119].

A Figura 43 apresenta duas bandas, uma a 1050 cm^{-1} e a outra a 1120 cm^{-1} que são, respectivamente, atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação S-O e ao estiramento simétrico da ligação S=O [116, 117, 119]. Essas bandas só foram detectadas na amostra A6, o que está de acordo com o respectivo conteúdo de sulfato determinado por TGA e LECO (Tabela 9).

A banda em 1630 cm^{-1} , comum a todas as amostras é atribuído ao estiramento das ligações da H_2O , as intensidades relativas dessas vibrações convergem muito bem com os resultados de TG na faixa de perda de massa de 30-150°C (Tabela 9); isso pode ser observado na similaridade dos espectros das amostras A5 e A11 que tem, respectivamente nessa faixa de temperatura, 1,8 e 1,9% de perda de massa, atribuída à água fisicamente adsorvida.

A região de estiramento de 3000 e 3500 cm^{-1} relativo as hidroxilas estruturais parecem ter uma boa correlação com as áreas específicas ao comparar A6 (300 m^2/g) e A13 (50 m^2/g), mas a comparação dos espectros das amostras A5 e A11 não permite uma distinção tal qual observada entre as perdas de massa dessas amostras na região de 150- 550°C, atribuídas a desidroxilação. A literatura aponta para uma dificuldade na interpretação dessa região do IV para materiais nanoestruturados [87].

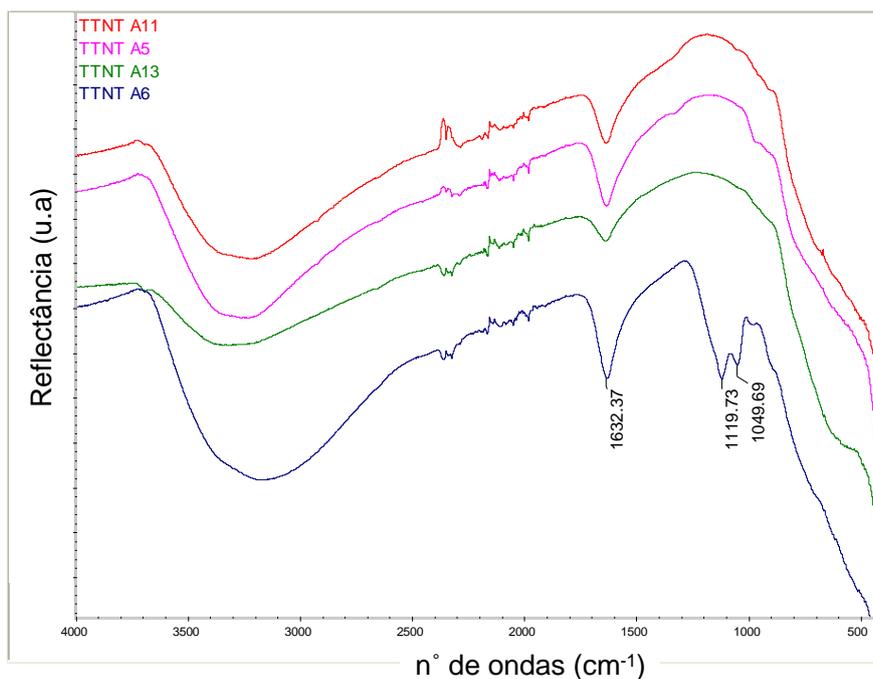


Figura 43 - Espectros de Infravermelho Médio (FT-IR)

Os espectros de refletância difusa transformados para análise da borda da absorção fundamental (item 4.3.6) e a estimativa das respectivas energias de transição (E_{bg}) são apresentados nas Figura 42 e Figura 43.

Todas as amostras apresentaram espectro de DRS/UV-Vis semelhantes com apenas uma banda intensa de absorção característica de óxidos de titânio e atribuída à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Verificou-se (Figura 42 e Figura 43) uma ligeira queda de E_{bg} da amostra A1 para seus derivados pós-tratados, sejam por calcinação ou tratamento ácido, devido à transição de fase de titanato para anatásio [87]. Conseqüentemente, observando as amostras calcinadas, verificamos claramente a diminuição do E_{bg} até o valor de $\sim 3,2$ eV para a amostra A5/550°C de fase anatásio [87, 120]. Também apresenta $E_{bg} \sim 3,2$ eV os anatásios derivadas do tratamento ácido, coerente com o valor medido para a referência comercial de anatásio e com o reportado na literatura [87, 121].

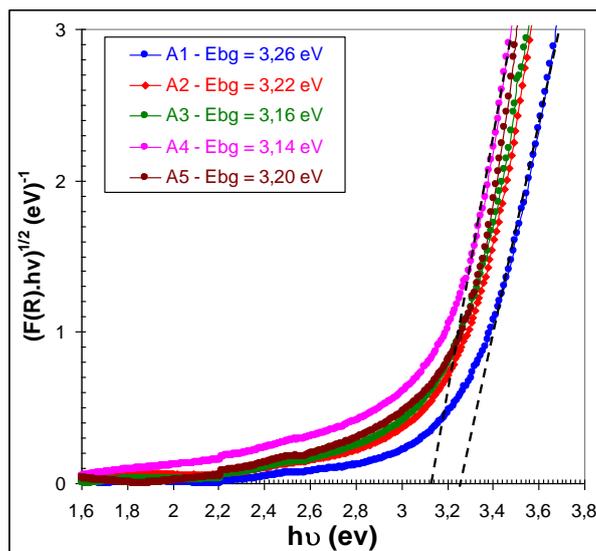


Figura 44 - Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ da amostra precursora de H-TTNT e de suas derivadas de tratamento térmico; tangentes traçadas na parte linear da curva para estimar a energia do bandgap no intercepto do eixo-x ($(F(R).hv)^{1/2} = 0$)

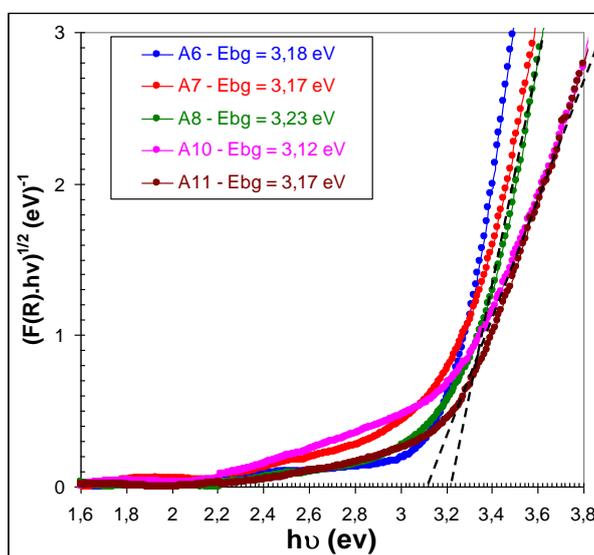


Figura 45 - Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ vs $h\nu$ das amostras derivadas de tratamento hidrotérmico em meio ácido ; tangentes traçadas na parte linear da curva para estimar a energia do bandgap no intercepto do eixo-x ($(F(R).hv)^{1/2} = 0$).

5.6. Desempenho fotocatalítico

Os resultados de atividade fotocatalítica no abatimento de NO, conforme o teste descrito no item 4.4 estão apresentados na Figura 46 e na Tabela 10.

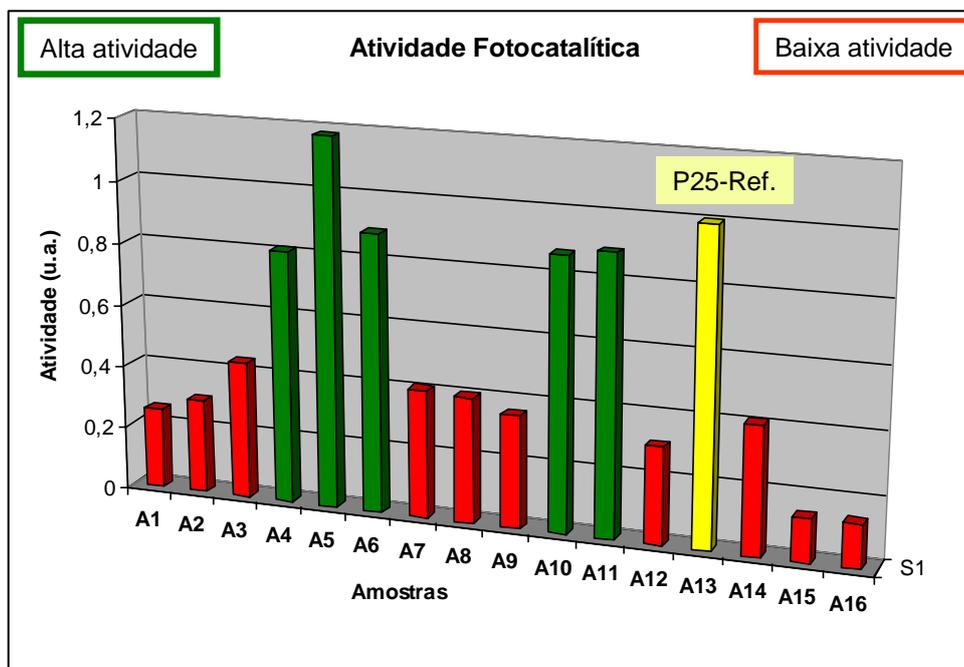


Figura 46 – Gráfico da atividade fotocatalítica para abatimento de NO

Tabela 10 - Resultados da atividade fotocatalítica e propriedades correlatas

Amostra	Condição	Atividade Fotocatalítica (u.a.)	DRS (E _{bg} =eV)	Área BET (m ² /g)	Fase Cristalina
A1	precursor seco	0,26	3,26	300	H ₂ Ti ₃ O ₇
A2	calcinação 250°C	0,30	3,22	299	H ₂ Ti ₆ O ₁₃
A3	calcinação 350°C	0,44	3,16	272	H ₂ Ti ₁₂ O ₂₅
A4	calcinação 450°C	0,81	3,14	182	Anatásio + TiO ₂ (B)
A5	calcinação 550°C	1,18	3,20	110	Anatásio
A6	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/12h	0,89	3,18	301	Anatásio
A7	H ₂ SO ₄ pH 1,5_80°C/12h	0,41	3,17	276	Anatásio+TTNT
A8	H ₂ SO ₄ pH 3,0_80°C/12h	0,40	3,23	285	TTNT
A9	H ₂ SO ₄ pH 0,5_150°C/12h	0,36	nd	160	Anatásio
A10	H ₂ SO ₄ pH 1,5_150°C/12h	0,87	3,12	148	Anatásio
A11	H ₂ SO ₄ pH 3,0_150°C/12h	0,89	3,17	108	Anatásio
A12	TiO ₂ Tiona Millenium	0,31	3,20	7	Anatásio
A13	TiO ₂ P-25 Degussa	1,00	nd	50	Anatásio+Rutilo
A14	H ₂ SO ₄ pH 0,5_80°C/72h	0,41	nd	212	Anatásio
A15	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/14d	0,14	nd	253	TTNT
A16	H ₂ SO ₄ pH 0,5_25°C/28d	0,14	nd	245	Rutilo + TTNT+ Anat.

5.6.1.

Discussão sobre o ranking de atividade fotocatalítica entre as amostras estudadas

O gráfico apresentado na Figura 46 aponta para dois grupos distintos em relação ao desempenho fotocatalítico, o que facilitará a discussão dividindo as amostras em dois grupos: i) Alta atividade e ii) Baixa atividade. As atividades aqui discutidas são relativas a amostra referência A13, que é utilizada como referência por ser um produto comercial, com bom desempenho fotocatalítico para diversas reações de foto-oxidação [81, 82, 109].

Observando as fases cristalinas (Tabela 10), verifica-se que todas as amostras com alta atividade (A5, A6, A10 e A11) têm o anatásio como única fase em sua composição, e a amostra A4, também de alta atividade, apresenta a fase cristalina anatásio com uma quantidade pequena de $\text{TiO}_2(\text{B})$, o que poderia sugerir que a fase anatásio tem desempenho fotocatalítico superior. Vários autores [85, 105, 109] sugerem que a fase anatásio é superior em termos de atividade fotocatalítica quando comparada a outros materiais a base de TiO_2 . No entanto, podemos notar que algumas amostras, tais como A9, A12 e A14 que também possuem o anatásio como única fase, não apresentam altas atividades.

No grupo das amostras com baixa atividade, verifica-se que todas elas, a exceção das amostras A12 (titânia comercial), A9 e A14 não tiveram suas fases completamente convertidas a anatásio (Tabela 10). A literatura [85, 101, 109] converge no sentido de atribuir aos titanatos uma baixa atividade fotocatalítica. Por esse motivo, as amostras A2, A3, A7, A8, A15 e A16 não serão discutidas, sendo simplesmente consideradas de baixa atividade em função da presença de titanatos.

A baixa atividade da amostra A12, composta de anatásio comercial de alto TMC ~ 220 nm, é facilmente compreendida em função da sua baixa área superficial ~ 7 m²/g.

Sobram como amostras classificadas de baixa atividade, A9 e A14, essas duas amostras serão confrontadas com as de alta atividade que também tem a fase anatásio.

As amostras A4, A5, A6, A10 e A11 foram classificadas como as amostras de alta atividade para abatimento fotocatalítico de NO. As cinco amostras apresentaram uma atividade relativa acima de 0,8 quando comparadas com a A13, sendo a A5 a única com atividade superior à da A13. Esta superioridade fotocatalítica da A5 comparada à amostra A13 está na faixa de 20%.

Ao analisar estas amostras pode-se notar que todas possuem titânia na forma de anatásio, com a exceção da A4 que é uma mistura de anatásio com uma pequena quantidade da titânia na forma do polimorfo raro monoclinico denominado $\text{TiO}_2\text{-B}$ [122]. Conseqüentemente, a energia da banda proibida (E_{bg}), medida assumindo-se transição indireta fundamental, está em torno de 3,2 eV, o valor típico para o semicondutor anatásio na forma micrônica (“bulk”). Devemos ressaltar que não foi observado o efeito de confinamento quântico sobre a energia da banda proibida, apesar de os valores estimados de tamanho de partícula TMC de anatásio nas cinco amostras se encontrarem abaixo de 20 nm e, no caso da A6, abaixo de 10 nm. Este fato não é tão surpreendente visto que tal efeito, embora sugerido na década de 90 para o TiO_2 [26] e teoricamente previsto para rutilo [123], não foi registrado experimentalmente para titânias. Outra propriedade em comum a todas as amostras de alta atividade é a ausência de uma fase amorfa, o que, aliás, foi conferido para todas as amostras sintetizadas neste estudo. Se os difratogramas de raios-X nem sempre são inequívocos quando se trata da presença ou não de amorfos, os estudos realizados por MET, utilizando alta resolução, são bastante inequívocos ressaltando o caráter cristalino de todas as amostras estudadas. As imagens a seguir ilustram estas afirmações (Figura 47).

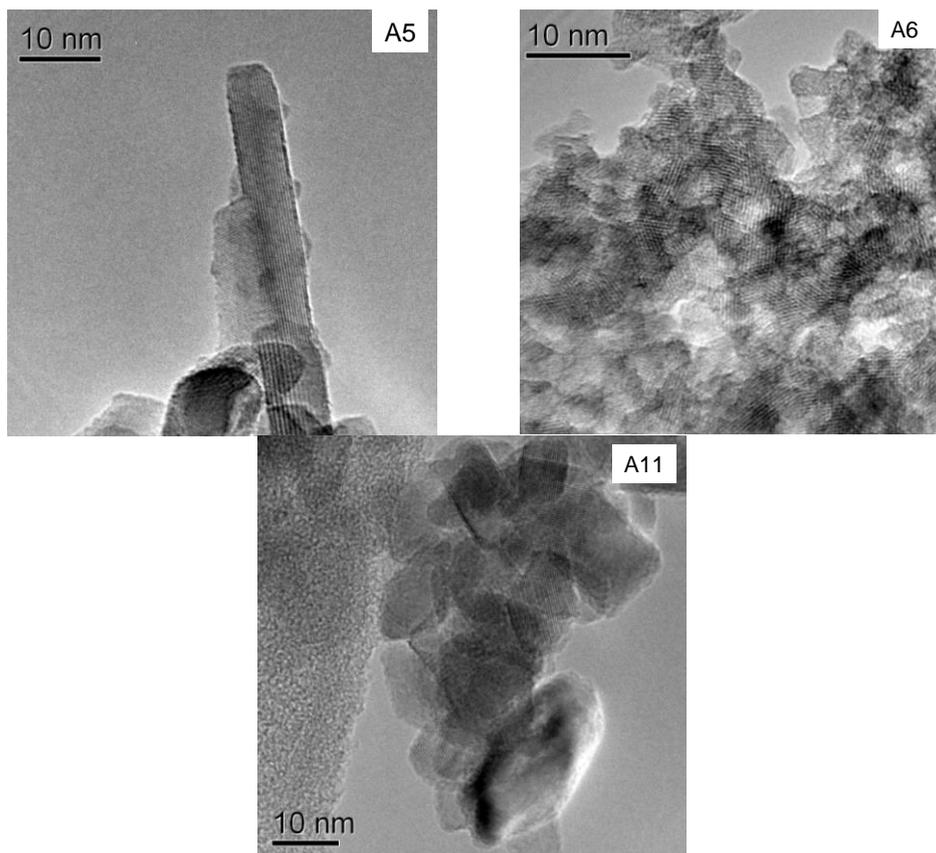


Figura 47 – MET de alta resolução das amostras de alta atividade

Por outro lado, a área superficial para estas amostras varia no intervalo ente 108 e 182 m²/g, menos no caso da A6 cuja área é muito maior (301 m²/g) que das outras quatro amostras, sendo praticamente idêntica à do precursor A1 composto por nanotubos de titanatos protônicos. No entanto, esta enorme área não qualificou a A6 como a mais ativa de todas as amostras.

A amostra A4 possui a menor atividade das cinco, sendo esta estimada em 0,81, não muito abaixo dos valores de 0,87 e 0,89 observados para as amostra A10 e A11/A6, respectivamente. No entanto, considerando a boa repetibilidade das avaliações fotocatalíticas realizadas neste estudo (+/-5%), achamos bastante razoável assumir esta menor atividade da A4 como intrínseca a esta amostra.

A explicação desta atividade, ligeiramente inferior quando comparada com as atividades das A10, A11 e A6, pode ser dada considerando que a TiO₂-B apresenta, de uma forma geral, uma menor atividade fotocatalítica quando comparada com a atividade oferecida pelo anatásio [124]. Esta inferioridade fotocatalítica da TiO₂-B não está ainda compreendida, no entanto, é

razoavelmente bem documentada na literatura [118]. Portanto, a presença da $\text{TiO}_2\text{-B}$ na A4 reduzirá o teor de anatásio e, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica da amostra.

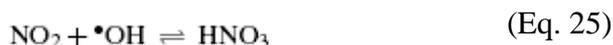
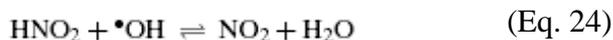
Prosseguindo com a análise das atividades fotocatalíticas das amostras de alto desempenho, podemos notar que as amostras A10, A11 e A6 possuem atividades praticamente idênticas. Isto é surpreendente considerando apenas suas áreas superficiais que são significativamente diferentes, o que deveria favorecer as atividades da A10 e especialmente da A6. No entanto, os dados obtidos por meio de TG e análise elementar podem oferecer argumentos que possam explicar este comportamento.

Os ensaios de TG acusaram uma forte perda de massa nas temperaturas acima de 600°C para as amostras A10 e especialmente A6, enquanto a A11 aparentemente não sofreu esta perda (figura 35). Este comportamento foi tentativamente atribuído à perda de sulfatos (SO_4^{2-}) previamente relatada para TiO_2 sulfatado [116, 117]. Esta sugestão foi confirmada de forma qualitativa por IV, pois o espectro da A6 apresentou duas bandas de absorção na faixa entre 1200 e 1000 cm^{-1} (Figura 43), a 1120 e 1050 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações S=O e S-O, respectivamente [116]. Pela análise elementar o teor de SO_4^{2-} foi quantificado ilustrando que as amostras A10 e A6 estavam ricas de sulfatos, enquanto que a A11 estava praticamente isenta desta impureza. A presença de SO_4^{2-} nas amostras pós-tratadas em meio ácido sulfúrico não é surpreendente. Esta impureza aparentemente fica ligada às partículas de anatásio através da sua superfície, podendo ou não ser retirada no processo de lavagem conforme ocorreu para a A11, que apresentou baixo teor de SO_4^{2-} . A amostra A11 apresentou o mesmo teor de SO_4^{2-} observado para a A5 que foi pós-tratada termicamente e não teve contato com ácido sulfúrico, estando o valor estimado de SO_4^{2-} pela análise elementar para A11 e A5 dentro da margem de erro desta técnica. A Figura 39 ilustra a relação entre a porcentagem de massa perdida acima de 550°C e o teor de SO_4^{2-} estimado pela análise elementar, apontando para uma relação linear e confirmando que a massa perdida acima de 550°C é efetivamente de sulfato. É importante ressaltar que esta perda de massa não provocou mudanças estruturais do anatásio nas amostras A6 e A10, indicando que o sulfato estava ocupando a superfície das partículas de anatásio, sem que entrasse na estrutura de anatásio. Outra prova disso é que o

“red-shift” da E_{bg} não ocorreu em função da presença de SO_4^{2-} , diferentemente do que acontece quando o enxofre efetivamente entra na estrutura de anatásio como observado por Liu et al [125]. O teor de SO_4^{2-} na A6 é o maior de todas as amostras. Isto provavelmente se deve a sua altíssima área superficial.

Entre as amostras de anatásio como única fase cristalina, as que apresentaram maior teor de sulfato foram A6, A9 e A14. O efeito da adsorção de SO_4^{2-} sobre a superfície das nanopartículas destas amostras é aparentemente maléfico para sua atividade fotocatalítica. Isto pode ser entendido tendo em conta que o íon sulfato compete com os íons hidroxila por sítios na superfície do semicondutor, e lembrando do mecanismo de formação do radical hidroxila ($HO\bullet$), que é a principal espécie responsável pela degradação oxidativa nos processos fotocatalíticos.

As reações de foto-oxidação são facilitadas pela presença de íons OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor, pois ao contato com o buraco eletrônico resultante da excitação fotoeletrônica gera o radical $HO\bullet$ (Equação 13 – Cap. 2) com potencial de oxidação suficiente para converter o NO à HNO_3 e NO_3 , conforme as reações a seguir [57].



O efeito inibidor do ânion SO_4^{2-} poderia advir justamente do fato de ocupar sítios de adsorção na superfície que não foram preenchidos por íons ou grupos hidroxila, os precursores do radical hidroxila. Isto explicaria as baixas atividades obtidas com as amostras A9 e A14, sendo que, no caso da amostra A6, esse efeito negativo estaria atenuado por sua maior área específica, ou seja, maior superfície de adsorção contendo maior número de grupos hidroxila remanescentes. Por sua vez, a amostra A10, apesar da área específica comparável à da amostra A9, apresentou um teor de sulfato bem menor.

Neste momento, podemos propor para trabalhos futuros dois caminhos possíveis para eventualmente melhorar as atividades das amostras pós-tratadas em meio ácido. Uma possível abordagem seria a remoção de SO_4^{2-} através de um

processo de lavagem alternativo destas amostras, por exemplo, através de solução amoniacal. A segunda possibilidade de remoção de SO_4^{2-} seria através de um rápido tratamento térmico acima de 550°C , que pudesse resultar em remoção de SO_4^{2-} sem que acarretasse no crescimento significativo de cristalitos e, em consequência, na redução da área superficial. As duas abordagens merecem um estudo sistemático das suas capacidades para melhorar atividades fotocatalíticas das amostras pós-tratadas em meio ácido.

Finalmente, focaremos nossa análise na amostra A5 que se revelou superior ao padrão comercial P-25 (A13) para o abatimento fotocatalítico de NO. A primeira observação a ser feita é que a A5, que foi preparada no pós-tratamento térmico a 550°C , possui praticamente todas as propriedades idênticas às da A11, sintetizada pelo pós-tratamento ácido a $150^\circ\text{C}/\text{pH}=3$. Estas duas amostras, A5 e A11, coincidentemente possuem a mesma área superficial (110 e $108 \text{ m}^2/\text{g}$), e TMC ($19,6$ e $17,7 \text{ nm}$), sendo as duas isentas de SO_4^{2-} e formadas totalmente por anatásio. No entanto, suas atividades fotocatalíticas são significativamente diferentes, A5 possuindo uma atividade relativa de $1,18$, enquanto a A11 apresentou uma atividade de $0,89$. O motivo desta discrepância pode ser sugerido através da análise mais detalhada da morfologia e dos planos cristalinos das facetas das partículas de anatásio formados através destes dois tipos de pós-tratamento. Este estudo foi realizado por MET. Na Figura 47 podemos observar que a morfologia de cristais de anatásio é diferente nestas duas amostras. Na A5 o anatásio aparece na forma de nanobastões, enquanto na A11 o anatásio cristaliza em forma de nanocristais com formato de bi-pirâmide truncada (Figura 48).

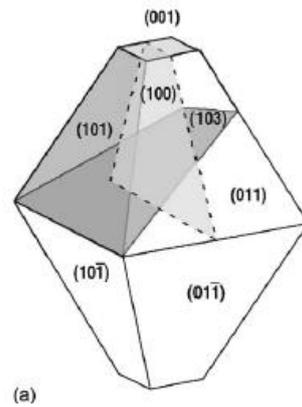


Figura 48 – Morfologia de equilíbrio de anatásio: bi-pirâmide truncada

A bi-pirâmide truncada apresentada é a forma de equilíbrio para cristais de anatásio [126]. Este formato consiste em 8 planos cristalográficos da família {101} que predominam na superfície destes cristais com mais de 94% de extensão [127], sendo outros 2 planos, de extensão muito reduzida, equivalentes aos planos cristalográficos da família {001}. Este formato é compreendido em função da menor energia de superfície dos planos (101) na estrutura de anatásio de $0,44 \text{ J/m}^2$ de acordo com Lazzeri et al.[128], tendo deste modo a energia superficial minimizada. A formação desta morfologia de equilíbrio é facilitada pela rota de formação de anatásio por meio do pós-tratamento ácido que envolve dissolução do precursor (titanatos) e cristalização de anatásio no meio líquido [129]. Deste modo, depois da formação de núcleos de anatásio estes crescem assumindo o formato da bi-pirâmide truncada que é o formato de equilíbrio para esta fase. Penn & Banfield [130] estudaram o crescimento de nanocristais de 5 nm, equi-axiais, de anatásio no meio líquido e apontaram que estes crescem mais rapidamente na direção {001} que ao longo da {101}, entre outras razões pelo motivo de redução da extensão da face {001} cuja energia superficial é maior ($0,90 \text{ J/m}^2$) que a da face {101}. Na A6 (Figura 49) anatásio aparece na forma de nanocristais aparentemente equi-axiais. Os tempos mais longos de tratamento ácido ou temperaturas mais altas (como no caso da A11 - Figura 47) darão mais oportunidades para estes cristais crescerem, assumindo o formato de equilíbrio, a bi-pirâmide truncada.

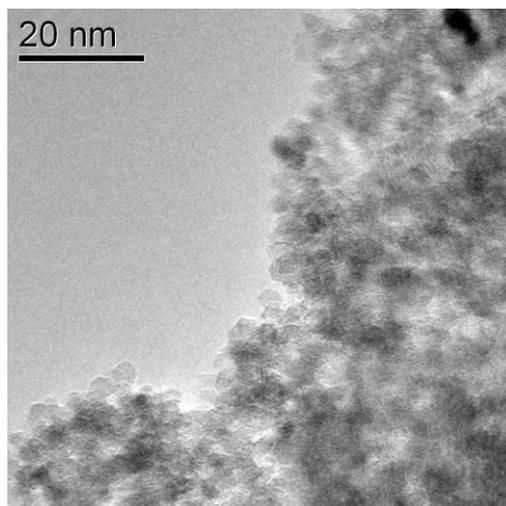


Figura 49 – Nanocristais aparentemente equi-axiais de anatásio

No entanto, no caso da amostra A5 a formação de anatásio ocorreu a 550°C num processo difusional em estado sólido. De acordo com os estudos anteriores [87], a fase que antecede a formação de anatásio ao longo do tratamento térmico do precursor (titanato protônico) é a TiO₂-B que se forma a 450°C. Esta fase pode manter a morfologia nanotubular conforme ilustrado na Figura 50 a seguir:

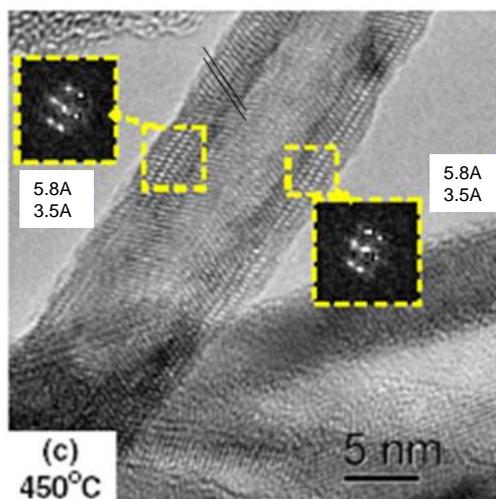


Figura 50 – MET de alta resolução da amostra A4

Podemos distinguir desta imagem de alta resolução os planos $\{110\}$ e $\{200\}$ da $\text{TiO}_2\text{-B}$ e sua orientação em nanotubos de $\text{TiO}_2\text{-B}$. As distâncias interplanares destes planos são $\sim 3,5 \text{ \AA}$ e $5,8 \text{ \AA}$.

Ao analisar em alta resolução os nanobastões de anatásio formados a 550°C podemos observar na Figura 51, uma partícula de $\text{TiO}_2\text{-B}$ ainda não transformada (embora sua presença não tenha sido detectada no DRX) juntamente com um nanobastão de anatásio que cresceu com seus planos $\{101\}$ paralelos aos planos $\{200\}$ da $\text{TiO}_2\text{-B}$. Conseqüentemente, embora não possa ser visto na Figura 51 mas pode ser facilmente calculado, os planos $\{011\}$ do anatásio e $\{110\}$ da $\text{TiO}_2\text{-B}$ estão praticamente alinhados, apresentando um pequeno desvio entre si de 10° . Estes dois planos cristalinos, $\{011\}$ do anatásio e $\{110\}$ da $\text{TiO}_2\text{-B}$ apresentam as distâncias interplanares de $3,51 \text{ \AA}$ e $3,56 \text{ \AA}$, respectivamente. Isto sugere que anatásio poderia ter nucleado de forma heterogênea (no intuito de minimizar a variação de energia livre total de Gibbs, ΔG) em cima dos nanotubos de $\text{TiO}_2\text{-B}$, que são consumidos aos poucos pela formação de anatásio, que tende a formar, ao nuclear em cima da $\text{TiO}_2\text{-B}$, uma interface coerente com o substrato ($\text{TiO}_2\text{-B}$) alinhando seus planos $\{011\}$ aos planos $\{110\}$ da $\text{TiO}_2\text{-B}$.

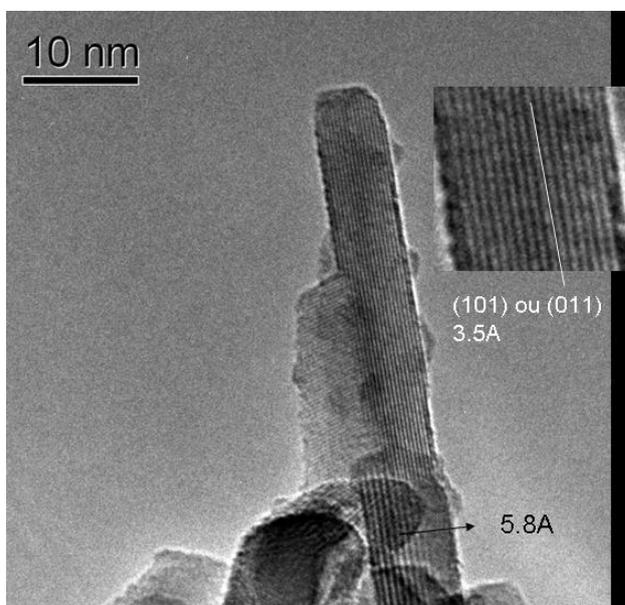


Figura 51 – MET de alta resolução da amostra A5

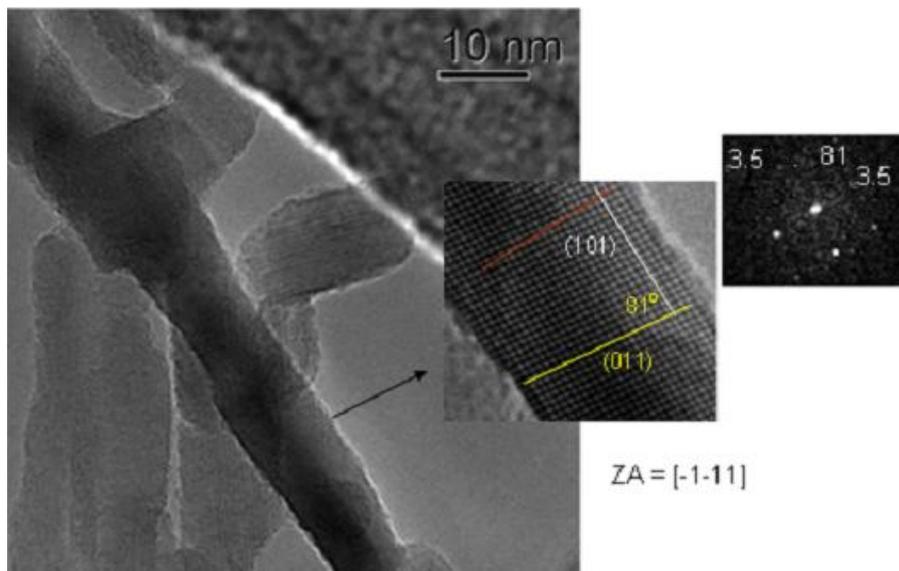


Figura 52 – MET de alta resolução da amostra A5

Na Figura 52 pode ser visto um nanobastão de anatásio da amostra A5 orientado no eixo de zona $\{-1 -1 1\}$ onde podem ser observados os planos $\{101\}$ e $\{011\}$. A direção $\{-1 -1 1\}$ fica muito próxima da direção $[001]$ no sistema tetragonal do anatásio, o que sugere que a faceta do nanobastão aproximadamente perpendicular ao feixe de elétrons, seja o plano $\{001\}$. A presença de uma grande área de facetas constituídas do plano $\{001\}$ pode ser a explicação da alta atividade fotocatalítica da A5, visto que é conhecido que os planos $\{001\}$ apresentam maior energia superficial comparados com os planos da família $\{101\}$ e, portanto são mais reativos [127].