



Nydia Margarita Habran Esteban

Nanohíbrido mesoporoso sensível à luz visível preparado a partir de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de carga e empregado na conversão fotocatalítica de um gás poluente

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic
Co-orientador: Dr. Edison Morgado Junior

Rio de Janeiro
Novembro 2017



NYDIA MARGARITA HABRAN ESTEBAN

Nanohíbrido mesoporoso sensível à luz visível preparado a partir de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de carga e empregado na conversão fotocatalítica de um gás poluente

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

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais- PUC-Rio

Dr. Edisson Morgado Junior

Co-orientador

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de M

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais-PUC Rio

Profa. Sonia Letichevsky

Departamento de Engenharia Química e de Materiais- PUC-Rio

Prof. Omar Pandoli

Departamento de Química- PUC Rio

Profa. Paula Mendes Jardim

Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ

Dr. Marco André Fraga

Instituto Nacional de Tecnologia INT

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenado Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico

Rio de Janeiro, 17 de Novembro de 2017

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

Nydia Margarita Habran Esteban

Graduação em Bacharelado em Química pela Universidad de Pamplona- Colombia em 2009. Obteve o título de mestra em Engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos com ênfase em engenharia de materiais na área de nanomateriais a base de dióxido de titânio pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro no ano 2013.

Ficha Catalográfica

Habran Esteban, Nydia Margarita

Nanohíbrido mesoporoso sensível à luz visível preparado a partir de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de carga e empregado na conversão fotocatalítica de um gás poluente / Nydia Margarita Habran Esteban; orientador: Bojan Marinkovic; co-orientador: Edison Morgado Junior. – 2017.

114 f. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Heteroestruturas. 4. Remediação ambiental. 5. Estruturas em camadas. 6. TiO₂. 7. Esfoliação. I. Marinkovic, Bojan. II. Morgado Junior, Edison. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

A mi amada hija Anna Paula Vargas Habran

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus que ilumina meu caminho e está do meu lado em cada desafio que enfrento me encorajando com bravura.

Agradeço especialmente a meu orientador o Professor Bojan Marinkovic pela paciência, ensinamentos, dedicação e confiança em mim depositada durante toda minha estância de mestrado e doutorado.

Ao meu co-orientador, Doutor Edison Morgado Junior pelo ensinamento, orientação e contribuição na realização de meu trabalho experimental e interpretação dos resultados.

A minhas amigas e colegas do laboratório que me apoiaram e ajudaram todos estes anos: Patricia Ponton, Juliana Viol, Juliana Resende, Gabriella Faro, Rafaela Carvalho, Anja Dosen and Luciana Prisco. Obrigada por essa atmosfera de trabalho tão agradável.

Também gostaria de agradecer a cada uma das pessoas que contribuíram no desenvolvimento das diferentes técnicas de análises e caracterização: Yuri Nascimento, Henrique Chayin, Mariana Giffoni, Antonio Mario Costa, Antonio Gutierrez, Ronald Rojas, Marco Antonio S. Abreu, Profesor Omar Pandoli, Professor Marcelo Eduardo Huguenin, professor Klaus Krambrock e Professora Sonia Letichevsky.

Gostaria de agradecer a minhas amigas da PUC-Rio: Lilia, Maria Isabel, Khrissy, Neileth, Marco, Cesar e Natasha Midori. Sou especialmente grata a Julian Ortiz, Isabele Sousa e Sara. A meus amigos e colegas Colombianos que compartilharam comigo a saudade da nossa terra e das nossas famílias. A minhas amigas de toda a vida Jessika Hernandez e Leady Navas.

Ao CNPq, FAPERJ e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado

Finalmente eu gostaria de agradecer a minha família pelo amor e confiança em mim depositada. A meu parceiro Nelson Vargas e minha filha Anna Paula que se tornaram minha motivação principal para concluir esta meta e iniciar uma nova etapa. Um agradecimento muito especial a família Ortiz por me acolherem.

Resumo

Habran Esteban, Nydia Margarita; Marinkovic, Bojan (Orientador); Morgado Junior, Edison (Co-orientador). **Nanohíbrido mesoporoso sensível à luz visível preparado a partir de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de carga e empregado na conversão fotocatalítica de um gás poluente.** Rio de Janeiro, 2017. 114p. Tese de Doutorado Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O foco do presente estudo é desenvolvimento de uma heteroestrutura de dois semicondutores com capacidade de reduzir a taxa de recombinação elétron/buraco mediante uma intensa separação de carga, e ao mesmo tempo sendo sensível ao espectro de luz visível. A separação de carga estaria sendo alcançada por meio da injeção de elétrons livres dentro da banda de condução (BC) do TiO_2 na forma de anatásio, provenientes do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da acetilacetona (Acac), ligada às partículas de anatásio, seguida da sua injeção dentro dos orbitais d desocupados do Fe^{3+} localizados dentro da banda de energia proibida das nanofolhas de ferrititanatos. Ao mesmo tempo a absorção da luz visível poderia ser assegurada através das nanofolhas de ferrititanatos, considerando-se a interação dos níveis energéticos do Fe^{3+} com a luz e as bandas de valência e condução, bem como pela formação de complexo de transferência de carga (CTC), entre as nanopartículas de anatásio e Acac. Os nanohíbridos mesoporosos (as heteroestruturas) são produzidos pelas diferentes rotas de junção de nanofolhas de ferrititanato, obtidas da areia mineral ilmenítica e posteriormente esfoliadas, com nanopartículas de TiO_2 modificadas com acetilacetona, estes últimos formando CTC. As técnicas de caracterização empregadas tais como adsorção-dessorção de N_2 , espectroscopia de emissão de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de refletância difusa (DRS), entre outras, confirmaram a formação das heteroestruturas mesoporosas sensíveis à luz visível e com forte mecanismo de separação de cargas. A fotodegradação do gás poluente NO no espectro de luz-visível por meio de vários nanohíbridos mesoporosos (fotocatalisadores) mostrou-se bem sucedida, exibindo uma eficiência até 7 vezes superior em comparação à atividade do material fotocatalítico padrão TiO_2 (P-25 da Degussa).

Palavras-chave

Heteroestruturas; Remediação ambiental; Estruturas em camadas; TiO_2 ; Esfoliação.

Abstract

Habran Esteban, Nydia Margarita; Marinkovic, Bojan (Advisor); Morgado Junior, Edison (Co-advisor). **Visible light sensitive mesoporous nanohybrid, prepared from lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex and its application in photocatalytic conversion of a pollutant gas.** Rio de Janeiro, 2017. 114p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work focuses on the development of a heterostructure composed by two semiconductors, capable to decrease the electron/hole recombination rate through a robust charge separation, and at the same time, this nanohybrid is sensitive to visible light spectrum. The charge separation is achieved by the injection of free electrons within the conduction band (BC) of TiO_2 in anatase form, which come from the highest-occupied-molecular-orbital (HOMO) of acetylacetone (Acac), linked to the anatase nanoparticles, followed by the injection into unoccupied Fe^{3+} *d*-orbital within band-gap energy of the ferrititanate nanosheets. Additionally, the absorption of visible light could be assured by ferrititanate nanosheets, considering the interaction of the energy levels of Fe^{3+} with visible light and the valence and conduction bands, as well as, the formation of the charge transfer complex (CTC), between the anatase nanoparticles and Acac. The mesoporous nanohybrids (called also as “heterostructures”) were produced by different routes of junction of two components: i) ferrititanate nanosheets, which were synthesized from ilmenite mineral sands, and then they were exfoliated into single layers and ii) TiO_2 nanoparticles, modified with Acac, which formed the CTC. The characterization techniques, such as N_2 adsorption-desorption, photoluminescence emission spectroscopy (PL) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and so on, confirmed the formation of the mesoporous heterostructures sensitive to visible light and with a robust mechanism of charge separation. The photodegradation of NO pollutant gas within the visible light spectrum through several mesoporous nanohybrids (photocatalysts) demonstrated being well succeeded, exhibiting an efficiency more than seven times higher than the activity benchmark TiO_2 (Degussa P-25) photocatalyst.

Keywords

Heterostrutures; Enviromental remediation; Layered crystal structure; TiO_2 ; Exfoliation.

Sumário

1 Introdução	16
2 Revisão Bibliográfica	19
2.1. Gases poluentes atmosféricos e suas consequências na saúde humana	19
2.2. Remediação ambiental na despoluição em fontes estacionárias do NO _x	22
2.2.1. Métodos convencionais para a degradação de NO _x	23
2.2.2. Métodos alternativos para a degradação de NO _x	23
2.3. Fotocatálise heterogênea como uma alternativa de remediação ambiental	27
2.3.1. Mecanismo de reação e semicondutores fotocatalíticos	28
2.3.2. Fotocatalisador de TiO ₂	33
2.4. Estratégias para melhorar a eficiência fotocatalítica nos semicondutores cristalinos baseado em TiO ₂ .	37
2.4.1. Efeitos da dopagem com metais de transição nos fotocatalisadores de TiO ₂	37
2.4.2. Uso de heteroestruturas para inibir a recombinação elétron/buraco	39
3 Objetivos	45
3.1. Objetivo geral	45
3.2. Objetivos específicos	45
4 Síntese, troca iônica e esfoliação das nanofolhas de ferrititanato da estrutura lepidocrocítica	47
4.1. Introdução	47
4.2. Materiais e métodos	48
4.2.1. Síntese de nanofolhas de ferrititanato eLT, ricas em sódio, partindo da areia mineral ilmenítica	48
4.2.2. Reação de troca iônica	49
4.2.3. Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato eLT usando o TBAOH	49
4.2.4. Técnicas de caracterização	50
4.3. Resultados e discussão	50
4.3.1. Relação Ti ⁴⁺ /Fe ³⁺ antes e depois da troca catiônica das nanofolhas de ferrititanato eLT	50
4.3.2. Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato protonizadas	52
4.3.3. Avaliação da estabilidade térmica	53
4.3.4. Avaliação por espectroscopia infravermelho	55
4.4. Conclusões	56
5 Nanohíbridos mesoporosos de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplados a um complexo de transferência de carga: Síntese, caracterização e degradação fotocatalítica de NO	57
5.1. Materiais e métodos	57
5.1.1. Materiais	57
5.1.2. Síntese do eLT e sua esfoliação	57
5.1.3. Síntese do anatásio ligado com Acac (complexo de transferência de carga)	58
5.1.4. Síntese de nanohíbridos mesoporosos.	59

5.2. Técnicas de caracterização	60
5.2.1. Caracterização das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas	60
5.2.2. Caracterização do complexo de transferência de carga (CTC)	61
5.2.3. Caracterização dos nanohíbridos mesoporosos.	62
5.2.4. Medidas da atividade fotocatalítica	63
5.3. Resultados	63
5.3.1. Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas	63
5.3.2. Complexo de transferência de carga	66
5.3.3. Nanohíbridos mesoporosos	69
5.3.4. Degradação fotocatalítica de gás NO sob luz visível	75
5.4. Discussão	76
5.5. Conclusões	80
6 Trabalhos futuros	82
7 Bibliografia	83

Lista de figuras

Figura 1.1- Esquema geral do processo de formação de heteroestruturas híbridas mesoporosas, partindo de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO_2 anatásio-Acac CTC.	17
Figura 2.1- Esquema das principais fontes geradoras de poluentes atmosféricos primários e secundários [9].	20
Figura 2.2- Bandas de energia proibida de vários semicondutores, e suas posições em relação ao potencial redox [33].	28
Figura 2.3- Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica num semiconductor para a degradação a CO_2 e H_2O de poluentes orgânicos.	29
Figura 2.4- Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica (a) Recombinação do par e^-/h^+ na superfície, (b) recombinação de e^-/h^+ dentro do volume, (c) reação dos buracos com espécies adsorvidas na superfície doadoras de elétrons (D) e (d) reação dos elétrons com as espécies aceptoras de elétrons (A) adsorvidas na superfície do material [6,39].	30
Figura 2.5- Espectro de radiação solar global terrestre (AM1,5) baseado na referência ASTM [38].	30
Figura 2.6- Estruturas cristalinas de TiO_2 na forma de rutilo e anatásio, respectivamente [6].	34
Figura 2.7- Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita de $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4\bullet\text{H}_2\text{O}$ [44].	35
Figura 2.8- Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita das nanofolhas de ferrititanato [56].	38
Figura 2.9- Esquema do diagrama de bandas de energia dos três tipos de heterojunções semicondutoras [57].	39
Figura 2.10- Esquema do processo de fotoexcitação e separação de carga na heteroestrutura pilarizada semiconductor- semiconductor $\text{H}_2\text{T}_4\text{O}_9\text{-SnO}_2$ [70].	41
Figura 2.11- Ilustração esquemática da esfoliação de uma estrutura cristalina em camada de lepidocrocita [45].	43
Figura 2.12- Diagrama do efeito da razão TBA^+/H^+ sobre intercalação, esfoliação e expansão osmótica das nanofolhas de titanato [74].	44
Figura 2.13- Esquema da reação estequiométrica do isopropóxido de titânio com o complexante acetilacetona.	45
Figura 4.1- (a) Imagem de MET típica das Na-NF, sintetizadas diretamente	

da areia ilmenítica mediante a rota de síntese alcalina hidrotérmica, consistindo de apenas poucas camadas empilhadas (menos que 10 camadas individuais); Imagens de MET e respectivos gráficos EDS de algumas nanofolhas de (b) Na-NF e (c) p-NF.	51
Figura 4.2- Padrões de DRX das nanofolhas de ferrititanato eLT dos precursores e do material esfoliado com TBAOH (figura inserida: magnificação de baixo ângulo 2θ da amostra esfoliada).	52
Figura 4.3- (a) Padrão de SAXS das p-NF/TBA ⁺ (b) imagem de MET das p-NF/TBA ⁺ .	53
Figura 4.4- Curvas termogravimétricas dos precursores Na-NF e p-NF e o material esfoliado com TBAOH.	55
Figura 4.5 - Espectro FT-IR do material p-NF/TBA ⁺ .	56
Figura 5.1 - Gráficos de distribuição de espessuras das eLT (a) antes da esfoliação p-NF e (b) após a esfoliação p-NF/TBA ⁺ , (c) Imagem 2D de AFM de uma folha esfoliada de p-NF/TBA ⁺ e (b) perfil transversal ao longo da linha branca.	64
Figura 5.2- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras p-NF/TBA ⁺ , TiO ₂ -Acac CTC, HM-1, HM-2 e MF e a respectiva (b) distribuição de poros.	65
Figura 5.3- Espectro de Raman das p-NF/TBA ⁺ .	66
Figura 5.4- (a) Padrão de DRX ajustado pelo método de LeBail, (b) gráfico de distribuição de tamanho das partículas de TiO ₂ -Acac (CTC), (c) Micrografia de MET e (d) espectro Raman das nanopartículas de TiO ₂ -Acac (CTC).	67
Figura 5.5- Curva termogravimétrica do TiO ₂ -Acac (CTC).	68
Figura 5.6- (a) TiO ₂ -xerogel e (b) gráficos Kubelka-Munk dos materiais Degussa P-25, HM-1, TiO ₂ -Acac CTC, MF, HM-2, p-NF/TBA ⁺ e HM-2 400/C.	69
Figura 5.7- curvas de TGA dos nanohíbridos mesoporosos (a) antes da calcinação (PC) e (b) calcinados a 300 °C.	70
Figura 5.8- Espectros FT-IR dos nanohíbridos mesoporosos antes da calcinação (PC em preto) e depois de calcinadas a 300 °C (vermelho) das amostras (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.	71
Figura 5.9 - (a) Padrões de DRX das amostras HM-1, HM-2 e MF e (b) Padrões de SAXS das amostras HM-1 e HM-2.	72
Figura 5.10 - Imagem de MET do material HM-2, ilustrando as nanopartículas suportadas sobre as nanofolhas esfoliadas.	73

Figura 5.11- Curva de PL dos nanohíbridos mesoporosos HM-1, HM-2, MF e dos componentes individuais p-NF/TBA ⁺ e TiO ₂ -Acac CTC.	75
Figura 5.12- Esquema representativo da separação de carga na heterojunção dos nanohíbridos das nanofolhas lepidocrocitas de ferrititanato e anatásio.	75
Figura 5.13- Teste de degradação fotocatalítica de NO, (a) Curva de degradação C/C ₀ versus tempo, dos nanohíbridos e seus componentes e (b) valores da área de integração da degradação de NO.	76
Figura 5.14- Gráficos da energia de Urbach dos materiais (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.	78
Figura 5.15- Espectros de XPS referente aos oxigênios da rede (pico maior) e ao oxigênio hidroxílico, (a) HM-1, (b) HM-2 e (C) MF.	79

Lista de Abreviaturas

TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
Acac	Acetilacetona
OMS	Organização mundial da saúde
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
MP	Material particulado
ppm	partes por milhão
AEA	Agência Europeia de ambiente
HC	Hidrocarbonetos
FCC	Processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado
RSNC	Redução seletiva não catalítica
RCS	Redução catalítica seletiva
POAs	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
Am	Massa de ar
ASTM	Sociedade americana de testes em materiais
K_{CT}	taxa de transferência de carga
K_R	Taxa de recombinação elétron/buraco
M	Vacâncias ou átomos metálicos
A	Cátions alcalinos
\emptyset	Rendimento quântico
TMAOH	Hidróxido de Tetrametilamônio
CTC	Complexo de transferência de carga
eLT	Estrutura de lepidocrocita de titanatos
<i>b</i>	Direção cristalográfica
Na-NF	Nanofolhas de ferrititanato ricas em sódio
p-NF	Nanofolhas de ferrititanato protonadas
DRX	Difração de raios-X
SAXS	Espalhamento de raios-x em baixos ângulos

MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios –X
TGA	Análises termogravimétricas
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
p-NF/TBA ⁺	Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas com TBAOH
BET	Brunauer-Emmet-Teller
S _{BET}	Área superficial específica determinada por BET
BJH	Barret-Joyner-Halenda
HPOG	Substrato de grafite pirolítico altamente orientado
AFM	Microscopia de força atômica
DRS	Espectroscopia de refletância difusa
DLS	espalhamento de luz dinâmica
PL	Espectroscopia de emissão de fotoluminescência
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética
HM-1	Heteroestruturas metodologia um
HM-2	Heteroestruturas metodologia dois
MF	mistura física
PC	prévia calcinação
α^*	Coeficiente de absorção
E _u	Energia de Urbach
ROS	Espécies de oxigênio reativo
SETOV	vacâncias de oxigênio

1

Introdução

Heteroestruturas obtidas por meio do processo de pilarização ou por meio de outros conceitos de junção de nanopartículas semicondutoras, tais como CdS, TiO₂ ou SnO₂, entre as monofolhas de compostos inorgânicos de estrutura cristalina em camadas, como a de titanatos ou niobatos, têm atraído a atenção de pesquisadores, devido às suas potenciais aplicações em fotocatalise, em processo tais como fotodegradação de compostos poluentes ou geração de H₂ a partir da degradação de H₂O [1].

A estrutura cristalina do tipo lepidocrocita se caracteriza por uma estrutura em camadas bidimensional (2D), contendo cátions metálicos que compensam a carga negativa das monofolhas, situando-se em galerias, os espaços entre as monofolhas. Diversos tipos de cátions orgânicos e inorgânicos podem ser introduzidos nas galerias dos titanatos, de estrutura lepidocrocítica, mediante o processo de troca iônica [2]. A incorporação de íons ou moléculas em soluções aquosas tais como os compostos de amônio quaternário do tipo hidróxido de tetrabutil amônio (TBAOH) no espaço intercamada (galeria) induz à expansão, podendo resultar em esfoliação, quando auxiliada por forças cisalhantes durante agitação mecânica, formando folhas individuais [3]. Quando as monofolhas são formadas por esfoliação, resultando numa solução coloidal de nanofolhas individuais (monofolhas) em suspensão, estas podem ser reorganizadas (reempilhadas em alguns casos) na presença de um agente pilarizante ou material semicondutor em dimensões nanométricas formando heteroestruturas híbridas pilarizadas ou não, micro ou mesoporosas [4].

Desta forma, a inserção das nanopartículas entre as monofolhas e o reempilhamento sucessivo destes dois componentes leva à formação de morfologias porosas que favorecem o aumento da área específica. Além disso, estas nanoestruturas híbridas favorecem a atividade fotocatalítica também devido à supressão da rápida recombinação dos elétrons livres e buracos eletrônicos fotoinduzidos, proporcionando assim aumento da eficiência fotocatalítica [4,5].

Com o intuito de promover as reações redox, que resulte na formação de espécies reativas oxidantes, tais como os radicais OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$, esta heterojunção deve apresentar potencial redox suficientemente positivo para que os buracos eletrônicos, na banda de valência (BV), oxida $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$, enquanto o potencial redox dos elétrons fotogerados na banda de condução (BC) deve ser suficientemente negativo, capaz de reduzir as moléculas de O_2 adsorvidas na superfície.

O foco do presente estudo é o desenvolvimento de uma heteroestrutura de dois semicondutores com capacidade de reduzir a taxa de recombinação elétron/buraco através de uma intensa separação de carga, e ao mesmo tempo sendo sensível ao espectro de luz visível. A separação de carga estaria sendo alcançada por meio da injeção de elétrons livres dentro da BC do TiO_2 na forma de anatásio, provenientes do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da acetilacetona (Acac), ligada às partículas de anatásio, seguida da sua injeção dentro dos orbitais d desocupados do Fe^{3+} localizados dentro da banda de energia proibida das nanofolhas de ferrititanatos. Ao mesmo tempo, a absorção da luz visível poderia ser assegurada através das nanofolhas de ferrititanatos, considerando-se a interação dos níveis energéticos do Fe^{3+} com a luz, bem como pela formação de complexo de transferência de carga (CTC), entre as nanopartículas de anatásio e Acac. Um esquema geral que resume a proposta para a formação deste material é ilustrado na figura 1.1.

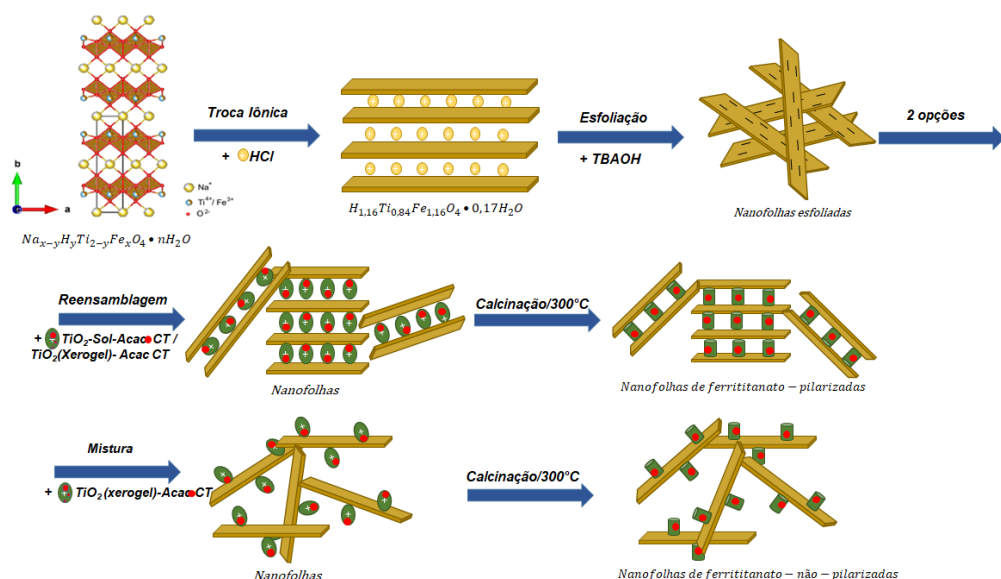


Figura 1.1- Esquema geral do processo de formação de heteroestruturas híbridas mesoporosas, partindo de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO_2 anatásio-Acac CTC.

Este documento está dividido em 7 capítulos, incluindo a introdução. A revisão bibliográfica corresponde ao capítulo 2 e nela são apresentados os fundamentos do processo de formação das heteroestruturas mesoporosas e as direções atuais quanto às otimizações das propriedades fotocatalíticas dos nanomateriais. A seguir, no capítulo 3, são detalhados os objetivos da tese de doutorado. No capítulo 4 é descrito o processo de síntese, troca iônica e esfoliação das nanofolhas de ferrititanato da estrutura lepidocrocítica. No capítulo 5 é descrito o desenvolvimento de novos nanohíbridos mesoporosos de ferrititanato acoplados a um complexo de transferência de carga englobando sua síntese, caracterização e atividade na conversão fotocatalítica do gás. Finalmente no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros, e capítulo 7 contém as referências bibliográficas.

2

Revisão Bibliográfica

2.1. Gases poluentes atmosféricos e suas consequências na saúde humana

Cada vez há mais preocupação pelo impacto da qualidade do ar na saúde humana. A poluição atmosférica é definida como qualquer contaminação do ar, seja exterior ou interior, por compostos químicos, contaminantes orgânicos ou inorgânicos, como reportado na literatura e pela organização mundial da saúde (OMS). Os poluentes atmosféricos podem ser classificados em três categorias (vide figura 2.1) [6]:

1. Contaminantes gasosos, orgânicos e inorgânicos:

- Compostos orgânicos voláteis (VOC_s)
- Monóxido de carbono (CO)
- Óxidos de nitrogênio (NO_x)
- Óxidos de enxofre (SO_x)

2. Agentes patogênicos:

- Bactérias.
- Vírus
- Fungos.

3. Material particulado:

- Sólidos orgânicos e poluentes inorgânicos.
- Agentes patogênicos

A emissão de gases poluentes na atmosfera não afeta somente a qualidade do ar local visto que pode migrar por longas distâncias causando desta forma problemas ambientais na escala regional ou global. Poluentes ambientais atmosféricos gerados no leste da Ásia têm sido reportados viajando através do oceano Pacífico, causando um incremento de sua concentração no oeste dos Estados Unidos [7]. A qualidade do ar está sendo comprometida pelo aumento excessivo de material particulado (MP), óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio,

que representam os principais poluentes atmosféricos [8]. Muitas destas espécies poluentes são derivadas da queima de combustíveis fósseis, consideradas fontes de emissão primária (figura 2.1) [6]. Por sua vez, os poluentes primários SO_2 , NO_x , VOC_s e MP são precursores na geração de poluentes secundários (figura 2.1). Estes poluentes são responsáveis pela formação do smog fotoquímico e a neblina poluidora que afeta a saúde pública mundial [7].

As principais implicações na saúde humana estão relacionadas a enfermidades respiratórias crônicas e pulmonares assim como doenças cardiovasculares e câncer de pulmão [6]. Entretanto, a saúde humana não é a única comprometida por causa da poluição atmosférica. A sobrevivência e a diversidade da flora e a fauna nas diferentes regiões do mundo estão sendo ameaçadas pelas chuvas ácidas e pelo crescimento desmesurado de fungos [6].

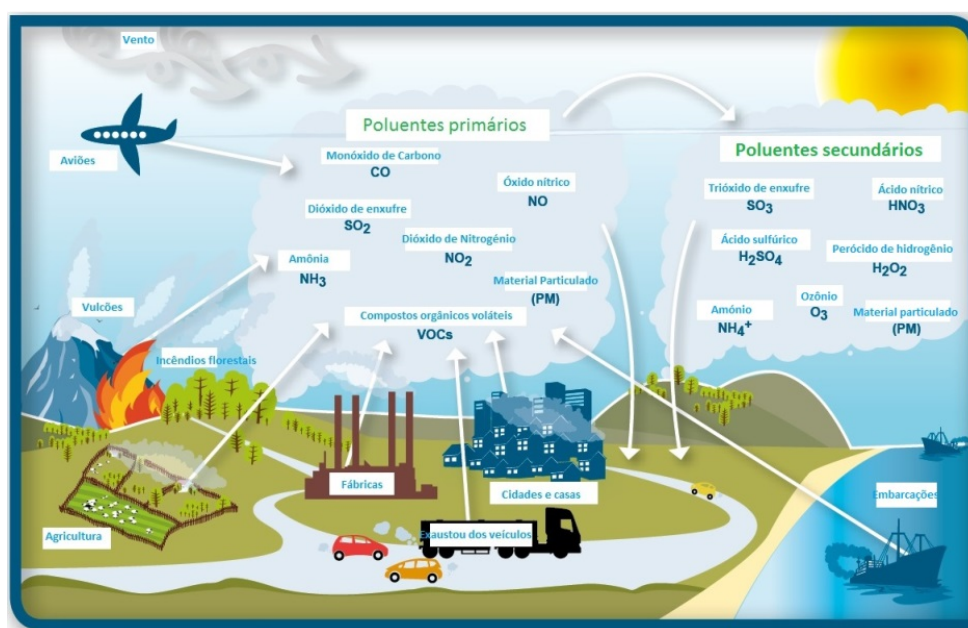


Figura 2.1- Esquema das principais fontes geradoras de poluentes atmosféricos primários e secundários [9].

Diversos estudos conduzidos na Europa, América do Norte e Ásia, associam a poluição do ar nas grandes cidades ao número de internações hospitalares, relacionadas principalmente às doenças pulmonares, respiratórias e cardiovasculares [10]. Um estudo realizado na Noruega num grupo de 16000 pessoas com idade entre os 40 e 49 anos na cidade de Oslo desde em 1972 até 1998 mostrou que 25% dessas pessoas morreram como consequência de doenças decorrentes da exposição ao NO_x em áreas residenciais. Em 1973 na cidade de

Gothenburg na Suíça, outra pesquisa obteve resultados similares no estudo de pessoas na faixa etária de 48-52 anos, a mortalidade não acidental incrementou em 6% por complicações de doenças relacionadas à exposição de NO_x [11].

A Agência Europeia do Ambiente (AEA) reportou que 8% da população Europeia está exposta a níveis excessivos do poluente atmosférico NO_2 [12].

Na China, a geração de energia por combustão de carvão contribui com a maior emissão de poluentes ambientais no ar. No ano 2015 foi reportado um aumento de 479% no consumo de carvão no período entre 1990 e 2010. As usinas movidas a carvão são as responsáveis pelo aumento de 56% e 335% nas emissões de SO_2 e NO_x , respectivamente. Estima-se que a combustão de carvão empregado na geração de energia e de uso doméstico é responsável pelo incremento do material particulado (MP) nas grandes cidades. Além disso, a emissão de MP afeta as mudanças climáticas pela absorção ou espalhamento de radiação solar podendo influenciar também na formação de nuvens [7].

No ano 2012, na área metropolitana de São Paulo, as fontes móveis poluidoras atmosféricas (veículo de transporte) foram responsáveis pela emissão de 97% do total de emissão de monóxido de carbono (CO), 77% de hidrocarbonetos (HC), 80% de óxidos de nitrogênio (NO_x), 37% de óxidos de enxofre (SO_x) e 40% de MP na atmosfera [13]. Porém, no caso específico do Brasil, o impacto ambiental gerado pelos combustíveis fósseis é mais relevante devido ao petróleo doméstico possuir um elevado conteúdo de compostos aromáticos e nitrogenados, resultando deste modo numa elevada emissão de NO_x a partir das grandes fontes estacionárias, como as refinarias de petróleo, nas quais ocorre o processo de craqueamento catalítico (FCC). Os óxidos de nitrogênio são os poluidores atmosféricos mais abundantes e sua degradação será o foco do desenvolvendo desta pesquisa [14].

O óxido de nitrogênio NO_x , que é uma mistura de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), quando liberado ao meio ambiente participa da formação da chuva ácida em conjunto com os óxidos de enxofre, do efeito estufa e da poluição fotoquímica em presença do monóxido de carbono, e causa problemas no trato respiratório como a formação de edemas pulmonares e a redução da capacidade do sangue de transformar a hemoglobina em metahemoglobina [8,12].

As fontes primárias artificiais de emissão de NO_x tais como exaustão dos carros, combustão de carvão em plantas industriais e usinas termoeletricas, processos químicos industriais, principalmente na indústria do refino de petróleo, são os responsáveis pela maior contribuição na geração e liberação deste poluente na atmosfera [8,15]. As regulamentações ambientais atuais estão sendo mais restritivas a ponto de se tornar necessário aliar os processos convencionais e alternativos para a degradação dos gases poluentes com o intuito de amenizar o impacto ambiental e, portanto, suas consequências à saúde humana [14].

2.2.

Remediação ambiental na despoluição em fontes estacionárias do NO_x

Com o intuito de atingir as exigências impostas pelas regulamentações ambientais, novas tecnologias têm sido desenvolvidas nos últimos 15 a 20 anos e empregadas no controle da poluição atmosférica em fontes estacionárias para prevenir a formação de NO_x durante o processo de produção. Estas técnicas são referidas como primárias. Algumas das técnicas de prevenção incluem a substituição de combustível comum por combustíveis com baixo nível de nitrogênio ou o uso de aditivos no pré-tratamento de combustíveis. Porém, estas modificações implicam em elevados custos e possuem uma eficiência baixa quanto ao exigido pelas legislações atuais e nem sempre podem ser aplicadas [16]. Estratégias para a prevenção dos poluentes também incluem melhorias no processo de produção e eficiência no saneamento industrial.

Atualmente, os métodos mais comumente utilizados para *remoção* de poluentes no ar incluem a filtração e adsorção, tais como filtração de gás e filtração por adsorção de gás. No entanto, é notável uma deficiência potencial nos processos anteriormente mencionados, limitando-os, apenas, à remoção física. Em contraste, as técnicas de decomposição dos poluentes são as mais eficientes [6].

Existem métodos de remoção convencionais e alternativos focados na eliminação dos gases poluentes NO_x [16,17].

2.2.1.

Métodos convencionais para a degradação de NO_x

Algumas das técnicas convencionais no controle pós-produção de NO_x são o método de redução seletiva não catalítica (RSNC) e a redução catalítica seletiva (RCS). O método RSNC consiste na absorção de óxidos de nitrogênio em água ou em solução alcalina. Este método requer equipamentos de grande porte, tais como torres de absorção para o tratamento de volumes excessivos de gases poluentes, sendo de elevado custo. Este método é economicamente inviável quando a concentração dos gases NO_x é igual ou inferior a 200 ppm [16,17].

Os métodos RSC mostram-se mais eficientes e capazes de atingir 90% na redução de NO_x. Os catalisadores têm como objetivo aumentar a velocidade das reações químicas envolvidas no processo de degradação, com o intuito de gerar um método mais eficiente na redução do NO_x à N₂. Na RSC o poluente NO_x geralmente é misturado com um agente redutor do tipo monóxido de carbono, gás natural, metano, butano, amônia de purga para plantas, nafta ou hidrogênio. O processo de redução ocorre na presença de um catalisador. A escassez ou elevado custo destes agentes redutores tornam este método de controle de NO_x nem sempre atrativo [17]. A NH₃ é o agente redutor mais implementado na degradação de gases poluentes NO_x emitidos pelas fontes estacionárias. Entre as vantagens particulares do uso da NH₃ está à alta seletividade da reação de amônia com NO na presença de oxigênio. A amônia tem que estar perfeitamente distribuída para garantir um valor adequado na relação NH₃/NO_x. Contudo, o emprego de amônia gera alguns problemas devido aos riscos de vazamento e à dificuldade no transporte e armazenamento [18].

2.2.2.

Métodos alternativos para a degradação de NO_x

2.2.2.1.

Processos oxidativos avançados (POAs)

Um grupo de tecnologias alternativas de despoluição ambiental que vêm sendo desenvolvido é chamado de processos oxidativos avançados (POAs), mencionados pela primeira vez em 1989 por Glaze e Kang [19] na realização da modelagem cinética para a oxidação de compostos orgânicos como ozônio e

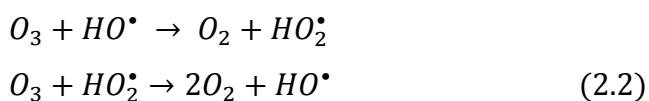
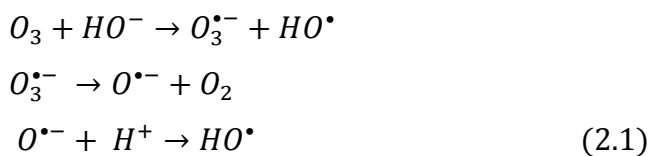
peróxido de hidrogênio [19]. O processo POA se caracteriza pela formação e utilização de espécies transitórias (reativas) oxidantes, tais como os radicais hidroxila (HO^\bullet) que, devido ao elevado potencial de oxidação ($E_0=2,8 \text{ V}$), podem reagir com uma grande variedade de compostos poluentes presentes no ar ou em efluentes, oxidando-os em outras espécies ou promovendo sua total mineralização em produtos, considerado, inócuos para o médio ambiente, tais como CO_2 e H_2O [20,21]. As principais características do radical HO^\bullet são curto tempo de vida, elevado poder oxidativo, comportamento eletrofílico e alta reatividade não seletiva [21,22]. Os POAs são divididos em processos homogêneos e heterogêneos conforme o número de fases envolvidas. No processo homogêneo o catalisador encontra-se dissolvido no solvente formando uma solução [23]. Entre estes processos destacam-se os que adotam o uso de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a decomposição catalítica em meio ácido (reação foto-Fenton) [20]. Em comparação, a fotocatalise heterogênea é geralmente baseada no fenômeno de superfície em materiais semicondutores sendo o TiO_2 o mais estudado. Os átomos da superfície agem como sítios de reação [24].

2.2.2.1.1.

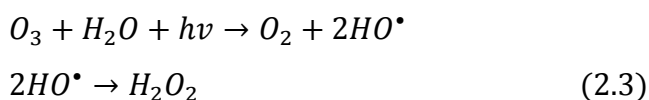
Oxidação por ozônio (O_3)

O ozônio é considerado um poderoso agente oxidante ($E_0= 2,07\text{V}$) que pode atuar por mecanismo direto ou indireto [25,26]. De forma direta devido à reação entre o ozônio e os compostos dissolvidos, mediante a adição eletrofílica entre as moléculas de O_3 com átomos de densidade de carga negativa ou com insaturações presentes nos compostos orgânicos e inorgânicos. Já o mecanismo indireto compreende a decomposição da molécula do ozônio e a formação de radicais hidroxila em meio alcalino ou por irradiação UV de ozônio [25,26].

No meio alcalino se dá a formação de radicais hidroxila mediante a reação do O_3 com os grupos OH^- presentes na solução, como descrito na equação 2.1 [21]. No entanto, no mecanismo de reação em pH básico os radicais OH^\bullet gerados podem reagir com o O_3 formando radicais perhidroxila (HO_2^\bullet) pouco reativos que reagem novamente com O_3 gerando uma vez mais os radicais OH^\bullet , como descrito na equação 2.2 [21].



A radiação de luz ultravioleta pode incrementar a formação de radicais HO^\bullet e, conseqüentemente, gerar um incremento na eficiência de degradação. No mecanismo de reação pode-se dar a formação de H_2O_2 como subproduto, mas, também pode ser degradado pelo mesmo mecanismo H_2O_2/UV incrementando assim a eficiência de degradação como descrito na reação 2.3 [21]



Entre as vantagens da oxidação por ozônio está a formação de radicais hidroxila partindo do O_3 e H_2O_2 sem a contribuição necessária da irradiação UV, embora a combinação $O_3/H_2O_2/UV$ acelere a produção de radicais hidroxila e aumente a eficiência do processo de oxidação. Um dos inconvenientes da ozonização está relacionado ao custo de produção do O_3 . Seu período de vida curto e baixa solubilidade em meios aquosos, demandando um fornecimento constante de ozônio no meio reacional [22,26].

2.2.2.1.2. UV/ H_2O_2

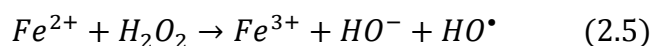
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um ácido fraco com um potencial oxidante ($E_0=1,77$ V) relativamente alto, mas ineficiente na formação de radicais hidroxila. As reações lentas fazem com que o processo oxidativo dos poluentes seja pouco produtivo [21]. Contudo o H_2O_2 só é considerado como um POA eficiente quando combinado com outros agentes tais como a radiação UV, a luz solar ou a presença de catalisadores, fatores que incrementam a velocidade de reação [21]. O acréscimo da concentração de H_2O_2 pode aumentar a eficiência de reação, mas o aumento excessivo gera reações que consomem radicais HO^\bullet

[21,26]. A luz UV fornece a energia suficiente para quebrar as ligações O-O do peróxido de hidrogênio em solução, gerando assim os radicais hidroxilas como descrito na equação 2.4 [22].

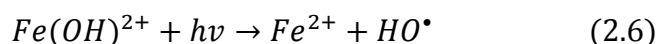


2.2.2.1.3. Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton baseia-se na transferência eletrônica entre H_2O_2 e Fe^{2+} que age como um catalisador homogêneo em meio ácido, produzindo radicais hidroxila como descrito na equação 2.5 [27].



Quando a reação Fenton é irradiada com luz ultravioleta o processo muda e é denominado de foto-Fenton. Na solução aquosa os íons Fe^{3+} , produtos da reação Fenton, existem na forma de aquo/hidroxo complexos, cuja proporção depende do pH [26,27]. A irradiação UV promove um elétron no orbital do ligante para um orbital no átomo metálico reduzindo o Fe^{3+} em Fe^{2+} regenerando assim o ferro para dar continuidade à reação com peróxido de hidrogênio e aumentar a eficácia na produção de radicais hidroxila (vide equação 2.6) [26].



Um fator limitante na eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton está relacionado ao controle do pH. Valores em torno de 3.0 são considerados adequados para o progresso da reação, no entanto valores acima de 3.0 formam precipitados na forma de hidróxidos insolúveis com Fe^{3+} e valores abaixo de 2.5 são geradas concentrações altas de H^+ que podem capturar radicais hidroxila [26,27].

2.3.

Fotocatálise heterogênea como uma alternativa de remediação ambiental

Entre as novas tecnologias sustentáveis destaca-se a fotocatalise heterogênea, cuja principal característica, e talvez a mais importante, esteja relacionada com o uso da energia proveniente de fontes naturais renováveis como a luz solar, sendo a mesma abundante em uma significativa parte do mundo. As potenciais aplicações da fotocatalise se encontram nos seguintes campos: produção de hidrogênio combustível a partir da degradação da H_2O , fotodecomposição ou foto-oxidação de substâncias perigosas, fotossíntese artificial, superhidrofilicidade fotoinduzida e conversão fotoeletroquímica, entre outras aplicações [28]. O foco nas pesquisas de semicondutores fotocatalíticos está voltado em resolver uma grande variedade de problemas relacionados com despoluição ambiental. A eficiência dos processos fotocatalíticos tem sido demonstrada na destruição de microrganismos tais como bactérias e vírus, na inativação de células cancerígenas, no controle de odores, na produção de hidrogênio e na degradação de moléculas inorgânicas, entre outros [29]. A simplicidade e a flexibilidade e uso de fontes renováveis (luz solar) dos sistemas fotocatalíticos heterogêneos geram vantagens únicas no processo de degradação dos poluentes atmosféricos [6].

Normalmente referencia-se como uns dos precursores na área da fotocatalise o trabalho realizado por Fujishima e Honda em 1972 [20,24,30], com a descoberta da forma de decompor as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio usando luz visível sem a aplicação de voltagem externa numa célula fotoeletroquímica, empregando como eletrodo o semicondutor TiO_2 [30]. Porém, o histórico da introdução do termo fotocatalise desde seus primórdios encontra-se detalhada na revisão publicada por Serpone et al [31]. A primeira aparição do termo fotocatalise ocorreu em 1910 com o cientista Russo Plotnikow [31]. Um conceito similar foi descrito e introduzido na França por Landau em 1913, que estudou a decomposição do ácido oxálico sob a luz UV na presença de sais de urânio assim como outros agentes fotocatalíticos que envolvem elementos do grupo VI A da tabela periódica (O, S, Se, Te) [31]. Conforme reportado por Landau, a fotocatalise poderia ocorrer mesmo quando o agente catalítico fosse insolúvel no

meio, fato que chamou imediatamente a atenção ao reconhecimento implícito do conceito da fotocatalise heterogênea pela primeira vez [31].

2.3.1.

Mecanismo de reação e semicondutores fotocatalíticos

As reações químicas podem ser aceleradas na presença de semicondutores que permitem a absorção de fótons de luz correspondente ao comprimento de onda adequado à estrutura da banda proibida. Geralmente os semicondutores, tais como TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , ZrO_2 , e SnO_2 , são selecionados como fotocatalisadores devido às suas bandas de energia proibida estreitas, conforme representado na figura 2.2 [32]. O processo fotocatalítico envolve a absorção de fótons para a produção de estados eletrônicos excitados altamente reativos.

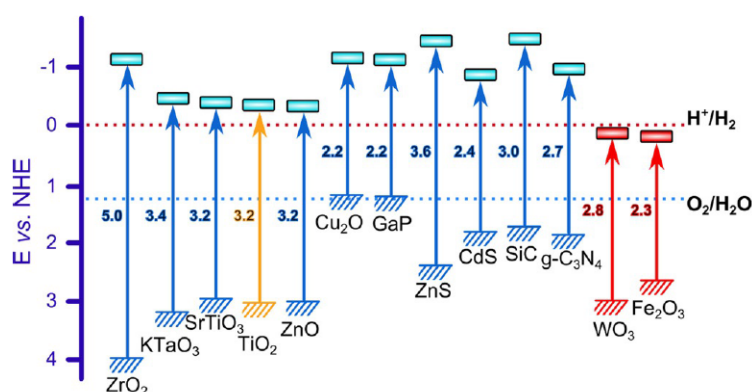


Figura 2.2- Bandas de energia proibida de vários semicondutores, e suas posições em relação ao potencial redox [33].

No mecanismo de reação da fotocatalise heterogênea, descrito na figura 2.3, os elétrons da BV do semiconductor fotocatalítico são excitados pela radiação do espectro visível e/ou UV para a banda de condução com uma energia igual ou superior a banda de energia proibida, resultando na formação de um par elétron (e^- na BC) - buraco (h^+ na BV), representado por e^-/h^+ , com alto poder redox. Posteriormente os buracos na BV reagem com as moléculas de H_2O ou grupo OH^- adsorvidos na superfície do semiconductor formando radicais OH^\bullet e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e, como resultado do acoplamento destas duas espécies, radicais superóxidos OOH^\bullet [32]. Por sua vez, os elétrons na BC reduzem O_2 formando radicais superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ [6,32,34].

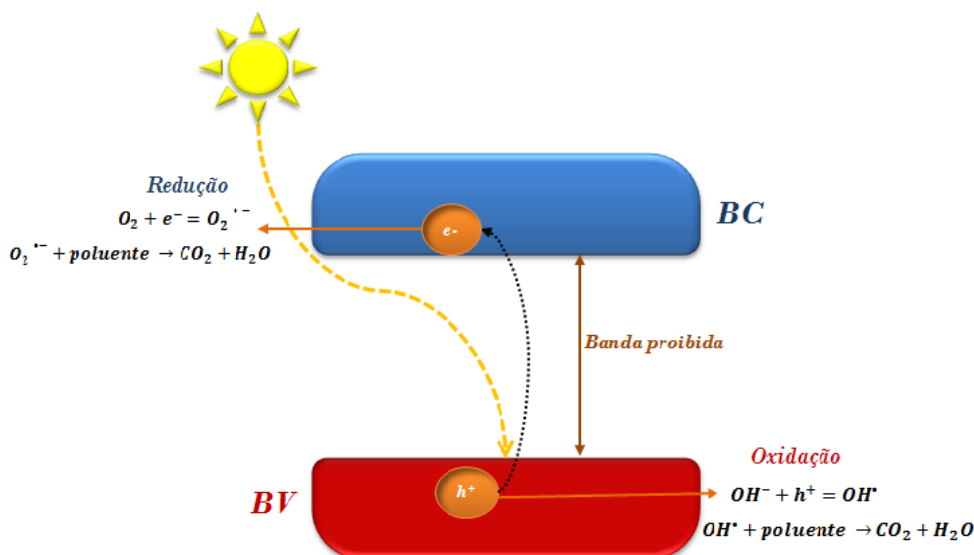
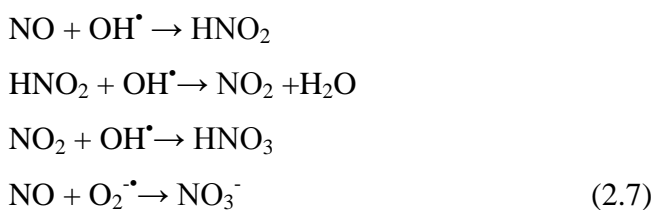


Figura 2.3- Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica num semicondutor para a degradação a CO_2 e H_2O de poluentes orgânicos.

Uma grande variedade de poluentes orgânicos são desativados, transformados ou degradados em CO_2 e H_2O , mediante a interação dos elétrons livres e buracos eletrônicos e outros radicais com as moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor [35]. O processo fotocatalítico para a degradação do gás inorgânico NO_x se dá principalmente pela interação dos radicais oxidantes, tais como $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, com as moléculas de NO/NO_2 adsorvidas na superfície do fotocatalisador, conforme descrito na equação (2.7) [15].



A formação dos radicais oxidantes apenas é possível devido à banda de energia proibida dos materiais semicondutores (figura 2.3) que permite que os pares fotogerados e^-/h^+ iniciem as reações redox na superfície do material (figuras 2.3 e 2.4) [32]. Entre as condições que influenciam a eficiência do processo fotocatalítico, a quantidade de carga gerada através da irradiação do semicondutor para a formação do par elétron/buraco é considerada um fator determinante. Contudo, os semicondutores perfeitos deveriam possuir uma energia de banda proibida suficientemente reduzida para poder apresentar uma absorção eficiente

compatível com o espectro de luz solar, considerando que a maior parte do espectro solar corresponde as luzes visível e infravermelho, como representado na figura 2.5 (energia proibida $\ll 3,0$ eV), além de minimizar a reflexão e a dispersão da luz [36]. Em outras palavras, os fótons absorvidos pelo material devem ser eficientes na geração de cargas excitadas [37].

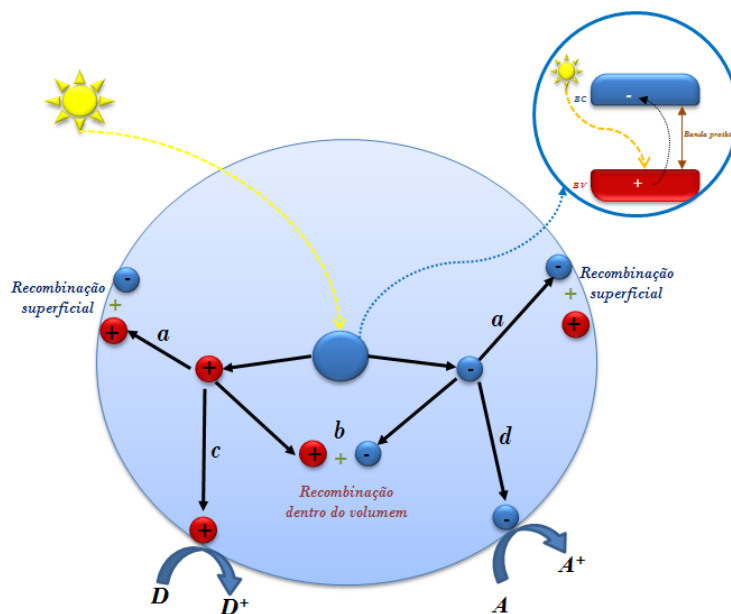


Figura 2.4- Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica (a) Recombinação do par e^-/h^+ na superfície, (b) recombinação de e^-/h^+ dentro do volume, (c) reação dos buracos com espécies adsorvidas na superfície doadoras de elétrons (D) e (d) reação dos elétrons com as espécies aceitadoras de elétrons (A) adsorvidas na superfície do material [6,39].

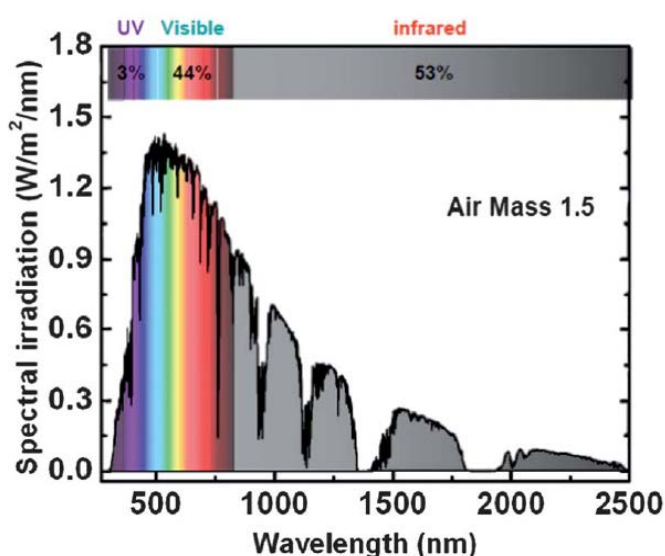


Figura 2.5- Espectro de radiação solar global terrestre (AM1,5) baseado na referência ASTM [38].

Uma vez gerado o par e^-/h^+ , um dos dois processos competitivos, a recombinação ou a separação das cargas, ocorrerá no fotocatalisador, como representados no esquema da figura 2.4. A recombinação de carga diminui a eficiência quântica das reações fotocatalíticas. A eficiência do processo fotocatalítico é medida como rendimento quântico que é definido como o número de pares e^-/h^+ gerados por número de fótons absorvidos. Contudo, a habilidade de medir a quantidade de luz absorvida no material semiconductor é difícil em sistemas heterogêneos, como consequência do espalhamento da luz na superfície do fotocatalisador. Portanto, se assume que toda a luz é absorvida e a eficiência é citada como um rendimento quântico aparente. Para determinar a eficiência ou rendimento quântico aparente, devem ser consideradas todas as probabilidades e caminhos dos elétrons e buracos (figura 2.4) [39]. O rendimento quântico de um sistema ideal (ϕ) é dado pela seguinte relação (equação 2.8):

$$\phi = \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (2.8)$$

Onde ϕ é proporcional à taxa de transferência de carga (K_{CT}) e inversamente proporcional à soma da taxa de transferência de carga (K_{CT}) e a taxa de recombinação elétron-buraco (K_R) dentro e na superfície do material [39].

É apropriado, também, definir o rendimento quântico aparente, conforme escrito a seguir (equação 2.9):

$$\phi = \frac{KCo}{IRV} \quad (2.9)$$

Onde o numerador define a taxa de degradação da molécula reagente, enquanto o denominador define a taxa de incidência de fótons sobre a superfície do fotocatalisador; k (s^{-1}) é constante cinética, C_0 ($mol \cdot L^{-1}$) é concentração inicial.

Os elétrons foto-excitados retornam à banda de valência emitindo radiação durante o processo de recombinação. Este fenômeno pode acontecer dentro do volume ou na superfície do semiconductor [32] (figura 2.4 (a) e (b)). Como resultado, apenas uma pequena fração de elétrons e buracos foto-gerados têm a oportunidade de participar das reações redox. Entretanto, a maioria é consumida mediante a recombinação não-produtiva [36]. Os processos que consomem

elétrons excitados, tais como a recombinação e captura de cargas interferem de forma preponderante na eficiência de fotodegradação [37]. As reações de aprisionamento dos elétrons fotogerados, mediante a redução dos íons de Ti^{+4} da superfície do semicondutor em Ti^{3+} , acontecem em aproximadamente 30 ps enquanto a recombinação ocorre em 10 ns [32]. A modificação da superfície dos semicondutores com a adição de metais dopantes ou combinação com outros semicondutores propicia o decréscimo da taxa de recombinação e^-/h^+ , e por consequência o incremento da eficácia quântica dos processos fotocatalíticos [39].

Os radicais OH^\bullet e O_2^\bullet formados com sucesso na superfície do semicondutor têm como papel a degradação dos poluentes orgânicos ou inorgânicos, também adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Por tal motivo, a área específica do semicondutor desempenha um papel importante na eficiência do processo de fotodegradação. O incremento da área específica é equivalente ao aumento de sítios expostos por unidade de peso, na qual é iniciado o processo de fotocatalise. Os sítios ativos (Com ligações faltantes) são imprescindíveis para a adsorção de moléculas de O_2 e H_2O para sua posterior reação com os elétrons e buracos fotogerados facilitando assim a formação dos radicais oxidantes [6].

Os nanomateriais têm atraído uma atenção considerável nos processos fotocatalíticos devido às suas propriedades físicas e químicas únicas quando comparadas a de materiais não-nanométricos. Os nanomateriais aparecem numa variedade de formas tais como nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanobastões, redes nanoporosas, entre outras estruturas nanométricas mais complexas [36]. Quando o tamanho dos materiais decresce, a porcentagem de átomos na superfície e a relação superfície/volume aumentam drasticamente. Por exemplo, a superfície de uma partícula de 100 nm possui menos de 0,2 % dos átomos de sua constituição, 10% para uma partícula de 10nm e aproximadamente 90% dos átomos encontram-se na superfície de partículas de 2 nm [37]. Os átomos na superfície não têm todas as suas ligações satisfeitas e portanto, são mais ativos que os do volume e tendem a formar ligações com moléculas ou átomos e partículas adjacentes, reduzindo a energia total livre de Gibbs em compensação [37].

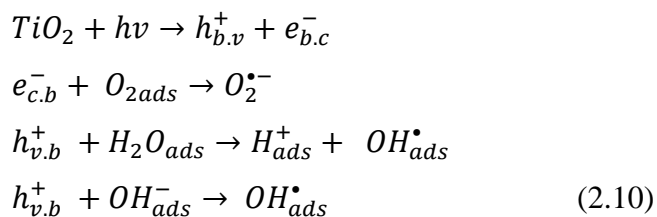
Elevadas atividade fotocatalítica e estabilidade físico-química são propriedades fundamentais que o fotocatalisador deve possuir. O processo fotocatalítico nos semicondutores continua apresentando algumas limitações que

afetam sua eficiência, restringindo assim o uso prático. As estratégias comumente adotadas com o intuito de melhorar a eficácia fotocatalítica são [6]:

- Incremento da geração do par elétron/buraco (banda de energia proibida mais estreita) por meio do aumento da absorção da luz na faixa do visível;
- Decréscimo da recombinação e^-/h^+ (redução da distância de difusão para a superfície, separação do par elétron-buraco) por meio, por exemplo, de formação de heteroestruturas;
- Aumento da área específica (formação de nanomateriais desaglomerados) e da concentração de sítios ativos na superfície pela formação de cristais com as facetas fora de equilíbrio;
- Elevação da estabilidade do semicondutor contra a fotocorrosão (aumento do tempo de vida útil) [6].

2.3.2. Fotocatalisador de TiO_2

Entre os fotocatalisadores que vêm sendo estudados, o dióxido de titânio exibe algumas vantagens perante os outros semicondutores, por tratar-se de um material não tóxico, abundante, com elevada estabilidade fotoeletroquímica e relativamente baixo custo [40]. O TiO_2 é comumente usado em processos fotocatalíticos com um amplo espectro de aplicações tais como: geração de H_2 , autolimpeza, purificação de água, purificação de ar, esterilização de ambientes, entre outros [35]. No entanto, sua eficiência fotocatalítica não é tão boa quanto o esperado, devido ao fato do TiO_2 não captar mais do que 5% do total da energia solar (figura 2.4), ficando restrito a absorver na região ultravioleta, com aproveitamento baixo da luz solar [28]. Isto é consequência da largura da sua banda de energia proibida que oscila entre 3 e 3,2 eV, dependendo do tipo de estrutura do TiO_2 , fazendo com que o semicondutor só possa captar radiação com comprimentos de onda menores que 400 nm, para que os elétrons da BV sejam fotoexcitados para a BC gerando assim o par e^-/h^+ [35]. As reações da ativação fotocatalítica no semicondutor de TiO_2 quando irradiado com luz UV são detalhadas na equação 2.10.



Existem três principais formas cristalinas polimórficas do TiO_2 : sendo estas anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico) [35]. A estabilidade das formas polimórficas do TiO_2 depende do tamanho dos cristais. Por exemplo, o rutilo é a fase de equilíbrio termodinâmico, porém o anatásio é a fase mais estável para nanopartículas com os tamanhos inferiores a 11 nm, enquanto a brookita foi determinada mais estável quando suas nanopartículas ficam entre 11 e 35 nm [41]. As formas polimórficas de rutilo e anatásio são comumente usadas em fotocatalise, sendo que o anatásio apresenta maior atividade fotocatalítica. A estrutura cristalina do rutilo e do anatásio representadas na figura 2.6 podem ser descritas em termo de cadeias de octaedros de TiO_6 . Cada íon de Ti^{4+} está rodeado por um octaedro de íons de O^{2-} . Os octaedros no rutilo não são regulares exibindo uma ligeira distorção. Por sua vez, os octaedros no anatásio são significativamente distorcidos (figura 2.6). A alteração da estrutura da rede cristalina causa diferença na densidade e na estrutura eletrônica de bandas entre as duas formas polimórficas, por exemplo, o rutilo apresenta uma energia de banda proibida de 3,0 eV e o anatásio de 3,2 eV [6,39].

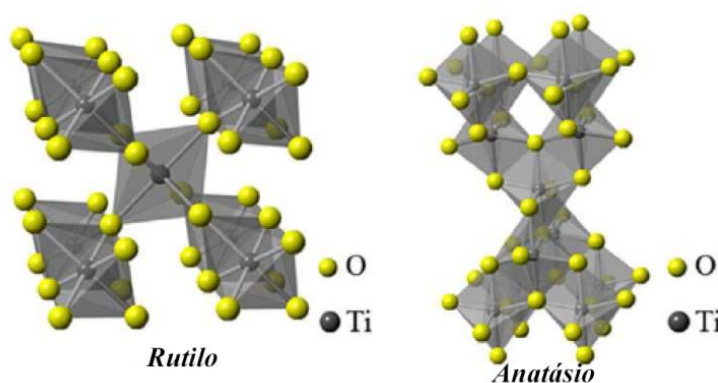


Figura 2.4- Estruturas cristalinas de TiO_2 na forma de rutilo e anatásio, respectivamente [6].

2.3.2.1.

Nanofolhas de Titanatos e sua estrutura bidimensional (2D)

Das formas cristalinas bidimensionais à base de TiO_2 destacam-se as de titanatos corrugados e as estrutura lepidocrocita. Ambas têm atraído à atenção de pesquisadores por causa da sua ordenação em camadas em duas dimensões e suas potenciais aplicações.

A estrutura lepidocrocita de titanatos com fórmula química geral $\text{A}_x\text{Ti}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ consiste em camadas bidimensionais de octaedros de TiO_6 que compartilham arestas e abrigam um íon alcalino (A) nos espaços de intercamada (galeria), Figura 2.7. A substituição por átomos metálicos de baixa valência ou vacâncias (M) nos sítios octaédricos de Ti^{4+} gera uma carga negativa nas camadas que é compensada pelos cátions alcalinos inseridos nas galerias [42,43]. Estes titanatos são caracterizados pela versatilidade na sua composição química, com diferentes combinações de *M* e *A*, *M*: Li, Mg, Zn, Cu, Co, Ni, Fe ou vacâncias e *A*: Cs, Rb, K, H, Na ou Li. Alguns exemplos são $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [11] e $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ onde \square são vacâncias [44].

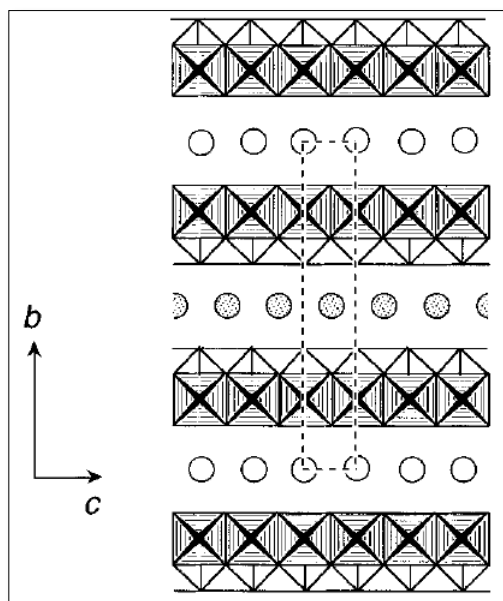


Figura 2.5- Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita de $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [44]

O método de síntese mais comum para a obtenção dos titanatos em estrutura lepidocrocita é a reação no estado sólido. Este método baseia-se em misturar TiO_2 , um metal alcalino na forma de sal do tipo carbonato e um segundo óxido de

um cátion de valência $< +4$ a altas temperaturas entre 800 e 1300 °C durante tempos longos [36,46]. A reação no estado sólido conduz à formação de estruturas cristalinas em camadas de titanatos (estrutura cristalina de lepidocrocita), formando folhas na escala de alguns micrometros com uma área específica baixa [45,47]. Outra técnica para a síntese da estrutura cristalina tipo lepidocrocita, como, por exemplo, na forma do composto $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, consiste no tratamento alcalino hidrotérmico a baixas temperaturas de areia mineral ilmenítica [42]. Esta areia a base de Fe-Ti rica no mineral ilmenita (FeTiO_3), tem baixo custo (menos de 80 dolares por tonelada) devido a sua abundancia no Brasil e é a principal fonte de obtenção de TiO_2 . É importante ressaltar que este segundo método gera estruturas cristalinas de nanofolhas de ferrititanatos com dimensão nanométrica e elevada área específica, além de consistir numa síntese energeticamente favorável quando comparada com a reação no estado sólido [42].

A não estequiometria da estrutura lepidocrocita das nanofolhas de titanatos sugere um possível mecanismo de controle da densidade de carga de intercama da, sendo a mesma uma parte importante nos processos de funcionalização por intercalação e esfoliação (43,44). Por exemplo, o estado de oxidação do Mn^{3+} em $\text{Rb}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ pode ser aumentado parcialmente a Mn^{4+} causando, consequentemente, a redução do conteúdo de Rb^+ e enfraquecimento das forças de interação eletrostática entre os íons de Rb de intercama da e as nanofolhas [43]. As propriedades físico-químicas tais como a troca catiônica, grau de hidratação e expansão das camadas que dependem da densidade de carga permitem uma variedade de aplicações das estruturas [43]. O processo de expansão das galerias nas nanofolhas de titanatos permite a esfoliação do material num meio coloidal gerando folhas individuais com espessura subnanométricas permitindo empregá-las como blocos de construção em posteriores aplicações, tais como a formação de heteroestruturas com funcionalidade controlada [42,44].

2.4.

Estratégias para melhorar a eficiência fotocatalítica nos semicondutores cristalinos baseado em TiO_2 .

2.4.1.

Efeitos da dopagem com metais de transição nos fotocatalisadores de TiO_2

A eficiência dos nanomateriais de TiO_2 quando empregados em processos fotoinduzidos ainda é baixa e uma expansão da absorção para a luz visível resultaria numa maior eficiência na utilização do espectro solar como uma estratégia para o desenvolvimento de semicondutores modificados sensíveis a luz visível [48,49]. Com o intuito de melhorar a fotoabsorção do TiO_2 , diversas pesquisas têm sido focadas na redução da energia da banda proibida dos titanatos pela dopagem com metais de transição, o que resulta numa melhora na absorção do espectro visível e favorece a atividade fotocatalítica do material devido ao estreitamento da banda de energia proibida como consequência da formação de níveis de energia no interior da banda de energia proibida, energeticamente próximos ao fundo da BC [49,50]. As primeiras tentativas de aumentar a eficiência quântica através da separação de carga foram reportadas no artigo de Kraeutler e Bard [51] que observaram uma elevada atividade fotocatalítica quando partículas de TiO_2 , na forma cristalina de anatásio, foram platinizadas [51].

Dos metais de transição empregados como dopantes, o ferro pode atuar também como uma armadilha para os buracos decrescendo a taxa de recombinação elétron/buraco fotogerados [48,50]. O processo de dopagem pode ocorrer durante a formação das nanoestruturas de titanato pela adição de diferentes sais de Fe em solução junto com o precursor de TiO_2 e NaOH, onde os átomos de Fe ocupam de forma parcial os sítios octaédricos na estrutura. Por outro lado, a dopagem pode ocorrer depois do processo de síntese das nanoestruturas pela mistura de titanatos na forma de nanotubos, por exemplo, com sais de ferro em solução por várias horas até conseguir a troca iônica. Desta forma, os íons de Fe^{+3} ocupam o espaço de intercamada pela substituição dos íons de H^+ [48].

Existem também relatos na literatura da preparação de nanoestruturas a partir de rutilo ou de areias minerais ilmeníticas [48,52]. Quando a areia mineral ilmenítica é tratada em condições alcalinas hidrotérmicas a temperaturas $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$, nanofolhas de ferrititanato com estrutura lepidocrocita são formadas [42,48]

(Figura 2.8). Diferentemente dos titanatos livres de ferro, na forma cristalina de lepidocrocita, que são semicondutores com elevada energia de banda proibida (3,8 eV) e que não absorvem na região visível [53], as lepidocrocitas de ferrititanato absorvem fortemente na faixa do visível [48].

Segundo Sakai et al., [53] as nanofolhas de titanatos da estrutura lepidocrocita e nanopartículas de anatásio formam heteroestruturas sobrepostas (tipo I) (vide figura 2.9), que podem separar as cargas, baseado em diferentes taxas de transferência de elétrons e buracos das nanofolhas de titanato para o anatásio. No caso das nanofolhas de ferrititanato, estas absorvem luz visível devido aos níveis *d* incompletos do Fe^{+3} presentes dentro da banda de energia proibida do TiO_2 [53]. Os estados totalmente ocupados do Fe^{+3} (T_{2g}) estão localizados acima da BV das nanofolhas de ferrititanato enquanto os estados não ocupados (E_g) estão posicionados abaixo da BC [54]. Portanto, a excitação dos elétrons dos estados totalmente ocupados do Fe^{+3} para a BC do ferrititanato acontece mediante a absorção de luz visível [55]. Além disso, a luz visível é também absorvida pela transição d-d e/ou a transferência de carga entre a interação dos íons ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{4+}$) [54]. A transição da BV para os estados não ocupados (E_g) podem também contribuir para a absorção de luz visível dentro dos ferrititanatos.

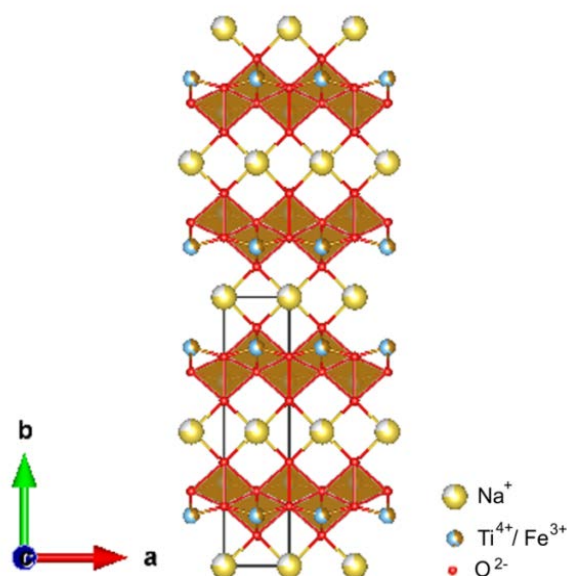


Figura 2.6- Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita das nanofolhas de ferrititanato [56]

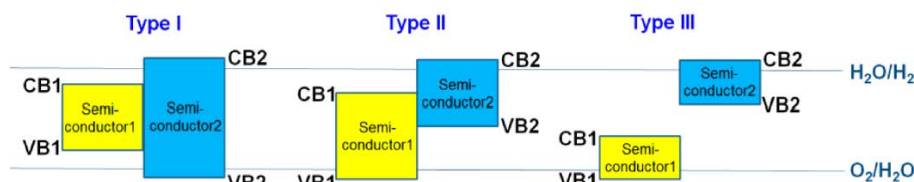


Figura 2.7- Esquema do diagrama de bandas de energia dos três tipos de heterojunções semicondutoras [57].

2.4.2.

Uso de heteroestruturas para inibir a recombinação elétron/buraco

Esta abordagem geralmente aplica dois semicondutores acoplados (heterojunção), um com uma banda de energia proibida menor, sensível à luz visível, do tipo CdS, e o segundo com uma alta banda de energia proibida, tais como TiO_2 , ZnO e AgI, bastante encontrados no início destas pesquisa nas décadas finais do século passado [58,59]. Estes autores [58,59] observaram um incremento na atividade fotocatalítica, relacionando a mesma à redução da fluorescência do CdS, sendo este acontecimento explicado pela injeção de elétrons livres da BC do CdS para a BC do semiconductor com maior energia de banda proibida, devido ao seu baixo potencial redox. No entanto, um adequado alinhamento das bandas de energia com os níveis redox das espécies adsorvidas (O_2 e H_2O) é fundamental para que as reações redox sejam termodinamicamente favoráveis e levem à formação de espécies reativas oxidantes, tais como OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$.

É relevante reportar que o material fotocatalítico padrão TiO_2 -P25 (Evonik), é uma mistura de anatásio e rutilo com relação entre 70:30 ou 85:15, e um pequeno conteúdo de titânia amorfa [60]. A atividade fotocatalítica é alta devido a uma eficiente separação de cargas mediante a injeção de elétrons excitados da BC do rutilo para a BC do anatásio [61]. A ideia de desenvolver o acoplamento de semicondutores pilarizados hospede-hospedeiro, quando o hospedeiro são estruturas cristalinas em camadas e o hospede são nanopartículas ocupando o espaço de intercamada do primeiro, foi proposta por Sato et al [62]. A proposta visava aumento da dispersão, do contato entre dois semicondutores, e o incremento da separação de carga, além de incrementar a porosidade e a área específica destes sistemas híbridos fotocatalíticos, levando a uma alta atividade fotocatalítica. A quantidade de literatura sobre os diferentes arranjos

hóspede/hospedeiro que exibem micro e/ou mesoporosidade é apreciável. No entanto, a maioria aborda as heteroestruturas titanatos- TiO_2 [63,64]. No entanto, as tentativas de sintetizar fotocatalisadores ativos na luz visível, mediante a estratégia hóspede/hospedeiro ainda são muito raras. Kim et al. [64] reportaram uma tentativa dessas mediante a pilarização de camadas de titanatos com estrutura lepidocrocita com o semicondutor CrO_x , sensível à luz visível. A heteroestrutura pilarizada, depois de calcinada a 400 °C apresentou alta fotodegradação do fenol, no espectro de luz visível, em comparação com os componentes isolados ou com as heteroestruturas calcinadas a baixa temperatura, além de ser maior que a do material fotocatalítico padrão P-25.

Seguindo a mesma linha de pesquisa na síntese de fotocatalisadores sensíveis a luz visível encontra-se a formação de Nanohíbridos mesoporosos a partir de NiO e HTiNbO_5 em camadas calcinas em presença de ureia com elevada atividade fotocatalítica para a degradação de moléculas de rodamin b [65], nanohíbridos mesoporosos sintetizados partindo de nanopartículas de TiO_2 coloidais e HTiNbO_5 , dopados com nitrogênio eficientes na degradação de rodamin b [66], ou heteroestruturas de SnO pilarizadas com nanofolhas de titanatos dopadas com tântalo tungstênio com uma elevada atividade fotocatalítica na degradação de azul metileno no espectro visível [67]. Mais recentemente a formação de nanohíbridos mesoporosos incorporando Ni em nanofolhas de tetratitanato com alta fotodegradação de azul de metileno [68].

Para a formação das heteroestruturas, o semicondutor inorgânico bidimensional esfoliado age como hospedeiro das nanopartículas. A heterojunção formada apresenta sinergia entre os dois componentes (materiais) que a compõem [1,63]. As espécies intercaladas dentro das galerias são geralmente semicondutores inorgânicos do tipo CdS , PbS , Fe_2O_3 , TiO_2 ou SiO_2 (figura 2.2) [69]. Por outro lado, a deslaminação no processo de esfoliação possibilita uma forma dos hóspedes (nanopartículas) acessarem o hospedeiro livremente sem impedimento estérico [4]. As interações eletrostáticas do tipo *van der Waals*, entre a carga negativa das monofolhas de titanato e a carga positiva das nanopartículas dispersas, são consideradas a força motriz para a formação das heteroestruturas como representado na figura 1.1. A calcinação promove uma melhora no acoplamento eletrônico e conectividade elétrica entre o hóspede e hospedeiro na estrutura nanohíbrida [70].

O desenvolvimento de novas heteroestruturas funcionais promete melhoras na área da fotocatalise. A textura mesoporosa com alta área superficial oferece a moléculas orgânicas/inorgânicas uma fácil acessibilidade às superfícies externas e internas da heteroestrutura, resultando numa elevada atividade fotocatalítica quando comparada com o hópse e o hospedeiro, separadamente [4,71].

A otimização da atividade fotocatalítica das heteroestruturas pilarizadas e nanohíbridos mesoporosos pode ser atribuída provavelmente à sinergia entre os dois materiais semicondutores que compõem a heteroestrutura [63,70]. A complementaridade entre o hópse-hospedeiro pode ajudar de forma efetiva na supressão da rápida recombinação elétron-buraco, prolongando o tempo de vida dos mesmos e, eventualmente, promovendo melhora na eficiência da atividade fotocatalítica, como representado na figuras 1.1 e 2.10 [70].

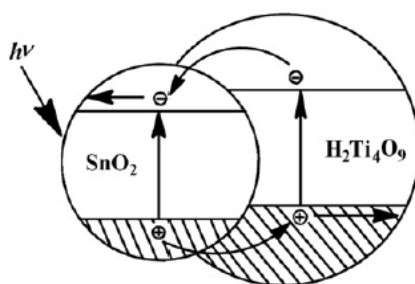


Figura 2.8- Esquema do processo de fotoexcitação e separação de carga na heteroestrutura pilarizada semiconductor- semiconductor H₂Ti₄O₉-SnO₂ [70].

2.4.2.1.

Formação das nanofolhas de ferrititanato como hospedeiros da heteroestrutura

Na literatura encontra-se bem documentado que algumas argilas minerais sofrem processo de deslaminiação quando são suspensas em água, o que dá origem à “monocamadas em suspensão coloidal” [44]. O processo de deslaminiação ou esfoliação em solução coloidal tem sido aplicado também em alguns óxidos metálicos em camadas tais como: H_{0.68}Ti_{1.83}O₄ • H₂O [1], H₄Nb₆O₁₇ [72], HMWO₆ (M = Nb, Ta) [73]. Esta capacidade de esfoliar é uma consequência das características estruturais destes materiais, que consistem em ligações fortes covalentes entre os átomos que compõem as camadas e interações fracas do tipo van de Waals entre as camadas [3]. Desta forma, a incorporação de íons grandes

ou moléculas de solvente na região de intercamada induz uma expansão das mesmas [3,74].

Nas argilas, o incremento do espaço de intercamada é induzido pela hidratação das galerias devido à entrada de moléculas de água no contato com a umidade atmosférica ou em fase aquosa [3,74]. A distância das galerias é expandida gradualmente pela incorporação de múltiplas camadas de água que podem ser mono, bi ou tri camadas de hidratação, processo conhecido como expansão intracristalina [3].

Nos óxidos metálicos lamelares, este processo depende de alguns fatores tais como a densidade de carga e o tipo dos íons. Desta forma, em óxidos com densidade de carga relativamente alta, a expansão das galerias é mais difícil. No entanto, se as espécies de intercamada são trocadas por prótons é possível que ocorra troca catiônica entre o próton (H^+) e um cátion orgânico grande, numa reação ácido-base, como dos compostos quaternários de amônia causando a expansão das camadas. A esfoliação das nanofolhas de titanatos protonizadas por uma base inorgânica ou orgânica vai depender do tipo de cátion presente na base para ser incorporado entre as lamelas durante o processo de esfoliação, variando o estado de hidratação e como consequência a expansão entre as camadas de titanatos [3]. O alto volume de água que é introduzido nas galerias pode gerar uma separação superior a 2 nm e em casos extremos excede os 20 nm [74]. Este processo é chamado de expansão osmótica resultado da penetração de um significativo volume de água depois que o material se encontra num sistema coloidal onde a delaminação em folhas individuais é considerada como o estágio final do processo osmótico de expansão ou expansão osmótica infinita [3,74].

A natureza química dos íons utilizados determina a estabilidade da expansão resultante na estrutura cristalina em camadas. Espécies pequenas com elevada polaridade do tipo aminas tais como dimetiletanolamina ($DMAEH^+$) ajudam a estabilizar a expansão osmótica da estrutura, devido à formação de dipolos ordenados no lugar de arranjos aleatórios de moléculas de água, proporcionando a este material um elevado grau de expansão. Moléculas com baixas densidades de carga superficial e tamanho volumoso como os hidróxidos de amônio quaternário (hidróxido de tetrabutyl amônio (TBAOH) ou hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH)) auxiliadas pela ação das forças mecânicas durante a agitação, geram uma extensa expansão com a penetração de grande quantidade de água nas

galerias, seguida pela esfoliação em folhas individuais [3,75,76]. As cadeias butílicas do TBA^+ e metílicas do TMA^+ estendidas em quatro direções fazem as moléculas bastante grandes em tamanho com pequena densidade de carga superficial resultando em íons com estabilidade energética alta que podem ser uma vantagem no ajuste elétrico da dupla camada de diversas nanopartículas em suspensão (figura 2.11). A entrada dos íons quaternários de amônio entre as galerias dos óxidos protonizados no lugar dos íons H^+ (troca catiônica) através de uma reação ácido-base, assistida por forças cisalhantes externas, (agitação mecânica), permite a intercalação seguida de esfoliação da estrutura lamelar [45].

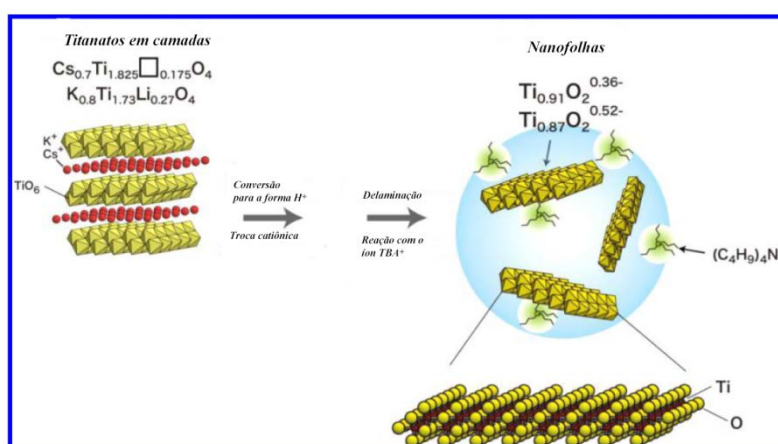


Figura 2.9- Ilustração esquemática da esfoliação de uma estrutura cristalina em camada de lepidocrocita [45].

Devido à importância que o TBA^+ tem no ajuste do grau de intercalação das nanofolhas protonizadas, a relação dos íons TBA^+ e H^+ controla o processo de esfoliação [45]. Sabe-se, empiricamente, que uma relação molar ótima de $\text{TBA}^+/\text{H}^+ = 5$ induz à total esfoliação de nanofolhas protonizadas obtidas através da rota de síntese no estado sólido, enquanto relações ≥ 10 predominantemente conduzem a uma expansão osmótica, já que grandes quantidades de TBA^+ são introduzidas entre as camadas que se comportam como uma solução eletrolítica atuando como um revestimento que neutraliza a carga superficial dos titanatos. Por outro lado, relações baixas $\text{TBA}^+/\text{H}^+ \leq 0,5$ resultam apenas na intercalação de TBA^+ entre as galerias [45,74]. A figura 2.12 é uma representação esquemática do tipo de comportamento de folhas de titanatos quando expostas a diferentes relações TBA^+/H^+ .

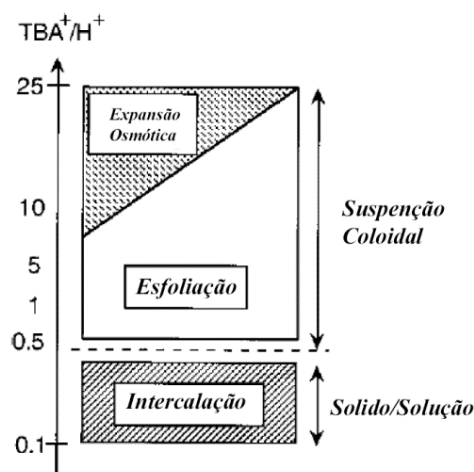


Figura 2.10- Diagrama do efeito da razão TBA^+/H^+ sobre intercalação, esfoliação e expansão osmótica das nanofolhas de titanato [74].

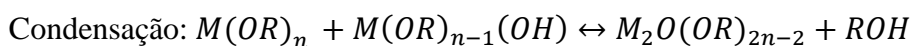
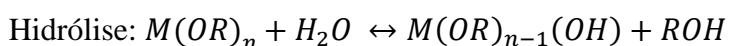
As nanofolhas de titanatos derivadas do processo de esfoliação possuem características únicas, já que sua estrutura bidimensional extrema com espessura na escala sub-nanométrica atribui novas propriedades químicas e físicas às monocamadas que podem ser empregadas como blocos de construção no processo de pilarização, i.e., reempilhamento das nanofolhas.

2.4.2.2.

Sínteses de nanopartículas dispersas de TiO_2

Uma das etapas críticas na formação das heteroestruturas é a síntese do TiO_2 na forma de nanopartículas dispersas em meio aquoso [63].

O processo sol-gel representa uma alternativa para a obtenção destas nanopartículas dispersas mediante o crescimento de oxo-polímeros de titânio num solvente. Esta rota de síntese envolve reações de hidrólise e condensação de compostos organometálicos tais como alcóxidos metálicos ($\text{M}(\text{OR})_n$) para a formação de redes 3D dos correspondentes hidróxidos metálicos, que são os precursores dos óxidos desejados [77,78].



O produto final obtido mediante este processo de síntese geralmente é composto por cadeias poliméricas longas proporcionando partículas maiores, o

que não é desejado na formação das heteroestruturas pilarizadas devido ao tamanho das partículas que agiriam como hóspede entre as camadas esfoliadas do hospedeiro [77,78].

Uma alternativa é a obtenção de estruturas oligomerizadas que não alcancem tamanhos consideráveis [77]. Mas, geralmente os alcóxidos de metais de transição empregados como precursor apresentam taxas rápidas de hidrólise e condensação. Alguns aditivos químicos podem ser ligados aos oxo-polímeros quando são dispersos num solvente reduzindo a taxa de hidrólise/condensação, dando origem a um novo precursor [77]. Uma alternativa é o uso de hidroxilos complexantes fortes, tais como β -dicetonato que agem como agentes bloqueadores prevenindo o crescimento da cadeias oxo-poliméricas [77]. A forma enólica do β -dicetonato contém um grupo hidroxil reativo que reage rapidamente com o alcóxido metálico. A reação estequiométrica pode ser escrita como representado no esquema da figura 2.13 [78]:

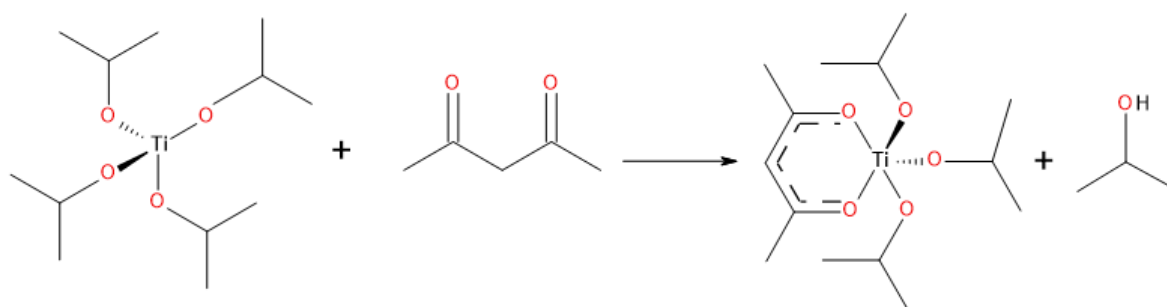


Figura 2.11- Esquema da reação estequiométrica do isopropóxido de titânio com o complexante acetilacetona.

Para formação de heteroestruturas mesoporosas, os semicondutores envolvidos devem possuir um bom contato físico um com relação ao outro. A síntese das nanopartículas de tamanho nanométrico controlado e uniformemente dispersas promovem esta interação com as folhas isoladas [79].

3

Objetivos

3.1. Objetivo geral

Desenvolver heteroestruturas de *nanohíbridos mesoporosos* compostas de nanofolhas de ferrititanatos, sintetizadas a partir da areia ilmenítica e esfoliadas em folhas isoladas, e nanopartículas de anatásio com acetilacetona (Acac), que apresentem elevada área superficial e redução da recombinação elétron-buraco mediante uma robusta separação de carga, bem como alta absorção no visível, para potencial aplicação em fotodegradação de poluentes.

3.2. Objetivos específicos

Sintetizar nanofolhas de ferrititanato, por rota alcalina hidrotérmica a partir do precursor de areia ilmenítica, e realizar sua protonação por troca iônica.

Realizar a esfoliação das nanofolhas de ferrititanato em monocamadas e avaliar suas propriedades térmicas, cristalográficas, morfológicas e texturais.

Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de anatásio, a partir da metodologia sol-gel modificada com acetilacetona (Acac), para obter dispersão de nanopartículas (sol-TiO₂) ou xerogel .

Sintetizar as heteroestruturas mesoporosas, partindo das monocamadas esfoliadas das nanofolhas de ferrititanato e do anatásio TiO₂-Acac (complexo de transferência de carga (CTC) na forma de sol e xerogel.

Caracterizar as heteroestruturas obtidas quanto às suas propriedades.

Avaliar o desempenho fotocatalítico das heteroestruturas no abatimento do gs inorgânico NO_x em teores usualmente encontrados nas refinarias de petróleo (~100 ppm).

4.1.

Introdução

A estrutura de lepidocrocita de titanatos em camadas (eLT) com fórmula química geral $A_x\text{TiO}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, onde A são cátions alcalinos e $M^{3+/2+/1+}$ cátion ou vacância sendo que x varia entre 0,8 e 0,7 foi reportada pela primeira vez por Reid et al [80]. A estrutura cristalina (vide figura 2.7) é construída por camadas densas enrugadas e carregadas negativamente, compartilhando as arestas de octaedros distorcidos de $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, enquanto sua carga é neutralizada por cátions alcalinos situados nos sítios em forma de prismas retangulares localizados nas galerias formadas entre as camadas [80,81]. A ocupação dos sítios por cátions alcalinos é mantida em torno dos 70%. Em algumas outras eLT, moléculas de água podem aumentar o espaço entre as galerias, incrementado assim a distância de intercamada [82], atingindo em alguns casos extraordinários o acréscimo de 100 vezes [83]. Cabe salientar que as eLT apresentam uma densidade atômica de carga mais baixa entre as camadas ($\sim 1/32 \text{ \AA}^{-2}$), com exceção das argilas esmectíticas [84].

A esfoliação das eLT em camadas individuais é realizada mediante os processos de intercalação, aumento do espaço de intercamada, e agitação, também conhecido como mecanismos de troca iônica. A intercalação ocorre mediante o uso de alguns cátions de tetraalquilamônio [45,85]. A família das eLT geralmente apresenta um elevado espaçamento de intercamada ($\sim 9,4 \text{ \AA}$ no caso da eLT protonizada), com capacidade de acomodar moléculas grandes. De acordo com o anteriormente dito, foi demonstrado que as eLT protonizadas, são adequadas para esfoliação em camadas individuais em solução aquosa de compostos de

¹ Este capítulo foi adaptado de B. A. Marinkovic, P. I. Pontón, J.M. Resende, S. Letichevsky, M. Habran, J.B. Viol, O. Pandoli, L. Mancic, Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds, Materials & Design, (2015) 85, 197-204 [56].

tetraalquilamônio, sendo o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) um dos compostos padrões utilizados neste propósito [44, 86].

Alguns autores mostraram que as camadas esfoliadas individuais podem se transformar em filmes pela técnica de deposição de Langmuir-Blodgett. No entanto, vale salientar que as fases com estrutura em camadas neutra e, portanto, livres de cátions de compensação de carga, tais como o grafeno ou dicalcogeneto, são esfoliados de forma diferente por esfoliação mecânica de baixo rendimento, ou de forma mais eficiente por sonicação em um solvente aquoso adequado [85].

As eLT comumente são sintetizadas mediante a reação no estado sólido a altas temperaturas, resultando em cristais de tamanho submicrométricos na direção cristalográfica b (perpendicular as camadas do hospedeiro) e dimensões laterais na ordem de vários ou dezenas de microns. Uma abordagem recentemente proposta para as sínteses de nanotubos com estrutura corrugada em camadas [87] e nanofolhas de eLT [42,48,88] mediante o tratamento alcalino hidrotérmico de um precursor abundante tal como a areia mineral, oferece uma rota simples, e de precursores de baixo custo, para preparação de nanofolhas eLT, consistindo em apenas algumas camadas empilhadas e com comprimentos laterais não superiores a algumas dezenas ou centenas de nanômetros.

No presente estudo será realizada uma esfoliação rápida e completa das nanofolhas protonizadas com o composto quaternário de amônio TBAOH.

4.2.

Materiais e métodos

4.2.1.

Síntese de nanofolhas de ferrititanato eLT, ricas em sódio, partindo da areia mineral ilmenítica

As nanofolhas ricas em sódio, $Na_{x-y}H_yTi_{2-x}Fe_xO_4 \cdot nH_2O$ (denotadas como Na-NF), foram sintetizadas pela rota alcalina hidrotérmica da areia ilmenítica [42,48]. Numa síntese típica, 10 g de areia ilmenítica, previamente moída durante 60 minutos no moinho de bolas Mixer Mill modelo SPEX 8000-115, foram dispersas em 400 mL de NaOH 10 mol L⁻¹ e tratadas hidrotérmicamente a 130 °C, durante 70 horas, sob agitação constante de 320 rpm. Após o resfriamento, o precipitado das nanofolhas foi filtrado, lavado com água destilada (até um pH ~ 9) e finalmente seco durante 5 horas a 80 °C. As Na-NF obtidas possuem uma área

superficial específica de $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e contêm 4,9% em peso de sódio (correspondendo a 2,12 meq Na^+ por grama de nanofolha), como determinado por adsorção de nitrogênio (Micromeritics ASAP 2020 vide anexo A.1) e espectrofotometria de absorção de chama, depois de dissolvido em H_2SO_4 concentrado, respetivamente.

4.2.2. Reação de troca iônica

A total protonação das $Na_{x-y}H_yTi_{2-x}Fe_xO_4 \cdot nH_2O$, foi realizada por meio da rápida reação de troca ácida (1 hora) a temperatura ambiente. Aproximadamente 8 g de Na-NF foram redispersas em 600 mL de água destilada e o pH ajustado a 1,5 mediante a adição, gota a gota, de HCl 1 mol L^{-1} . Após 1 hora de agitação magnética as nanofolhas foram separadas da solução por centrifugação e todo o procedimento foi repetido mais uma vez. Finalmente, após a lavagem e secagem (5h a $80^\circ C$) do sedimento separado mediante a centrifugação, foram obtidas a correspondente forma protonada $H_xTi_{2-x}Fe_xO_4 \cdot nH_2O$ (denotadas como p-NF). Foi confirmado por fotometria de chama que as p-NF são livres de Na^+ , enquanto fisissorção de N_2 indicou um ligeiro aumento na área superficial específica para $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ depois do processo de troca ácida.

4.2.3. Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato eLT usando o TBAOH

As p-NF foram esfoliadas em folhas individuais usando moléculas de hidróxido de tetrabutilamônio de pureza $\geq 98\%$, da Sigma-Aldrich. 1 g das p-NF foram dispersas em 50 mL de água deionizada sob agitação magnética, por 1 hora. Em separado uma solução aquosa de TBAOH foi preparada pela dissolução de 0,27 g do dito composto em 50 mL de água deionizada a $60^\circ C$. A quantidade de água foi calculada para satisfazer a relação molar TBA^+/H^+ de 5 (vide anexo A.2 da informação suplementar) para assegurar uma completa esfoliação [45], considerando a capacidade de troca catiônica das nanofolhas de lepidocrocita de ferrititanato protonadas (2,1 meq/100g), previamente determinada pela norma ASTM C837-99. A solução aquosa de TBAOH foi adicionada à dispersão aquosa das p-NF e a suspensão resultante foi agitada usando um dispersor Ultra-Turrax

IKA T25 a 3500 rpm, por 5 horas. Finalmente, as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas denotadas p-NF/TBA⁺ foram recuperadas por centrifugação a 6000 rpm por 20 minutos (conteúdo sólido de 42% foi medido e demonstrado na figura B1 do anexo B5) e secas a temperatura ambiente para sua caracterização. Para a síntese de nanohíbridos (vide capítulo 5.2.4) as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas foram usadas sem secagem.

4.2.4. Técnicas de caracterização

As p-NF/TBA⁺ foram estudadas por difração de raios-X, DRX (D8 Discover radiação Cu K α da Bruker), espalhamento de raios-X de baixo ângulo, SAXS (Nanostar, Bruker, equipado com um detector Vantec 2000, radiação Cu K α , operando a 40 kVe 35 mA), microscopia eletrônica de transmissão, MET (JEOL 2010 operando a 200kV), análise termogravimétrica, TGA (analisador térmico simultâneo Perkin-Elmer, STA-6000, em atmosfera de N₂, taxa de aquecimento 10°C min⁻¹), calorimetria diferencial de varredura, DSC (analisador térmico simultâneo Perkin-Elmer, STA-6000, em atmosfera de N₂, taxa de aquecimento 20°C min⁻¹), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR (Perkin-Elmer 400 FT-IR, com amostras misturadas com KBr grau-IR e comprimidas em pastilha) (vide anexo A.1)

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Relação Ti⁴⁺/Fe³⁺ antes e depois da troca catiônica das nanofolhas de ferrititanato eLT

A relação de Ti⁴⁺/Fe³⁺ nas nanofolhas Na-NF e p-NF foi determinada por MET/EDS (figura 4.1), sendo concluído que a razão Ti⁴⁺/Fe³⁺ foi mantida praticamente invariável depois da reação de troca ácida. Tal comportamento contrasta com os de outros compostos relacionados eLT, tais como Cs_xTi_{2-x/2}Mg_{x/2}O₄ [85] e Cs_xTi_{2-x/2}Zn_{x/2}O₄ [81], que perdem Mg²⁺ e Zn²⁺ quase completamente durante a troca ácida, deixando vacâncias na estrutura. A saída do Fe³⁺ das camadas carregadas negativamente é dificultada, pois a troca ácida (troca

de Na^+ por H^+) é completada em poucas horas, em comparação com as eLT com dimensões laterais micrométricas, como no caso de $Cs_xTi_{2-x/2}Mg_{x/2}O_4$ [89] e $Cs_xTi_{2-x/2}Zn_{x/2}O_4$, [81] sintetizadas pela reação no estado sólido, onde a troca ácida só é alcançada depois de vários dias.

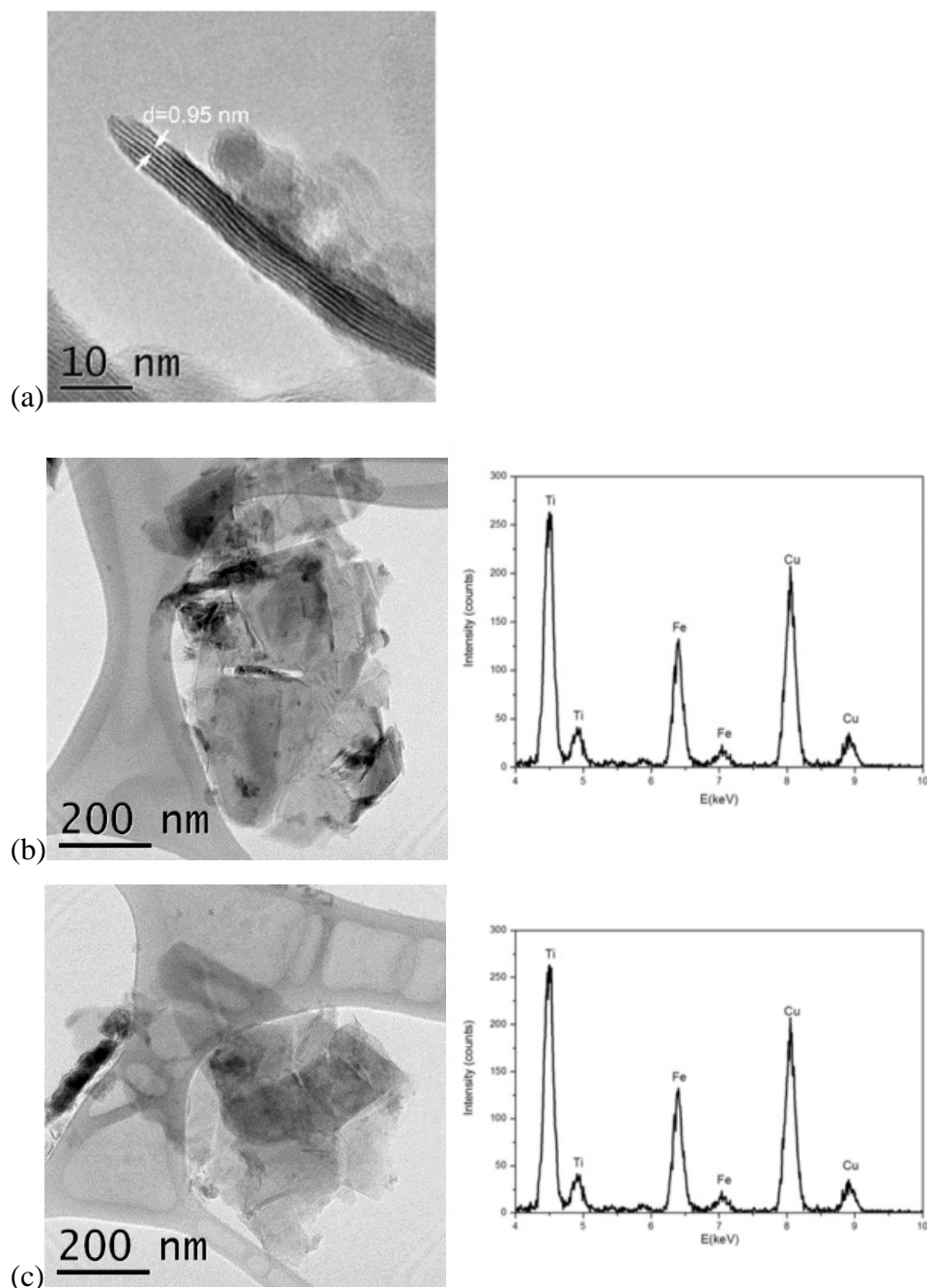


Figura 4.1- (a) Imagem de MET típica das Na-NF, sintetizadas diretamente da areia ilmenítica mediante a rota de síntese alcalina hidrotérmica, consistindo de apenas poucas camadas empilhadas (menos que 10 camadas individuais); Imagens de MET e respectivos gráficos EDS de algumas nanofolhas de (b) Na-NF e (c) p-NF.

4.3.2.

Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato protonizadas

4.3.2.1.

Análises de difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de DRX (figura 4.2) dos pós secos sugerem uma total esfoliação das $p\text{-NF/TBA}^+$ em folhas individuais de espessura subnanométrica, considerando-se a ausência da linha de difração localizada abaixo de $10^\circ 2\theta$, claramente visível no padrão de difração do precursor das nanofolhas eLT, indexada como (020) e associada ao espaçamento médio de intercâmara de $\sim 0,95$ nm. Vale notar que ambos os precursores, as nanofolhas Na-NF e p-NF, exibem uma linha de difração com quase a mesma medida de espaçamento de intercâmara de $\sim 0,95$ nm, identificada como a linha de difração (020), conforme esperado, já que ambos os materiais foram obtidos em meio aquoso e não são esfoliados. As camadas de titanatos possuem uma espessura em torno de 0,75 nm [83]; assim é razoável assumir que as galerias possuem uma espessura de aproximadamente 0,2 nm. Análises prévias de padrão de DRX realizadas mediante o método LeBail por Jardim et al. [42] determinaram que o espaçamento de intercâmara do precursor Na-NF eLT não é homogêneo e pode variar de 0,9 a 1,1 nm, revelando uma não homogeneidade química dentro das galerias das nanofolhas. Pequenos espaçamentos nas galerias indicam que predominam os íons Na^+ ou H^+ , enquanto distâncias maiores revelam a incorporação de moléculas de água junto com Na^+/H^+ , sendo o diâmetro das moléculas de água de $\sim 0,28$ nm.

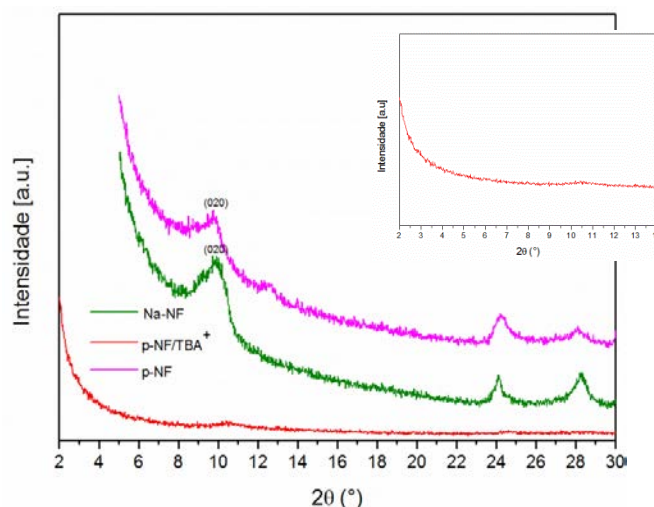


Figura 4.2- Padrões de DRX das nanofolhas de ferrititanato eLT dos precursores e do material esfoliado com TBAOH (figura inserida: magnificação de baixo ângulo 2θ da amostra esfoliada).

4.3.2.2.

Espalhamento de raios-x de baixo ângulo (SAXS)

Os resultados de SAXS são fundamentais para a identificação de altas distâncias de intercamada, que não são facilmente observáveis pela técnica convencional de DRX. A falta de espaçamento de intercamada pode ser uma prova da total esfoliação das nanofolhas $p\text{-NF/TBA}^+$. O padrão de SAXS (figura 4.3a), não evidenciou inchamento/intercalação dentro das galerias do material $p\text{-NF/TBA}^+$, pois nenhum pico aparece até as distâncias tão altas quanto 60 nm, confirmando, assim, a completa esfoliação das nanofolhas em folhas isoladas. Como exemplo, a figura 4.3b ilustra a esfoliação das $p\text{-NF/TBA}^+$ em camadas individuais observadas através de um contraste fraco, idênticos como apresentado por Bai et al., [1] para a completa esfoliação do material eLT. Em comparação, as nanofolhas eLT antes da esfoliação (Figuras 4.1 b,c) demonstraram um contraste mais distintivo nas imagens de MET.

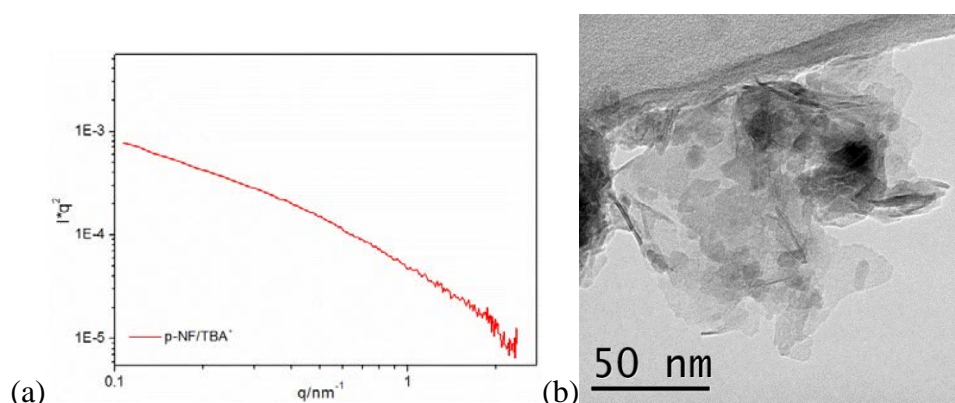


Figura 4.3- (a) Padrão de SAXS das $p\text{-NF/TBA}^+$ (b) imagem de MET das $p\text{-NF/TBA}^+$.

4.3.3.

Avaliação da estabilidade térmica

As análises de TGA e FT-IR são fundamentais para avaliar a eventual interação entre o TBA^+ e a carga negativa das folhas logo após a esfoliação. As curvas de TGA dos precursores (Na-NF e $p\text{-NF}$) e os materiais esfoliados são apresentados na figura 4.4, enquanto sua primeira derivada é apresentada na figura A.1 do anexo A.3.

Nas p-NF, a perda de massa acontece em duas etapas, da temperatura ambiente até 150 °C e acima de 150 °C até 650 °C, de acordo ao descrito previamente por Sasaki et al., [84]. A primeira perda de massa é devido à saída de água de intercamada e da superfície, e foi estimada em 4,9%, enquanto o segundo evento de ~3,1% está relacionado à desidroxilação resultando numa possível amorfização das p-NF e recristalização do anatásio [84]. As curvas de DSC das p-NF (figura A.2 do anexo A.4) apresentaram um evento endotérmico ao redor de 100 °C devido à saída de água do material.

A perda de massa das Na-NF abaixo de 150 °C é atribuída à saída de água de intercamada e superficial, ao redor de 7%, na faixa de 150 °C até 450 °C a perda foi de 2,4% e pode ser relacionada à desidratação das ligações primárias dos grupos hidroxilo [90].

As p-NF/TBA⁺ apresentam uma pequena perda de massa de 3,4% devido à liberação de água em 150 °C, e uma perda adicional de 7,2% entre 150 °C e 350 °C. Acima de 350 °C até 650 °C continua uma pequena perda de massa a uma taxa constante. A perda de massa entre 150 °C e 350 °C é atribuída à saída de TBA⁺, ligado à superfície das camadas das monofolhas de ferrititanato, o que sugere uma forte interação entre o TBA⁺ e carga negativa das camadas $Ti_{2-x}Fe_xO_2$, já que a completa decomposição do TBAOH puro ocorre a ~120°C (figura A.1, do anexo A.3). As curvas de TGA mostraram uma significativa perda de massa ocorrendo em ~218°C e 280°C nas p-NF/TBA⁺ (Figura 4.4 e figura A.1, do anexo A.3). Tal comportamento é relevante para o desenvolvimento de nanocompósitos à base de polímeros, já que os nanohíbridos de eLT-TBA⁺ não são estáveis ao longo das faixas de temperatura comumente aplicados para processo de matrizes termoplásticas (entre 190 e 430 °C). Desta forma, as p-NF/TBA⁺ podem não ser adequadas como nanocargas em matrizes poliméricas, já que poderiam se decompor durante o estágio de processamento, resultando em baixa estabilidade das nanocargas na matriz e com baixas propriedades físicas do nanocompósitos.

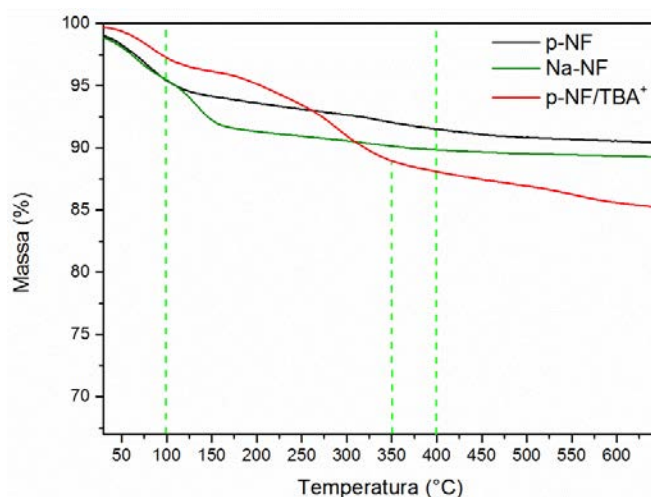


Figura 4.4- Curvas termogravimétricas dos precursores Na-NF e p-NF e o material esfoliado com TBAOH.

4.3.4.

Avaliação por espectroscopia infravermelho

O espectro de infravermelho, Figura 4.5, permite uma visão do ambiente químico das p-NF/TBA⁺ totalmente esfoliadas. A presença das moléculas de água é confirmada, julgando pelas bandas típicas em torno dos 3400 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹, associadas aos alongamentos simétricos e assimétricos de OH e os modos de deformação da ligação H-O-H, respectivamente. Algumas bandas de menor intensidade são observadas em 2918, 2848 e 1466 cm⁻¹, que podem corresponder ao alongamento assimétrico e simétrico e a deformação angular dos grupos metileno das pequenas cadeias do tetrabutílamônio. A presença das bandas em ~1220 e 1156 cm⁻¹, são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos C-N, confirmando a presença do composto de amônio quaternário na superfície das eLT [91].

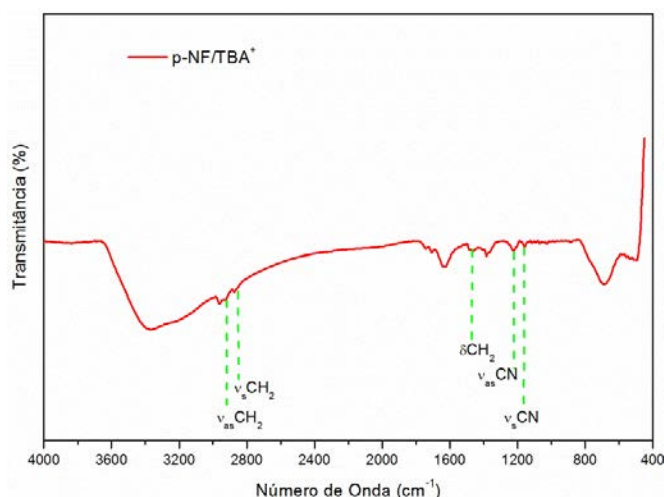


Figura 4.5 - Espectro FT-IR do material p-NF/TBA⁺.

4.4. Conclusões

Foi demonstrado que as nanofolhas protonizadas eLT, constituídas de poucas camadas e com dimensões laterais nanométricas, obtidas por meio da síntese alcalina hidrotérmica a partir da areia mineral ilmenítica são totalmente esfoliadas em folhas individuais, ou folhas isoladas, de espessura sub-nanométrica com auxílio de hidróxido de tetrabutilamônio. Vale ressaltar que, devido às dimensões nanométricas das eLT, a velocidade de esfoliação é notavelmente alta, sendo realizada em poucas horas. As nanofolhas esfoliadas mantendo interações com o TBA⁺ (eLT-TBA⁺) não são estáveis em intervalos de temperatura entre 190 e 430 °C, dificultando o desenvolvimento de nanocompósitos baseados em nanofolhas esfoliadas e matriz polimérica. A expectativa é que este material contribua ao desenvolvimento de heteroestruturas mesoporosas com potenciais aplicações em fotocatalise.

5

Nanohíbridos mesoporosos de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplados a um complexo de transferência de carga: Síntese, caracterização e degradação fotocatalítica de NO²

5.1.

Materiais e métodos

5.1.1.

Materiais

Foi usada como precursor areia mineral ilmenítica de origem brasileira para a síntese de nanofolhas de ferrititanato ricas em sódio, depois de uma moagem adequada, em condições alcalinas hidrotérmicas como descrito no capítulo 4.2.1 [92]. Hidróxido de tetrabutylamônio (TBAOH), pureza $\geq 98\%$; isopropóxido de titânio (Ti(OiP)₄), pureza $\sim 97\%$; acetilacetona (Acac), pureza $\sim 99\%$, e etanol, pureza $\geq 99,8\%$ foram adquiridos da Sigma Aldrich e usados conforme obtidos. Todos os outros reagentes foram de grau pró-análise.

5.1.2.

Síntese do eLT e sua esfoliação

As nanofolhas de ferrititanato com estrutura lepidocrocita ricas em sódio, Na_{x-y}H_yTi_{2-x}Fe_xO₄·nH₂O (denotadas Na-NF), foram obtidas pela rota de síntese alcalina hidrotérmica da areia ilmenítica como descrito previamente no capítulo 4.2.1 [56]. A forma protonada correspondendo a H_xTi_{2-x}Fe_xO₄·nH₂O (denotada p-NF) obtida após a rápida reação de troca ácida das nanofolhas ricas em sódio Na-NF com uma solução aquosa de HCl 1 mol. L⁻¹ a temperatura ambiente, durante 2 horas e a total esfoliação das p-NF em folhas individuais foram previamente reportadas respectivamente nos itens 4.2.2 e 4.2.3 [56].

² Este capítulo foi adaptado de M. Habran, P. I. Pontón, L. Mancic, O. Pandoli, K. Krambrock, M.E.H.M. Costa, S. Letichevsky, A.M.L.M.Costa, E. Morgado, B. A. Marinkovic, Visible light sensitive mesoporous nanohybrids of lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of NO. Submetido o dia 03/11/2017 no jornal Catalysis Science & Technology ID: CY-ART-11-2017-002258.

A espectrometria de emissão atômica com acoplamento de plasma induzido (ICP/OES), num Perkin-Elmer Optima 7300 DV, e a análise termogravimétrica (TGA), num analisador térmico simultâneo da Perkin-Elmer STA 6000, em atmosfera de ar a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de 30-300°C foram aplicadas para medir o conteúdo em peso de Fe/Ti e de água dentro das nanofolhas protonadas com o intuito de determinar sua fórmula química. A fórmula química foi calculada como $\text{H}_{1.16}\text{Ti}_{0.84}\text{Fe}_{1.16}\text{O}_4 \times 0.15\text{H}_2\text{O}$. Conforme descrito no anexo B.1 da informação suplementar.

5.1.3.

Síntese do anatásio ligado com Acac (complexo de transferência de carga)

A síntese do complexo de transferência de carga (CTC), monodisperso e não-aglomerado foi realizada com base nos procedimentos reportados por Scolan e Sanchez [77] e Sannino et al., [93]. Primeiramente, 30 mL do $(\text{Ti}(\text{OiP})_4)$ foram adicionados, gota a gota, ao complexante, uma solução Acac/etanol 1:5 v/v (20 mL de Acac em 100 mL de etanol), sob agitação magnética. Como resultado, foi formada uma solução de cor amarela. Depois de 40 minutos de agitação à temperatura ambiente, 180 mL de uma solução aquosa $0,015\text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 foi adicionada gota a gota, sob agitação, na solução amarela para iniciar a reação de hidrólise. A solução resultante foi aquecida a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8 horas para que a reação de condensação ocorresse, levando à formação de um Sol- TiO_2 amarelo ligado com Acac. A concentração de TiO_2 no Sol- TiO_2 sintetizado foi de 0.307 mol.L^{-1} (anexo B.2). Vale a pena salientar que a relação inicial de complexante/metálico (A) foi ~2, enquanto a relação de hidrólise inicial (H) e de acidez foram de 100 e 0,027 respectivamente (vide anexo B.3). O xerogel- TiO_2 foi obtido após a completa evaporação do solvente à temperatura ambiente (formação de um xerogel- TiO_2/Acac de cor vermelho-amarela) seguido de uma secagem no forno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a noite. O xerogel- TiO_2/Acac foi moído no gral de ágata e armazenado em dessecador com sílica gel. Foi determinado o ponto isoelétrico em pH: 4,94 da sol- TiO_2 com o intuito de favorecer a formação dos nanohíbridos (vide anexo B.4).

5.1.4.

Síntese de nanohíbridos mesoporosos

Dois nanohíbridos foram sintetizados mediante a rota de síntese de química branda descrita por Bai et al [1]. Adotou-se uma relação em mols de [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato entre 19 e 26. Uma mistura simples manual dos componentes semicondutores individuais secos foi usada como referência com a relação em mols [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato reduzida para ~9 (Vide anexo B.5).

A primeira síntese foi realizada mediante a re-dispersão por agitação magnética de 0,286 g de TiO_2 -Xerogel com Acac em 8,8 mL de água deionizada adicionada gota a gota em 40 mL de uma dispersão aquosa de p-NF/TBA^+ , com uma concentração de $[\text{TiO}_2]$ de 0,29 g/L sob agitação magnética. A dispersão resultante foi mantida a 60 °C por 24 h. Logo após, foi centrifugada a 6000 rpm, por 30 minutos, e o precipitado lavado com uma solução de etanol/água (1:1 v/v). O material coletado foi seco à temperatura ambiente durante a noite e calcinado a 300 °C por 2h para obter a heteroestrutura nanohíbrida, denotada como HM-1. A relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato foi de 19.

No segundo caso, o nanohíbrido foi sintetizado baseado no procedimento descrito acima, exceto pelo fato do Sol- TiO_2 ter sido usado tal como sintetizado e não como material seco (xerogel). Assim 12 mL de Sol- TiO_2 (0,307M) foi adicionado gota a gota numa dispersão de nanofolhas de ferrititanato. O material coletado foi seco à temperatura ambiente e posteriormente calcinado a 300 °C e também a 400 °C por 2h. O nanohíbrido sintetizado foi denominado HM-2. A relação em mols [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato foi de 26.

A mistura física usada como referência foi preparada pela mistura física de 0,286g do TiO_2 -xerogel (item 5.2.3) com 0,069 g de nanofolhas de ferrititanato secas (item 5.2.2) num almofariz e calcinado a 300 °C por 2h. O material preparado por este procedimento foi denominado MF. A relação em mols [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato foi de 9.

5.2. Técnicas de caracterização

5.2.1. Caracterização das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas

As propriedades texturais das p-NF/TBA⁺ foram determinadas por adsorção- dessorção de N₂ a -196 °C, usando um TriStar 3020 (Micromeritics, USA). A amostra foi pré-tratada a 300 °C em vácuo a 50 mTorr por 1h. A área específica foi calculada das isotermas de adsorção de N₂ pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [94], enquanto a distribuição de tamanho dos poros, diâmetro médio de poro e volume de mesoporos (V_{meso}) foram determinados pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [95], a partir das isotermas de dessorção assumindo o modelo de poro cilíndricos. O volume de microporos (V_{micro}) foi determinado mediante o método t-plot [90], onde os valores t foram calculados em função a pressão relativa usando a equação Harkins & Jura [96]. Foi considerada uma faixa de espessura t entre 5.9 e 9.1 Å.

As nanofolhas de ferrititanato antes e depois da esfoliação foram estudadas por microscopia de força atômica (AFM) usando um Bruker Multimode-8 equipado com escâner JV (125 x 125 x 5µm). Para a aquisição das imagens, mediante o método de contato intermitente foi empregada uma sonda ScanAsyst-Air (constante de mola ~0,4 N/m). As amostras foram previamente preparadas impregnando gota a gota 20 µl do sobrenadante de uma dispersão aquosa (2,8 mg/mL) de p-NF e p-NF/TBA⁺ num substrato de grafite pirolítico altamente orientado (HPOG). As imagens AFM em 2D foram coletadas a uma baixa taxa de varredura (1,30 Hz) para realizar a análise quantitativa da espessura antes e depois da esfoliação. A análises dos dados foram realizadas no software NanoScope Analysis 1.4. Foram selecionadas várias imagens, todas adquiridas, compostas por várias nanofolhas (empilhadas ou em camadas individuais). O software mediu a altura de cada nanofolha em seis pontos diferentes selecionados manualmente, ao longo de uma direção previamente especificada. O mesmo número de medidas foi usado para as nanofolhas antes e depois da esfoliação.

O espectro de absorção UV-vis das p-NF/TBA⁺ foi obtido por espectroscopia de refletância difusa (DRS) num espectrofotometro Perkin-Elmer Lambda 650 UV/Vis usando α-Al₂O₃ como referência. Os espectros DRS foram

plotados pela função Kubelka-Munk com o intuito de determinar a banda de energia proibida. A espectroscopia de Raman das p-NF/TBA⁺ foi realizada num microscópio micro-Raman (HORIBA, modelo XploRA) no comprimento de onda de 785 nm usando uma lente objetiva de 50X. O espectro foi coletado na faixa de 50 a 1200 cm⁻¹, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

5.2.2.

Caracterização do complexo de transferência de carga (CTC)

A análise de adsorção-dessorção de N₂, espectroscopia Raman e DRS do xerogel-TiO₂/Acac foram realizados nos mesmos equipamentos e nas mesmas condições descritas no item 5.3.1. A análise de difração de raios-X (DRX) do xerogel-TiO₂/Acac foi realizada no difratômetro da Bruker D8 Discover, operando com radiação de Cu K_α. O padrão de DRX foi adquirido na faixa de 10° a 90° 2θ, com incremento de passo de 0,02° (2 s por passo). Os resultados foram analisados usando o método LeBail, com o software Topas 4.2. A distribuição do tamanho de partículas da sol-TiO₂ foi medida por espalhamento de luz dinâmica (DLS) num Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments). O tamanho médio de partículas do xerogel-TiO₂ foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um microscópio JEOL 2010, operando a 200 kV. Além disso, a análise termogravimétrica do CTC foi realizada no analisador térmico simultâneo da Perkin-Elmer, STA-6000, em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de 30-800 °C. As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas num espectrômetro comercial Miniscope 400 (Magnettech-Alemania) à temperatura ambiente e para baixas temperaturas num espectrômetro EPR de construção própria empregando um ressonador comercial Bruker-X-band acoplado a um criosistema Oxford como fluxo de He (ESR 910), com fonte de energia Varian magnet e Varian klystron. Ambos os espectros foram adquiridos a uma frequência modulada de 100 kHz e detecção de bloqueio. Os parâmetros típicos foram: Potência de micro-ondas 10 mW, tempo de varredura 60-300s, campo central 300 mT, faixa de varredura 60-600 mT, enquanto o fator de calibração foi feito usando: ZnO:Mn padrão. O experimento foi levado a cabo sob iluminação com LED.

5.2.3.

Caraterização dos nanohíbridos mesoporosos

Os nanohíbridos mesoporosos foram caraterizados por DRX, adsorção-dessorção de N₂, TGA, MET e DRS, usando os mesmos equipamentos e em condições similares às descritas nos itens 5.3.1 e 5.3.2. No caso da análise de DRX os difratogramas foram adquiridos na faixa de 10° a 90° 2 θ , com um tamanho de passo de 0,02° (2 s por passo) num equipamento D8 Discover para HM-1 e HM-2, enquanto o padrão de difração da MF foi adquirido usando um equipamento D8 Advance.

Os nanohíbridos, antes e depois de calcinados a 300 °C por 1h, foram analisados por espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR, num espectrofotômetro Scientific Nicolet 670 FTIR. Uma pequena quantidade de cada amostra foi misturada com KBr grau-IR e comprimido numa pastilha antes da análise. O espectro foi medido na faixa de 1200 a 2300 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 120 varreduras. O espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) dos nanohíbridos foi realizado num instrumento Nanostar SAXS da Bruker, equipado com detecto Vantec 2000 operando com radiação de Cu K α a 40kV e 35 mA. A amostra em pó foi colocada entre duas folhas de kapton. Os dados de SAXS foram coletados durante 6 h sob vácuo e analisados empregando o software Sasview. Os dados da amostra foram corrigidos pelo espalhamento do kapton antes da análise. As heteroestruturas foram também analisadas por espectroscopia de emissão de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente, usando espectrofluorímetro Spex Fluorolog com um fotomultiplicados resfriado C31034, sob excitação de lâmpadas de Xênon a 420 nm. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada usando instrumento Alpha 110 com analisador hemisférico VG termo e radiação K α de Al (1486,6 eV). Os espectros dos fotoelétrons associados aos elétrons do núcleo do Ti 2p e O 2p foram medidos. O espectro do C 1s com energia de 284,8 eV foi usado para a correção da energia. Após a correção, os picos de Ti 2p e O 2p foram usados para determinar o estado de oxidação do Ti e o tipo das espécies de oxigênio presentes. A análise de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), encontra-se descrita detalhadamente no capítulo 5.3.2.

5.2.4.

Medidas da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica para a reação de foto-oxidação de NO das amostras TiO₂ Degussa P-25, nanohíbridos mesoporosos (HM-1, HM-2 e MF), Xerogel-TiO₂Acac (CTC) e p-NF/TBA⁺ foi medida seguindo o mesmo procedimento e equipamento descrito por Habran et al. [14] (vide anexo B.6 da informação suplementar). A única diferença foi o emprego de lâmpadas fluorescentes tubulares T5 (luz visível) de 8 W em vez de lâmpadas UVA. A conversão fotocatalítica de NO foi monitorada como a porcentagem de moléculas de NO foto-oxidadas durante o intervalo de tempo de 120 min e foi expressa como a relação entre a concentração de NO convertido em diferentes tempos (C) e a concentração inicial de NO (C₀). Portanto, a atividade fotocatalítica de cada amostra foi estimada mediante a integração da área da curva C/C₀ versus tempo [14].

5.3.

Resultados

5.3.1.

Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas

As nanofolhas de ferrititanato esfoliadas pelo procedimento químico-mecânico descrito no item 4.2.3 foram examinadas em detalhe no capítulo 4 e previamente reportadas [56]. Uma completa esfoliação destas nanofolhas foi sugerida mediante as técnicas de DRX e MET e corroboradas por SAXS.

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de N₂, espectroscopia Raman e análise quantitativa de AFM foram realizadas para compreender melhor o produto final do procedimento de esfoliação.

A análise quantitativa por AFM (figuras 5.3 a e b) demonstrou que antes do procedimento de esfoliação, a espessura das nanofolhas variava em uma ampla faixa de alguns nanômetros até 70 nm, enquanto, após a esfoliação a maioria das nanofolhas apresentava uma espessura menor que 5 nm, prevalecendo aquelas com espessura ~1-2 nm, correspondem à camadas hospedeiras únicas ou com no máximo duas camadas, considerando a espessura de ~1nm de uma única folha de ferrititanato [56], conforme ilustrado na figura 5.3 c, d.

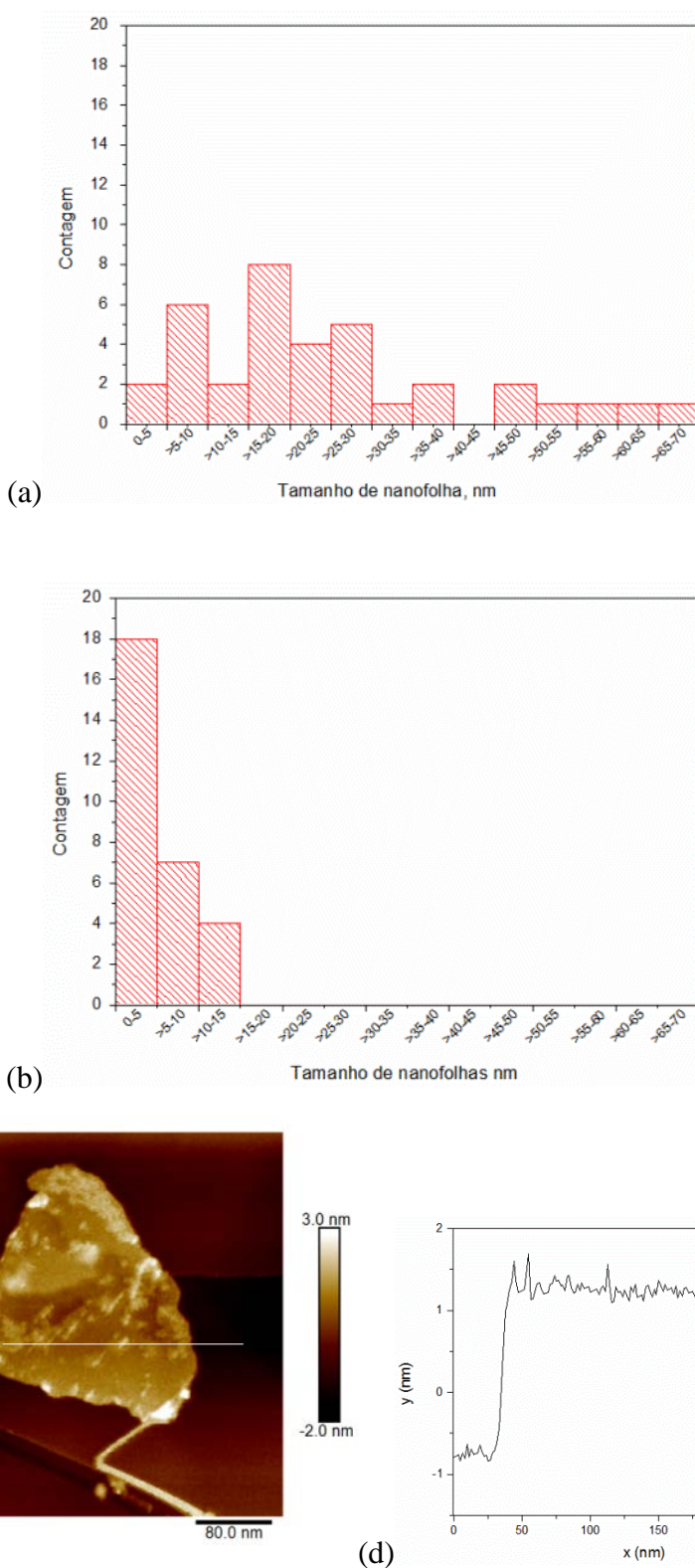


Figura 5.1 - Gráficos de distribuição de espessuras das eLT (a) antes da esfoliação p-NF e (b) após a esfoliação p-NF/TBA⁺, (c) Imagem 2D de AFM de uma folha esfoliada de p-NF/TBA⁺ e (d) perfil transversal ao longo da linha branca.

As nanofolhas esfoliadas apresentaram uma área específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesoporosidade e diâmetro médio de poro de 16,5 nm (tabela 5.1). A isoterma das

amostras p-NF/TBA⁺ (figura 5.4 a) pode ser classificada como do tipo IVa, característica de materiais mesoporosos adsorventes. A histerese pode ser classificada como H3, de acordo com a classificação IUPAC, uma característica de partículas lamelares com o formato de poros tipo fenda.

Tabela 5.1- Propriedades texturais das heteroestruturas amostras HM-1, HM-2 e MF e dos componentes semicondutores.

	p-NF/TBA ⁺	TiO ₂ -Acac CTC	HM-1	HM-2	MF
S_{BET} m ² /g	60	132	139	153	140
V_{micro} (t-plot), mL/g	0,000	0,044	0,000	0,000	0,026
V_{meso} (BJH) mL/g	0,184	0,072	0,166	0,223	0,144
Tamanho médio de poro (BJH) nm	16,5	2,9	5,0	5,1	3,9

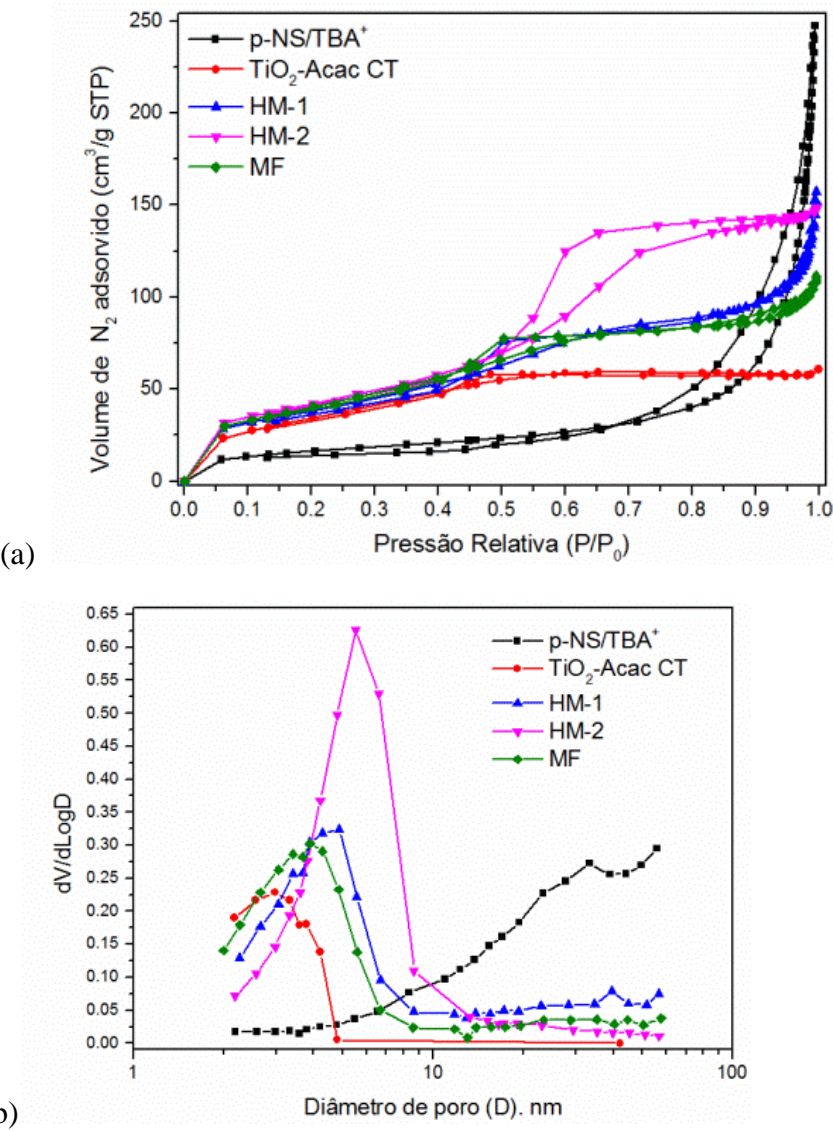


Figura 5.2- (a) Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras p-NF/TBA⁺, TiO₂-Acac CTC, HM-1, HM-2 e MF e a respectiva (b) distribuição de poros.

O espectro de Raman da amostra p-NF/TBA⁺ (figura 5.5) apresenta bandas em comprimentos de onda $\geq 200\text{ cm}^{-1}$ que podem corresponder às vibrações Ti-O dentro das camadas eLT [97], enquanto algumas bandas ao redor de 750 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do TBA⁺ [97]. Contudo, uma banda forte em torno de 144 cm^{-1} também está presente no espectro de Raman. Peak et al., [98] observaram banda em torno de 144 cm^{-1} em seus nanotitanatos obtidos após o tratamento hidrotérmico alcalino das eLT protonadas e atribuíram este fato à estrutura cristalina em camadas de trititanatos, relacionada à estrutura lepidocrocítica. A mesma banda de Raman em $\sim 144\text{ cm}^{-1}$ devido ao trititanato cristalino foi encontradas por Horvath et al., [99]. Estas nanofolhas de trititanatos podem também estar presentes no material esfoliado junto com eLT. Estas duas nanoestruturas em camadas podem ter co-precipitado juntas durante o estágio alcalino hidrotérmico.

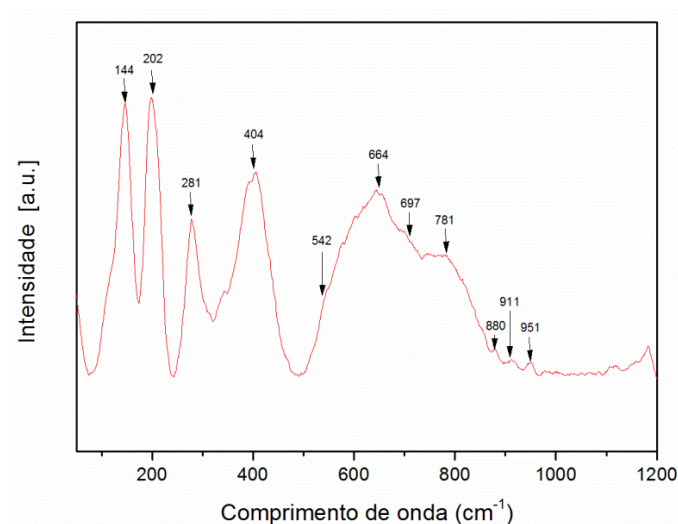


Figura 5.3- Espectro de Raman das p-NF/TBA⁺.

5.3.2. Complexo de transferência de carga

A rota de síntese sol-gel leva à formação de nanocristais uniformes de anatásio, no xerogel, associados com o Acac na forma de CTC. O padrão de DRX foi ajustado pelo método LeBail e o tamanho médio de cristalito estimado em 2,5 nm (Figura 5.6a). As medidas de DLS estimaram um tamanho médio de partículas de 7,5 nm, que foi razoavelmente corroborado por MET (figuras 5.6 b,c). A

espectroscopia Raman (figura 5.6 d) do anatásio xerogel (TiO_2 -Acac TC) exibiu uma banda (E_g) ao redor de 144 cm^{-1} , mais larga do que a observada no espectro da Degussa (Evonink) P-25 [60], outro indicativo do tamanho cristalino nanométrico.

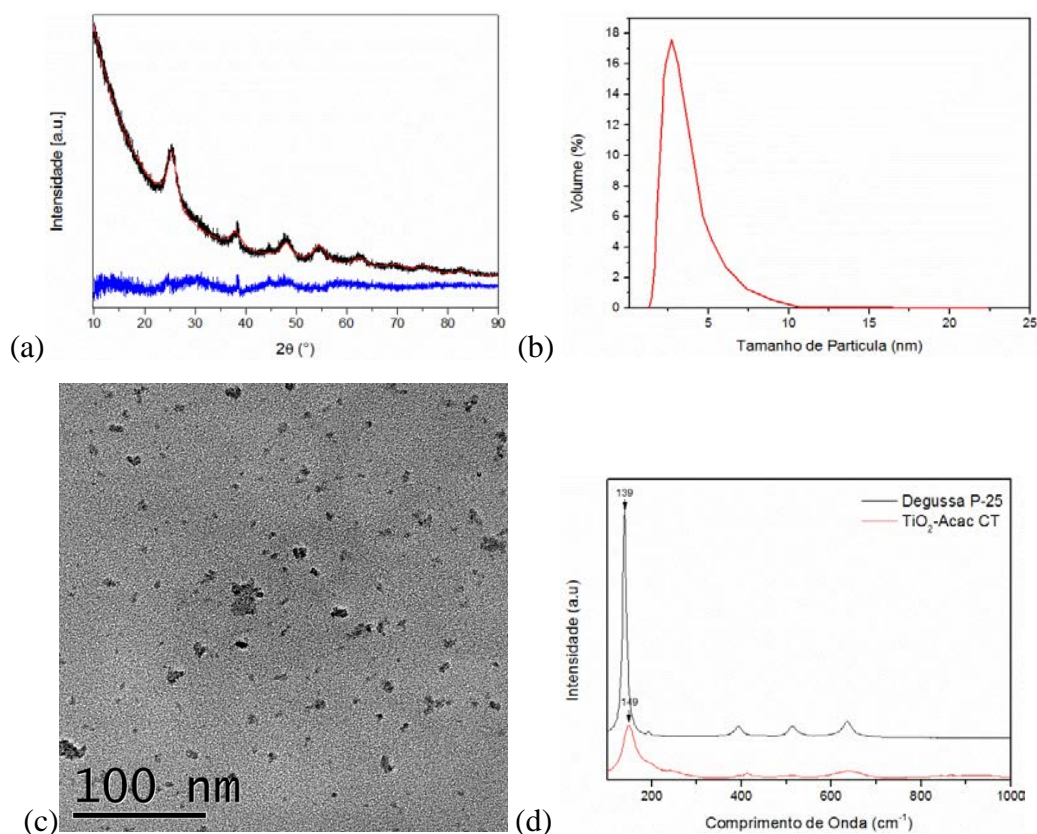


Figura 5.4- (a) Padrão de DRX ajustado pelo método de LeBail, (b) gráfico de distribuição de tamanho das partículas de TiO_2 -Acac (CTC), (c) Micrografia de MET e (d) espectro Raman das nanopartículas de TiO_2 -Acac (CTC).

A curva de TG (figura 5.7) exibiu uma perda total de massa de 25 % ao longo de três estágios. No primeiro estágio, com um pico (primeira derivada da curva de TG) abaixo de 100°C devido à saída de água é notado. O segundo e o terceiro estágios, com picos em 240°C e 345°C , são atribuídos à volatilização da acetilacetona [100]. A maior perda de massa $>10\%$ acontece ao longo do terceiro estágio a temperaturas $> 300^\circ\text{C}$.

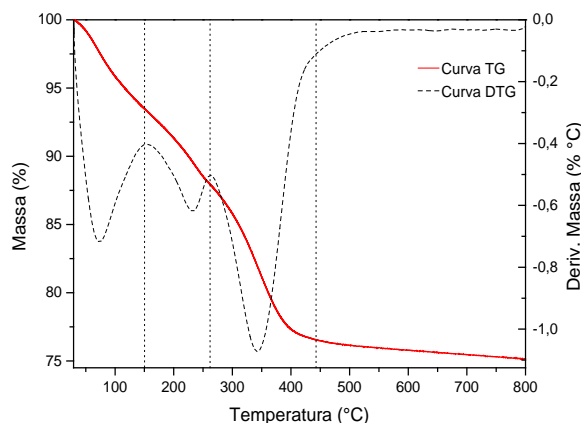


Figura 5.5- Curva termogravimétrica do TiO₂-Acac (CTC).

A isoterma de adsorção- dessorção de N₂ da TiO₂-Acac (CTC) (figura 5.4) é do tipo I, atribuída a sólidos microporosos, enquanto a área específica é alta, 132 m²g⁻¹. Os resultados são coerentes com outros reportados anteriormente para as propriedades texturais de TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel [73,93].

A cor vermelho-amarelado do TiO₂-xerogel CTC (Figura 5.8 a) é um indicativo da extensão da absorção na faixa do ultravioleta para a parte de maior energia do espectro visível. O gráfico Kubelka-Munk (figura 5.8 b), obtido do espectro DRS, confirma a formação do TiO₂-Acac (CTC) com uma banda de energia proibida de 2,5 eV, em comparação a titânia pura Degussa P-25 com uma banda de energia proibida ao redor de 3,2 eV. A origem do fenômeno de CTC foi discutida recentemente por Sannino e al., [93] que propuseram a injeção direta de elétrons excitados dos orbitais HOMO da Acac para a BC do anatásio, como o mecanismo responsável pela absorção na região do visível. A transição do orbital HOMO para LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo) é possível de acontecer para a radiação de energias mais altas devido à elevada banda de energia proibida (>> 3,2 e V) entre estes dois orbitais moleculares dentro da estrutura eletrônica da Acac.

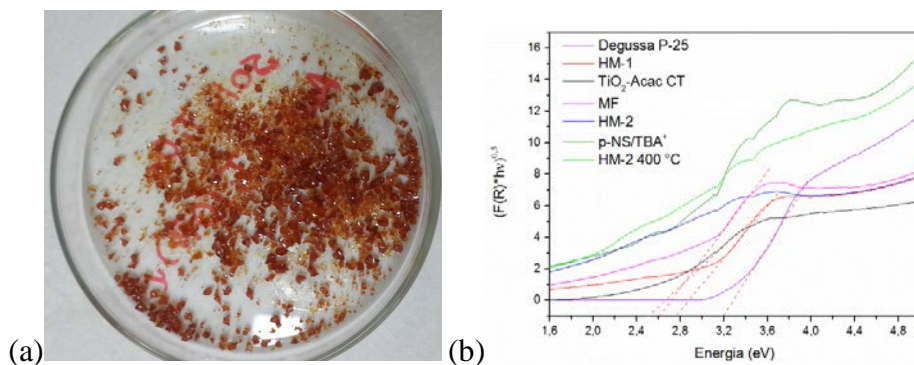


Figura 5.6- (a) TiO_2 -xerogel e (b) gráficos Kubelka-Munk dos materiais Degussa P-25, HM-1, TiO_2 -Acac CTC, MF, HM-2, p-NS/TBA⁺ e HM-2 400 °C.

Os espectros EPR obtido a 10, 30 e 80K, sob iluminação UV (vide anexo B.9, figura B.5), revelaram a presença de $\text{O}_2^{\cdot-}$, necessária para a oxidação de NO, assim como a presença de dois tipos de defeitos dentro da estrutura do anatásio, elétrons aprisionados em vacâncias de oxigênio (SETOV) e Ti^{3+} .

5.3.3. Nanohíbridos mesoporosos

A etapa final de preparação dos nanohíbridos mesoporosos é um processo de dois estágios consistindo da parte de síntese por química-branda (ou no caso da MF da mistura física dos componentes secos) e uma posterior calcinação em baixa temperatura. Enquanto o estágio de formação é levado a cabo pela mistura de dois componentes com o intuito de alcançar um elevado número de heterojunções entre os dois semicondutores, o último é realizado com o intuito de assegurar um melhor contato elétrico. Porém, sem crescimento adicional de partículas. Uma vez que o anatásio está vinculado a Acac, formando o CTC, a temperatura de calcinação não deve ultrapassar a temperatura de completa volatilização do Acac. A curva de TGA dos materiais mesoporosos antes da calcinação (denotada PC) é apresentada na figura 5.9 a. A perda de massa até 130 °C é devida à saída de água (e etanol, no caso de HM-2). Considerando que a heteroestrutura HM-2 é preparada da Sol- TiO_2 e seca a temperatura ambiente, a perda de peso até 130 °C é muito maior quando comparada com as amostras HM-1 e MF, nas quais foram usado TiO_2 -xerogel CTC previamente seco em estufa a 100°C. A perda porcentual em massa das amostras antes da calcinação (figura 5.9a) na faixa de 130°C até 400 °C, atribui-se principalmente à saída de Acac, sendo (estimada em 4,8 e 4,6 % em peso) para HM-1 e HM-2 respectivamente, enquanto para MF é maior (8,6 % em

peso). As curvas de TGA dos nanohíbridos calcinados a 300 °C são apresentadas na figura 5.9 b. A MF é o nanohíbrido com maior teor de água a julgar pela perda de massa até 130 °C. A perda de massa entre 130 e 400 °C, atribuída à saída de Acac, é similar para todos os três nanohíbridos calcinados a 300 °C e varia entre 2,1 e 3,3 %p. Em contraste, a curva de TGA do nanohíbrido (HM-2) calcinado a 400 °C exibe uma insignificante perda de massa nesta faixa de temperatura (0,7% em peso) e confirma que o Acac foi completamente removido após a calcinação a 400 °C.

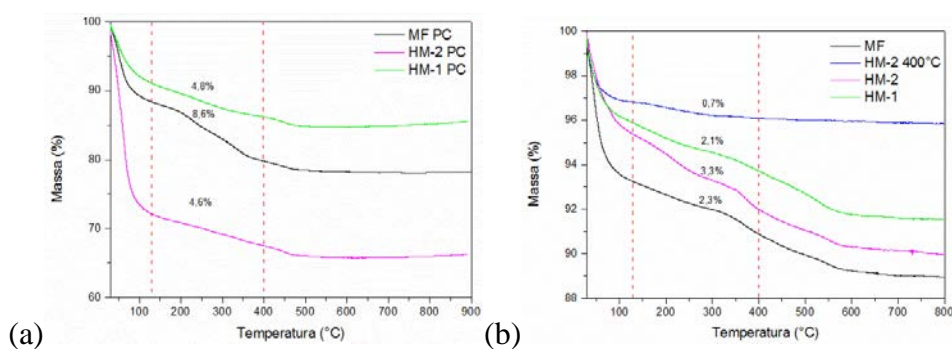


Figura 5.7- curvas de TGA dos nanohíbridos mesoporosos (a) antes da calcinação (PC) e (b) calcinados a 300 °C.

Os espectros de FT-IR das estruturas antes da calcinação (Figura 5.10 a,b,c) apresentaram uma banda de absorção em 1380 cm^{-1} devido às vibrações de deformação do C-O atribuídas a Acac [53]. As bandas de menor intensidade para o material calcinado (figura 5.10 a,b,c) ainda presentes, confirmam a permanência do Acac nos nanohíbridos, após a calcinação a 300 °C.

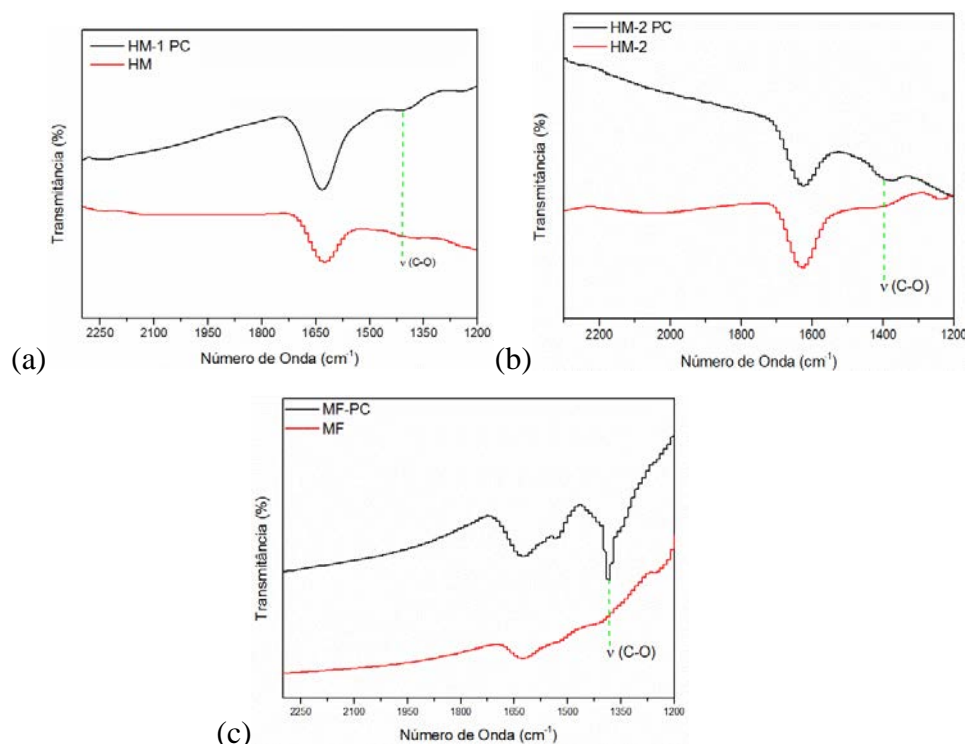


Figura 5.8- Espectros FT-IR dos nanohíbridos mesoporosos antes da calcinação (PC em preto) e depois de calcinadas a 300 °C (vermelho) das amostras (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.

Os padrões de DRX das três formas distintas de heteroestruturas preparadas dos nanohíbridos apresentaram características semelhantes (Figura 5.11 a). Todos os padrões exibiram a linha de difração [100] do anatásio localizado em $\sim 25,1^\circ$ (2θ), junto com outras poucas linhas de baixa intensidade do anatásio em alto ângulo 2θ e fracas linhas de hematita a $33,2$ e $35,7$ (2θ) porém não evidenciam pilarização com uma linha em baixos ângulos 2θ . A corcova presente no padrão da amostra MF é devido ao espalhamento da janela de Kapton. A aparência das linhas de difração do anatásio evidencia que, pelo menos, algum anatásio não é intercalado entre as monofolhas de ferrititanato. O padrão de difração dos nanohíbridos mesoporosos não apresentaram nenhum pico de difração resultado das fases protonizada ou esfolhadas das nanofolhas de ferrititanato como também foi observado por Paek et al [71]. Por sua vez, os padrões de SAXS são bastante distintos (Figura 5.11 b). O padrão de SAXS do HM-1 apresenta um pico forte e largo, centrado em 9,7 nm, indicando que o re-empilhamento aconteceu apenas parcialmente, visto que uma parte do anatásio é identificada por DRX com uma fase independente com a linha $25,1^\circ$ (2θ) (Figura 5.11 a). Uma distância de intercamada média de 9,7 nm é consistente, considerando o tamanho médio de

partícula de $\sim 7,5$ nm do TiO_2 e a espessura das camadas das monofolhas de ferrititanato de ~ 1 nm [56]. A HM-2 apresenta um pico mais fraco em comparação com HM-1, centrado em 9,0 nm, podendo ser interpretado como uma indicação de pilarização parcial do nanohíbrido HM-2. No caso contrário, o padrão de SAXS da MF (não plotado nesta figura 5.11b) não apresentou nenhum pico que evidenciaria pilarização. De fato, este material de referência feito dos componentes separados secos e nenhuma textura nova seria esperada. Portanto HM-1 e HM-2, obtidos das nanopartículas TiO_2 -Acac e as nanofolhas de titanatos bem dispersas em meio aquoso prometem uma interação mais íntima, que pode explicar a aparição de alguma pilarização.

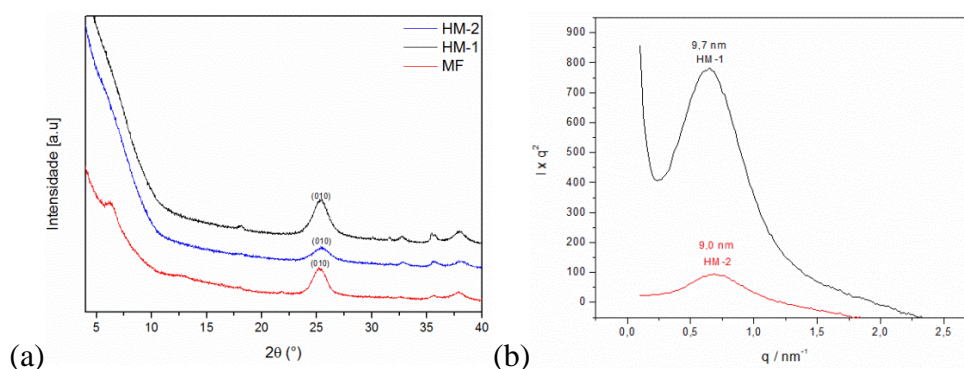


Figura 5.9- (a) Padrões de DRX das amostras HM-1, HM-2 e MF e (b) Padrões de SAXS das amostras HM-1 e HM-2.

As heteroestruturas HM-1, HM-2, MF e HM-2 400 °C foram examinadas por MET. A principal observação está relacionada ao tamanho similar das nanopartículas de anatásio dentro das heteroestruturas HM-2 e HM-2 400 °C (Figura B.3 a, b do anexo B.7). Sugerindo que não houve crescimento significativo das partículas de TiO_2 nas heteroestruturas calcinadas a 300 °C e 400°C. As heteroestruturas HM-1 e HM-2 geralmente consistem nos componentes bem misturados, nanopartículas suportadas sobre as nanofolhas esfoliadas (Figura B.3 c, d do anexo B.7). Em alta magnificação, figura 5.12, é possível observar a morfologia típica das nanofolhas [42,56], suportando com nanopartículas de anatásio figura 5.12. Confirmando a expectativa, os semicondutores componentes na MF são menos misturados e exibem regiões onde os dois componentes estão separados podendo ser mais facilmente detectados (Figura B.3 e do anexo B.7).

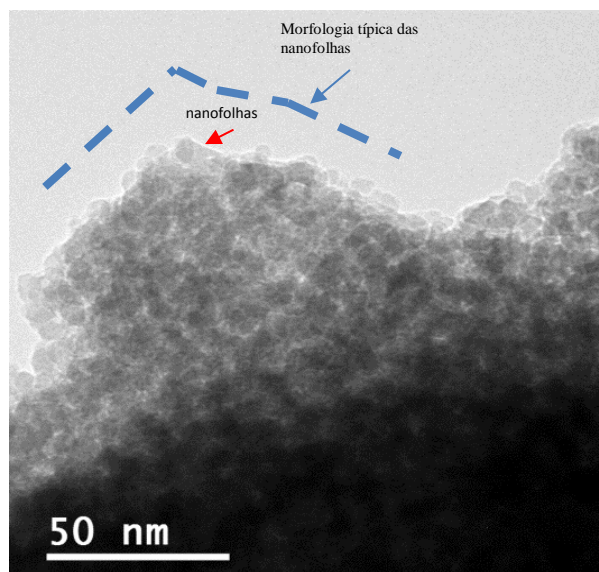


Figura 5.10- Imagem de MET do material HM-2, ilustrando as nanopartículas suportadas sobre as nanofolhas esfoliadas.

As isotermas de adsorção-desorção de N_2 , as curvas de distribuição de poro e os valores das propriedades texturais das amostras HM-1, HM-2 e MF são apresentadas na figura 5.4 e na tabela 5.1. Os nanohíbridos HM-1 e MF possuem propriedades texturais muito parecidas. Os valores de áreas específicas são praticamente os mesmos ($\sim 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em ambos os materiais, o tamanho médio de poro é 5,0 nm e 3,9 nm para HM-1 e MF respectivamente, enquanto suas isotermas de adsorção-desorção de N_2 apresentam características misturadas do tipo II e IV. A única diferença entre estes dois materiais é que a MF apresenta alguma microporosidade, sendo predominantes os mesoporos, enquanto a porosidade de HM-1 é devida completamente a presença de mesoporos numa faixa entre 2 nm e 50 nm. A microporosidade na MF está relacionada às regiões ricas em nanopartículas de anatásio como exibido na figura B.3 e do anexo B.7. A amostra HM-2 apresenta área específica um pouco mais alta ($153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e tamanho médio de poro de 5,1 nm. As curvas de adsorção-desorção de N_2 são do tipo IV, com um laço de histerese do tipo H4 em concordância com a classificação da IUPAC, característica de material mesoporoso. A porosidade do HM-2 está completamente dentro da faixa mesoporosa e é significativamente maior quando comparada a HM-1 e MF. Portanto, todos os três nanohíbridos são de natureza mesoporosa.

Os gráficos plotados Kubelka-Munk dos três nanohíbridos mesoporosos são exibidos na figura 5.8 b. As características dos MF e HM-1 são muito parecidas

no espectro de luz visível. As duas demonstraram banda de energia proibida característica de 2,6- 2,8 eV, respectivamente, uma particularidade do TiO_2 -Acac CTC, no entanto, a absorção continua a ser significativa em todo o espectro visível, enquanto para o componente puro TiO_2 -Acac CTC decresce mais rapidamente depois de 2,5 eV. Por tal motivo, os gráficos Kubelka-Munk destes dois nanohíbridos apresentam uma mistura de propriedade ótica dos dois semicondutores componentes. Por outro lado, o gráfico Kubelka-Munk do HM-2 (Figura 5.8 b) exibiu uma forte absorção em todo o espectro de luz visível. Portanto, é difícil atribuir um valor para a banda de energia proibida para HM-2. Uma característica similar é notada para a amostra HM-2 400°C.

O espectro de fotoluminescência PL dos nanohíbridos mesoporosos e dos componentes individuais excitados num comprimento de onda de 420 nm, são mostrados na figura 5.13. O TiO_2 -Acac CTC apresenta uma emissão de sinal forte em ~550 nm (2,25 eV), devido a recombinação de elétrons excitados da BC do anatásio para os orbitais HOMO da molécula de Acac, e consequentemente, emissão de fótons. Por outro lado, a redução da fluorescência para os três nanohíbridos mesoporosos é observada sendo mais intensa para HM-2. A excitação somente é possível se um mecanismo de separação de carga é ativado nos nanohíbridos mesoporosos. Considerando a relação entre a estrutura das bandas eletrônicas dos semicondutores envolvidos, o mecanismo de separação de carga pode ser entendido mediante a injeção de elétrons da BC do anatásio provenientes da HOMO TiO_2 -Acac, nos estados não ocupados $\text{Fe}^{+3} 3d (E_g)$ servindo como sítios capturadores, adotando posições energéticas dentro da banda de energia proibida das nanofolhas de ferrititanato abaixo da BC do anatásio. O esquema das bandas eletrônicas para a heterojunção ferrititanato- TiO_2 -Acac CTC e do mecanismo de separação de carga é representado na figura 5.14. Um mecanismo similar para separação de carga foi sugerido por Zhang et al., [101] para o caso da heterojunção $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde os cristais de anatásio apresentam sítios captores de elétrons abaixo da BC do Fe_2O_3 num nível ~0,8 eV inferior a BC do anatásio [102]. Considerando o espectro de EPR do TiO_2 -Acac CTC é possível que alguns elétrons livres da CB do anatásio, tenham sido capturados também pelos SETOV e Ti^{+3} presente no anatásio. No entanto, a presença destas espécies nos nanohíbridos mesoporosos não foi possível de ser confirmada por EPR devido a um intenso pico dominante nos espectros especialmente a elevadas

temperaturas, provavelmente de origem ferri- ou ferromagnéticos, enquanto a temperaturas mais baixas o pico estrutural de Fe^{+3} é o pico dominante (vide anexo B.9 figura B.6).

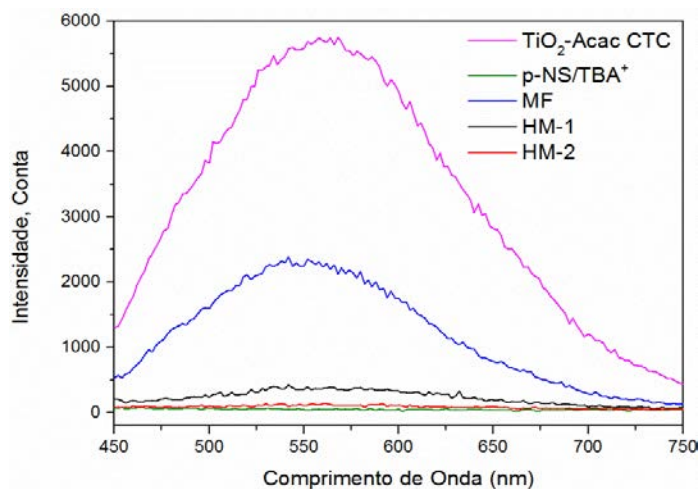


Figura 5.11- Curva de PL dos nanohíbridos mesoporosos HM-1, HM-2, MF e dos componentes individuais p-NF/TBA⁺ e TiO₂-Acac CTC.

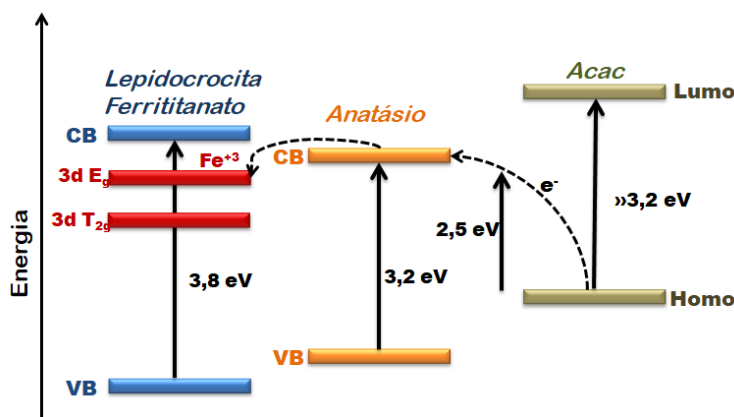


Figura 5.12- Esquema representativo da separação de carga na heterojunção dos nanohíbridos das nanofolhas lepidocrocitas de ferrititanato e anatásio.

5.3.4.

Degradação fotocatalítica de gás NO sob luz visível

O teste de degradação fotocatalítica de NO, resumido na figura 5.15 a, b exibiu uma atividade bastante alta para a amostra MF, sendo 7,5 vezes maior que o padrão de comparação TiO₂ (P-25), que possui uma baixa atividade no espectro visível, como esperado considerando a banda de energia proibida de seus semicondutores constituintes, anatásio e rutilo. HM-1 apresentou atividade relativamente alta. Ambos exibiram alta atividade quando comparados com seus componentes separados (Ferrititanato e TiO₂-Acac CTC) demonstrando um efeito

de sinergia envolvido dentro dos materiais MF e HM-1 sobre a degradação fotocatalítica de NO.

TiO₂-Acac CTC é 2,5 vezes mais ativo que o P-25 enquanto HM-2 apresentou desempenho fotocatalítico comparável ao do P-25. Vale salientar que HM-2 400 °C é menos ativo quando comparado com HM-2 e P-25, como consequência da saída do Acac e por isso da falta de mecanismo de absorção na luz visível e de injeção de elétrons na BC de anatásio. As nanofolhas de ferrititanato podem ser consideradas inativas para a degradação de NO, apesar de exibirem uma forte absorção dentro do espectro de luz visível, o que se explica pelo fato dos níveis de ferro depois de excitados servirem como sítios de recombinação [55]

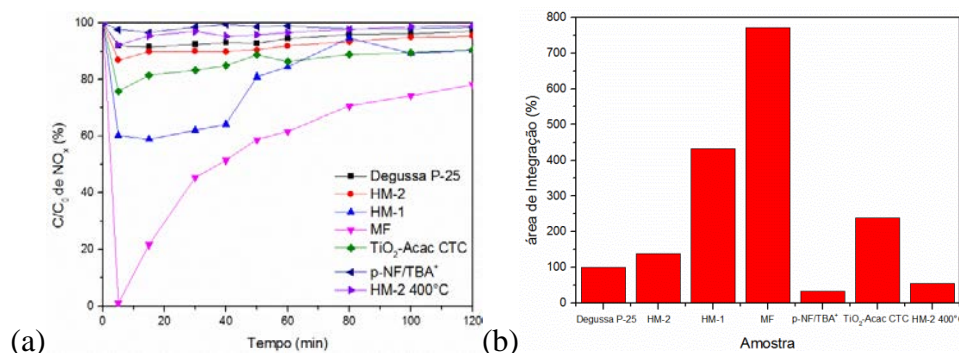


Figura 5.13- Teste de degradação fotocatalítica de NO, (a) Curva de degradação C/C_0 versus tempo, dos nanohíbridos e seus componentes e (b) valores da área de integração da degradação de NO.

5.4. Discussão

Os mecanismos de absorção sob luz-visível e da separação de carga das heterojunções preparadas, representados na figura 5.14 mereceram ser analisadas em maior detalhe.

Caminho de absorção sobre luz visível. Sob irradiação no visível o par elétron/buraco não pode ser formado no anatásio ou no ferrititanato mediante a excitação dos elétrons da BV para a BC, visto que em ambos os casos é necessária luz ultravioleta devido a altas energias das bandas proibidas. Portanto, a luz visível é absorvida de duas maneiras nas heterojunções. A primeira, previamente proposta consiste na injeção de elétrons dos orbitais HOMO do Acac para a BC do anatásio. A segunda forma está restrita ao ferrititanato. Esta pode estar

relacionada à transferência de elétrons entre Fe^{3+} dos níveis d ($T_{2g} \rightarrow E_g$), além de transferir da BV aos níveis vazios (E_g), além da transferência dos níveis d (T_{2g}) do Fe^{3+} para a BC [103] do ferrititanato. Elétrons livres injetados na BC do ferrititanato podem decair para a BC do anatásio que tem menor potencial redox, [53], onde podem participar da reação de redução do O_2 ou na recombinação com íons de ferro dos níveis d ($\text{Fe}^{4+} + e^-_{\text{CB}} = \text{Fe}^{3+}$).

Caminho de separação de cargas. Considerando a elevada relação em moles de [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato, a separação de carga acontece pelo decaimento de elétrons da banda de condução do anatásio para os sítios captores no Fe^{3+} através da seguinte reação $\text{Fe}^{3+} + e^-_{\text{CB}}(\text{TiO}_2) = \text{Fe}^{2+}$. O processo da injeção de elétrons para a BC no anatásio, dos orbitais HOMO do Acac e posteriormente para os sítios captores no ferrititanato conduz a uma robusta separação de carga, sugerindo que a reação de redução $\text{O}_2 + e^-_{\text{CB}} = \text{O}_2^{\bullet -}$ possa acontecer na BC do anatásio, além dos sítios captores Fe^{3+} do ferrititanato. A segunda reação (oxidação), $\text{OH}^- + h^+_{\text{VB}} = \text{OH}^{\bullet}$ pode acontecer nos orbitais HOMO da acetilacetona, caso o mesmo apresente um potencial redox suficientemente positivo capaz de oxidar $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ou no Fe^{4+} captor de buracos, nível dentro da banda proibida do ferrititanato.

Vale salientar que os três nanohíbridos mesoporosos apresentam redução da emissão de fluorescência (figura 5.13). Portanto, o mecanismo de separação de carga previamente proposto funciona em todas as três heterojunções. A emissão mais intensa acontece para a heterojunção HM-2, sugerindo que dito material apresenta um elevado número de junções elétricas bem formadas entre os dois semicondutores que o compõem. De fato, HM-2 foi preparado do sol- TiO_2 e um contato mais íntimo entre os semicondutores que compõem este nanohíbrido, quando comparado com HM-1 e especialmente com MF, podem ser razoavelmente assumidos. A questão é por que esta vantagem não se converte na melhor atividade fotocatalítica para HM-2 (item 5.4.4 figura 5.15).

Uma visão do comportamento anteriormente mencionado pode ser obtida mediante a análise dos gráficos da energia de Urbach [54,104] dos dados coletados por DRS. A energia de Urbach está relacionada à cauda de absorção que pode aparecer no gráfico plotado Kubelka-Munk sobre a faixa de energia inferior à banda proibida. A energia de Urbach está diretamente relacionada à quantidade

de defeitos dentro da banda proibida e, portanto, à transições entre os níveis energéticos dentro da banda proibida. A mesma é calculada pela linearização da seguinte equação empírica.

$$\alpha^* = \alpha_0 \exp ((h\nu - E_0)/E_u)$$

Onde α^* é o coeficiente de absorção, α_0 , E_0 são propriedades do material, enquanto E_u é a energia de Urbach (obtida do valor recíproco da inclinação, na equação linearizada). Ditas análises foram realizados nas três heteroestruturas (figura 5.16) A energia de Urbach é muito maior (900 meV) para HM-2 quando comparado com as energias de Urbach das heteroestruturas HM-1 e MF, que apresentam valores de energia de Urbach mais baixas, de 270 e 600 meV, respectivamente, em comparação a HM-2. Vale salientar que E_u para HM-2 é muito maior que os valores usualmente determinados para semicondutores, tais como TiO_2 e SnO_2 . [54,103,105]. Este é um sinal do elevado número de defeitos dentro do HM-2, que podem agir como centros de recombinação e gerar redução na atividade fotocatalítica [106]. Portanto, a separação de carga em HM-2 é prejudicada pelo processo de recombinação nos defeitos dentro dos níveis de energia da banda proibida do ferrititanato ou anatásio.

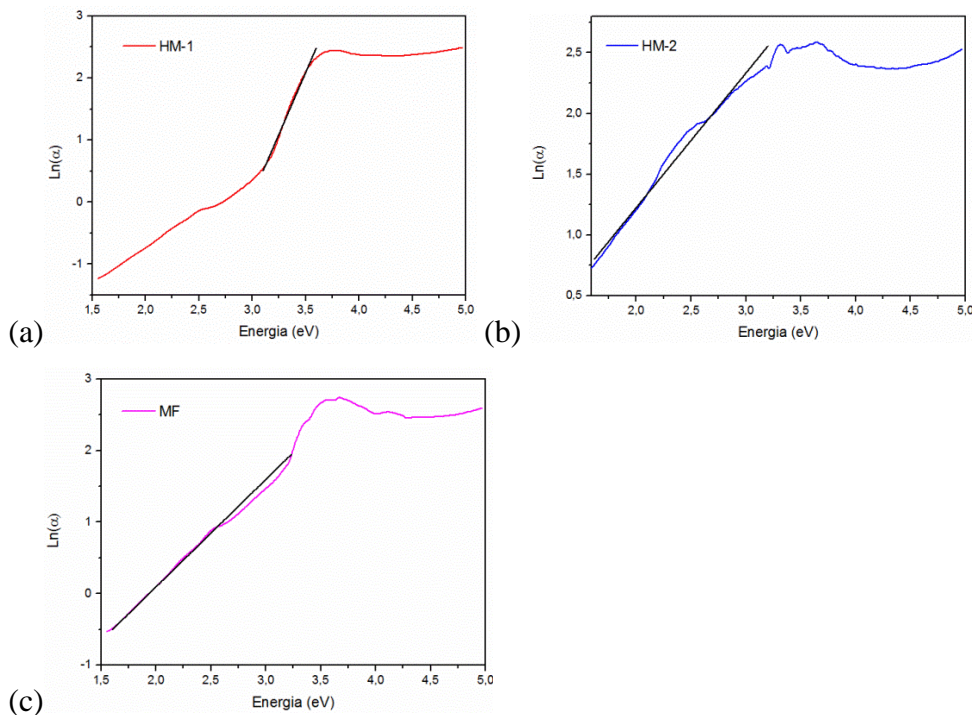


Figura 5.14- Gráficos da energia de Urbach dos materiais (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.

A separação de carga bem sucedida é um dos estágios fundamentais responsáveis pela elevada eficiência fotocatalítica. Após a realização com sucesso da separação de carga, dois estágios posteriores **a)** formação das espécies oxidantes reativas (OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet -}$) e **b)** a oxidação das moléculas de NO_x com espécies oxidantes reativas, têm que ser eficientemente realizados no intuito que o material apresente elevada atividade fotocatalítica. Já foi salientado na literatura que o alto conteúdo de espécies adsorvidas O_2 ou $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ aumenta a atividade fotocatalítica do TiO_2 [107,108]. A figura 5.7b do TGA, ilustra, de fato um maior teor de água em MF (<130°C), o nanohíbrido mesoporoso com melhor atividade fotocatalítica. No entanto, a análise por XPS (figura 5.17) revelou que todos os três nanohíbridos apresentam, além do pico referente ao oxigênio da rede com pico em ~530 eV, quase a mesma quantidade de oxigênio hidroxílico identificado mediante ao pico situado em energias superiores a 530 eV, mas menores que 532,5 eV [108]. Os cátions de titânio aparecem em todos os nanohíbridos exclusivamente como Ti^{4+} , sem sinal do Ti^{3+} (vide anexo B.8).

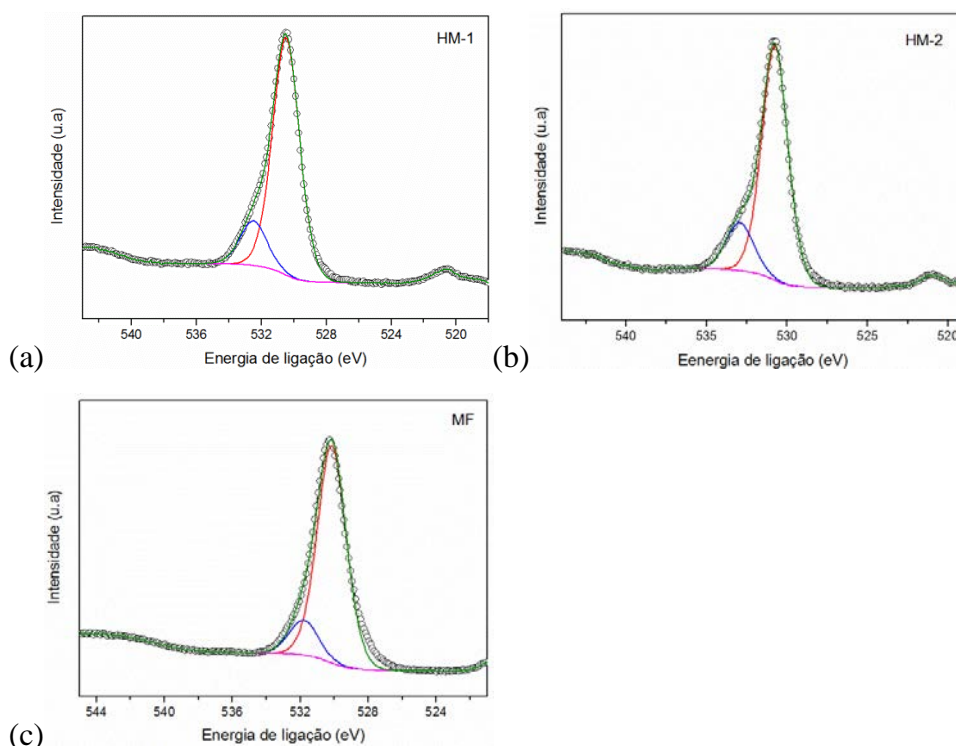


Figura 5.15- Espectros de XPS referente aos oxigênios da rede (pico maior) e ao oxigênio hidroxílico, (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.

A relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato, aparentemente apresenta um importante papel na eficiência fotocatalítica. O nanohíbrido mesoporoso MF, com uma menor relação entre as três heteroestruturas, apesar de ser obtida mediante um processo de mistura manual, apresenta o maior efeito de sinergia entre os dois semicondutores que o compõem (figura 5.13). Este fenômeno deixa em evidência o efeito da quantidade de ferrititanato esfoliado, na eficiência fotocatalítica da heteroestrutura na medida em que a atividade fotocatalítica aumenta com o incremento da proporção de camadas de ferrititanato, é claro que isto é válido para a relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato entre 9 e 26 estudada aqui. Na relação aplicada na presente investigação de HM-1 e HM-2 (19-26) provavelmente é muito alto.

5.5. Conclusões

Novas heteroestruturas mesoporosas, sensíveis a luz visível, apresentando um mecanismo eficiente na separação de carga, foram sintetizadas com êxito partindo-se de ferrititanato esfoliado com estrutura lepidocrocita e um complexo de transferência de carga, consistindo de TiO_2 (anatásio) e acetilacetona.

A sensibilidade à luz visível é alcançada de duas formas, através da injeção direta de elétrons d para BC do anatásio dos orbitais HOMO do acetilacetona e pela absorção do ferrititanato que apresenta estados T_{2g} totalmente ocupados do Fe^{+3} localizado acima da BV e os estados não ocupados E_g abaixo da BC. O mecanismo de separação de carga é baseado na transição dos elétrons livres da BC do anatásio para os sítios captadores de Fe^{+3} dentro da banda proibida do ferrititanato.

Os resultados de degradação fotocatalítica de NO sob irradiação no espectro visível apontam para uma considerável eficiência das heteroestruturas denotadas MF e HM-1 em comparação com o padrão fotocatalítico P-25. A heteroestrutura denotada HM-2 apresentou uma baixa eficiência na degradação fotocatalítica devido ao elevado número de sítios de defeitos presentes, dentro das bandas de energia proibida do ferrititanato e do anatásio como observado pela energia de Urbach. O efeito de sinergia entre os dois semicondutores componentes, especialmente evidenciado para as heteroestruturas MF com menor relação em

moles $[\text{Ti}]$ anatásio/ $[\text{Ti}]$ ferrititanato, indica a importância do controle da quantidade de ferrititanato esfoliada dentro das heteroestruturas no processo de degradação fotocatalítica.

6

Trabalhos futuros

Com base nos resultados e conclusões decorrentes desta tese, as sugestões para o trabalho futuro são:

Sintetizar e caracterizar nanohíbridos HM-1, HM-2 e MF com relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato menores que as estudadas no presente trabalho (19 e 26) e iguais para cada heterojunção, com o intuito de comparação da suas propriedades fotocatalíticas.

Levando em consideração a relevância da quantidade de ferrititanato esfoliado na eficiência fotocatalítica das heteroestruturas propõe-se considerar uma relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato igual a 9 tendo como referência a elevada atividade fotocatalítica no espectro de luz visível do material mesoporoso MF.

Realizar um minucioso estudo do mecanismo de separação de carga das novas heteroestruturas HM-1, HM-2 e MF sintetizadas.

Realizar os testes fotocatalíticos dos materiais sintetizados no espectro visível para a degradação do gás inorgânico NO com o intuito de comparar os resultados com nanohíbridos já reportados. Realizar testes fotocatalíticos em corantes têxteis, como uma oportunidade de ampliar a versatilidade das novas heterojunções sintetizadas.

- [1] BAI, Y.; XING, Z.; YU, H.; LI, Z.; AMAL, R. Porous Titania Nanosheet/Nanoparticle Hybrids as Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, pp. 12058-12065, 2013.
- [2] EUN KO, J.; JIN KWON, B.; JUNG, H. Synthesis and characterization of the SnO₂-pillared layered titanate nanohybrid. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, pp. 658-662, 2010.
- [3] GENG, F.; MA, R.; EBINA, Y.; YAMAUCHI, Y.; MIYAMOTO, N.; SASAKI, T. Gigantic swelling of inorganic layered materials: A bridge to molecularly thin two-dimensional nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, pp. 5491-5500, 2014.
- [4] CHEN, Z.-J.; LIN, B.-Z.; XU, B.-H.; LI, X.-L.; WANG, Q.-Q.; ZHANG, K.-Z.; ZHU, M.-C. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-pillared titanate photocatalyst. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 2, p. 185-193, 2011.
- [5] CHOY, J.-H. Intercalative route to heterostructured nanohybrid. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, pp. 373-383, 2004.
- [6] REN, H.; KOSHY, P.; CHEN, W.-F.; QI, S.; SORRELL, C.C. Photocatalytic materials and technologies for air purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 325, pp. 340-366, 2017.
- [7] HUANG, L.; HU, J.; CHEN, M.; ZHANG, H. Impacts of power generation on air quality in China-part I: An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 121, pp. 103-114, 2017.
- [8] TOMA, F.L.; BERTRAND, G.; KLEIN, D.; CODDET, C. Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. **Environmental Chemistry Letters**, v. 2, n. 3, pp. 117-121, 2004.
- [9] Air quality | Scotland's Environment, 2017. Disponível em: <<https://www.environment.gov.scot/ Web>>. Acesso em: outubro de 2017.
- [10] POPE, C.A.; DOCKERY, D.W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, n. 6, pp. 709-742, 2006.

- [11] JOHANSSON, C.; LOVENHEIM, B.; SCHANTZ, P.; WAHLGREN, L.; ALMSTRONM, P.; MARKSTEDT, A.; STROMGREN, M.; FORSBERG, B.; SOMMAR, J.N. Impacts on air pollution and health by changing commuting from car to bicycle. **Science of the Total Environment**, v. 584-585, pp. 55-63, 2017.
- [12] SAIZ-LOPEZ, A.; BORGE, R.; NOTARIO, A.; ADAME, J.A.; DE LA PAZ, D.; QUEROL, X.; ARTIÑANO, B.; GÓMEZ-MORENO, F.J.; CUEVAS, C.A.. Unexpected increase in the oxidation capacity of the urban atmosphere of Madrid, Spain. **Scientific Reports**, v. 7, p. 45956, 2017.
- [13] CARVALHO, V.S.B.; FREITAS, E.D.; MARTINS, L.D.; MARTINS, J.A.; MAZZOLI, C.R.; ANDRADE, M.F. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**, v. 47, pp. 68-79, 2015.
- [14] HABRAN, M.; KRAMBROCK, K.; MAIA DA COSTA, M.E.H.; MORGADO, E.; MARINKOVIC, B.A. TiO₂ anatase nanorods with non-equilibrium crystallographic {001} facets and their coatings exhibiting high photo-oxidation of NO gas. **Environmental Technology**, 2017, DOI: 10.1080/09593330.2017.1297852.
- [15] ABREU, M.A.S.; MORGADO, E.; JARDIM, P.M.; MARINKOVIC, B.A. The effect of anatase crystal morphology on the photocatalytic conversion of NO by TiO₂-based nanomaterials. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, pp. 1183-1198, 2012.
- [16] HAYWOOD, J.M.; COOPER, C.D. The Economical Feasibility of using Hydrogen Peroxide for the Enhanced Oxidation and Removal of Nitrogen Oxides from Coal-Fired Power Plant Flue Gases. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 48, pp. 238-246, 1998.
- [17] YAN, T.Y.; PA, P. (1980). Method for NO_x removal from stack gases. United State Patent, 4,218,427.
- [18] GOMEZ-GARCIA, M.A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, v.31, n. 3, pp. 445-467, 2005.
- [19] GLAZE, W.H.; KANG, J. Advanced Oxidation Processes . Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compounds with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 11, pp. 1580-1587, 1989.
- [20] NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, pp. 69-72, 1998.

- [21] BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, pp. 608-633, 2017.
- [22] KESTIOĞLU, K.; YONAR, T.; AZBAR, N. Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, pp. 2409-2416, 2005.
- [23] COSTA, M.P.D.; PANCOTTO, J.V.S.; ALCÂNTARA, M.A.K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O.L.C.; FILHO, H.J.I. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 9, n. 3, pp. 445-458, 2014.
- [24] GAO, C.; WANG, J.; XU, H.; XIONG, Y. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, pp. 2799-2823, 2017.
- [25] ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, pp. 1034-1042, 2002.
- [26] MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, T.I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, pp. 188-197, 2009.
- [27] HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; GASCÓ, A. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, pp. 168-191, 2014.
- [28] TONG, H.; OUYANG, S.; BI, Y.; UMEZAWA, N.; OSHIKIRI, M.; YE, J. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, pp. 229-251, 2012.
- [29] HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BEAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, pp. 69-96, 1995.
- [30] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, pp. 37-38, 1972.
- [31] SERPONE, N.; EMELINE, A. V.; HORIKOSHI, S.; KUZNETSOV, V.N.; RYABCHUK, V.K. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 11, n. 7, p. 1121, 2012.

- [32] ETACHERI, V.; VALENTIN, C. DI; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, A.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, pp. 1-29, 2015.
- [33] CHRISTOFORIDIS, K.C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, pp. 1523-1544, 2017.
- [34] AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, pp. 3-18, 2010.
- [35] KHAKI, M.R.D.; SHAFEEYAN, M.S.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, pp. 78-94, 2017.
- [36] QU, Y.; DUAN, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 7, pp. 2568-2580, 2013.
- [37] CHEN, X.; LI, C.; GRATZEL, M.; KOSTECKI, R.; MAO, S.S. Nanomaterials for renewable energy production and storage. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 23, pp. 7909-7937, 2012.
- [38] ZHOU, H.; QU, Y.; ZEID, T.; DUAN, X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. **Energy & Environmental Science**, v. 5, pp. 6732, 2012.
- [39] LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, pp. 735-758, 1995.
- [40] LYU, J.; ZHU, L.; BURDA, C. Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂. **Catalysis Today**, v. 225, pp. 24-33, 2014.
- [41] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, pp. 515-582, 2008.

- [42] JARDIM, P.M.; MANCIC, L.; MARINKOVIC, B.A.; MILOSEVIC, O.; RIZZO, F. $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanosheets with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, pp. 415-421, 2011.
- [43] IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T.; OGAWA, M. Functionalization of Layered Titanates. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 3, pp. 2135-2147, 2014.
- [44] SASAKI, T.; WATANABE, M.; HASHIZUME, H.; YAMADA, H.; NAKAZAWA, H. Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 35, pp. 8329-8335, 1996.
- [45] WANG, L.; SASAKI, T. Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, pp. 9455-9486, 2014.
- [46] SASAKI, T.; EBINA, Y.; KITAMI, Y.; WATANABE, M. Two-dimensional diffraction of molecular nanosheet crystallites of titanium oxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 26, pp. 6116-6121, 2001.
- [47] YANG, J.; DING, J. Preparation and characterization of alumina-pillared ultrafine layered tetratitanate. **Materials Letters**, v. 58, n. 30, pp. 3872-3875, 2004.
- [48] COSTA, A.M.L.M.; MARINKOVIC, B.A.; SUGUIHIRO, N.M.; SMITH, D.J.; COSTA, M.E.H.M.; PACIORNIK, S. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. **Materials Characterization**, v. 99, pp. 150-159, 2015.
- [49] ZHANG, K.Z.; LIN, B.Z.; CHEN, Y.L.; XU, B.H.; PIAN, X.T.; KUANG, J.D.; LI, B. Fe-doped and ZnO-pillared titanates as visible-light-driven photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 2, pp. 360-368, 2011.
- [50] CAO, Y.; HE, T.; CHEN, Y.; CAO, Y. Fabrication of rutile TiO_2 -Sn/Anatase TiO_2 -N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 8, pp. 3627-3633, 2010.

- [51] WARE, W.R.; WATT, D.; HOLMES, D. Exciple photophysics. I . α -Cyanonaphthalene-olefin system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 26, pp. 7853-7860, 1974.
- [52] PAVASUPREE, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S.; KAWAHATA, R. Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 10, pp. 3110-3116, 2005.
- [53] SAKAI, N.; EBINA, Y.; TAKADA, K.; SASAKI, T. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 18, pp. 5851-5858, 2004.
- [54] KHAN, H.; SWATI, I.K. Fe^{3+} -doped Anatase TiO_2 with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti^{3+} Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 23, pp. 6619-6633, 2016.
- [55] CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M.R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 51, pp. 13669-13679, 1994.
- [56] MARINKOVIC, B.A.; PONTÓN, P.I.; RESENDE, J.M.; LETICHEVSKY, S.; HABRAN, M.; VIOL, J.B.; PANDOLIO, L. Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds. **Materials & Design**, v. 85, pp. 197-204, 2015.
- [57] KIM, I.Y.; JO, Y.K.; LEE, J.M.; WANG, L.; HWANG, S.J. Unique advantages of exfoliated 2D nanosheets for tailoring the functionalities of nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 23, pp. 4149-4161, 2014.
- [58] SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 22, p. 6632-6635, 1987.

- [59] GOPIDAS, K.R.; BOHORQUEZ, M.; KAMAT, P.V. Photophysical and Photochemical Aspects of Coupled Semiconductors. Charge-Transfer Processes In Colloidal CdS-TiO₂ and CdS-AgI Systems. **J. Phys. Chem.**, v. 94, n. 12, pp. 6435-6440, 1990.
- [60] Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; Li, D.; Abe, R. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, pp. 179-182, 2010.
- [61] SCANLON, D.O.; DUNNILL, C.W.; BUCKERIDGE, BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S.A.; LOGSDAIL, A.J.; WOODLEY, S.M.; CATLOW, C.R.A.; POWELL, M.J.; PALGRAVE, R.G.; PARKIN, I.P.; WATSON, G.W.; KEAL, T.W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A.A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, pp. 798-801, 2013.
- [62] SATO, T.; MASAKI, K.; YOSHIOKA, T.; OKUWAKI, A. Photocatalytic properties of CdS and CdS-ZnS mixtures incorporated into the interlayer of layered compounds. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 58, n. 4, pp. 315-319, 2007.
- [63] CHOY, J.-H.; LEE, H.-C.; JUNG, H.; KIM, H.; BOO, H. Exfoliation and Restacking Route to Anatase-Layered Titanate Nanohybrid with Enhanced Photocatalytic Activity. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 6, pp. 2486-2491, 2002.
- [64] KIM, T.W.; HUR, S.G.; HWANG, S.-J.; PARK, H.; CHOI, W.; CHOY, J.-H. Heterostructured Visible-Light-Active Photocatalyst of Chromia-Nanoparticle-Layered Titanate. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 2, p. 307-314, 2007.
- [65] ZHAI, Z; YANG, X; XU, L; HU, C; ZHANG, L; HOU, W; FAN, Y. Novel mesoporous NiO/HTiNbO₅ nanohybrids with high visible-light photocatalytic activity and good biocompatibility. **Nanoscale**, v. 4, p. 547-556, 2011
- [66] ZHAI, Z; HU, C; YANG, X; ZHANG, L; LIU, C; FAN, Y; HOU, W. Nitrogen-doped mesoporous nanohybrids of TiO₂ nanoparticles and HTiNbO₅ nanosheets with a high visible-light photocatalytic activity and a good biocompatibility. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 19122-19131, 2012.

- [67] LIN, B; XU, B; ZHOU, Y; ZHU, B; CHEN, Y; GAO, B. Heterostructured SnO₂-pillared Co-doped tantalotungstate with high photocatalytic activity under visible-light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, pp. 651-658, 2013.
- [68] HE, L; LIU, H; LV, B; LIU, P; LIN, B. Visible-light-driven photocatalytic performance of nanohybrid incorporating nickel ions into the tetratitanate interlayer. **Vacuum**, v. 138, pp. 64-69, 2017.
- [69] YANG, J.; LIU, Q.Q.; SUN, X. J.; XU, G. F.; CHENG, X. N. Preparation of TiO₂ pillared layered titanate photocatalyst by sol intercalation method. **Materials Technology**, v. 25, n. 1, pp. 39-41, 2010.
- [70] LI, B.; LIN, B.-Z.; ZHANG, O.; FU, L-M.; LIU, H.; CHEN, Y-L.; GAO, B-F. Heterostructured Tin oxide-pillared tetratitanate with enhanced photocatalytic activity. **Journal of colloid and interface science**, v. 386, n. 1, p. 1-8, 2012.
- [71] PAEK, S.M.; JUNG, H.; LEE, Y-J.; PARK, M.; HWANG, S-J.; CHOY, J-H. Exfoliation and reassembling route to mesoporous titania nanohybrids. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 5, pp. 1134-1140, 2006.
- [72] DOMEN, K., EBINA, Y., IKEDA, S., TANAKA, A., KONDO, J.N., MARUYA, K. (1996). Layered niobium oxides pillaring and exfoliation. **Catalysis Today**, v. 28, pp. 167-174, 1996.
- [73] SCHAAK, R.E.; MALLOUK, T.E. Exfoliation of layered rutile and perovskite tungstates. **Chemical communications**, n. 7, pp. 706-707, 2002.
- [74] SASAKI, T.; WATANABE, M. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 19, pp. 4682-4689, 1998.
- [75] MA, R.; SASAKI, T. Two-Dimensional Oxide and Hydroxide Nanosheets: Controllable High-Quality Exfoliation , Molecular Assembly , and Exploration of Functionality. **Accounts of chemical research**, v. 48, pp. 136-143, 2015.
- [76] MALUANGNONT, T.; MATSUBA, K.; GENG, FENGXIA.; MA, R.; YAMAUCHI, Y.; SASAKI, T. Osmotic swelling of layered compounds

- as a route to producing high-quality two-dimensional materials. A comparative study of tetramethylammonium versus tetrabutylammonium cation in a lepidocrocite-type titanate. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 15, pp. 3137-3146, 2013.
- [77] SCOLAN, E.; SANCHEZ, C. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 14, p. 3217-3223, 1998.
- [78] SANCHEZ, C.; LIVAGE, J.; HENRY, M.; BABONNEAU, F. Chemical modification of alkoxide precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, pp. 65-76, 1988.
- [79] FUJISHIRO, Y.; UCHIDA, S.; SATO, T. Synthesis and photochemical properties of semiconductor pillared layered compounds. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, pp. 67-72, 1999.
- [80] REID, A.F.; MUMME, W.G.; WADSLEY, A.D. A new class of compound $M_x^{+}A_x^{3+}Ti_{2-x}O_4$ ($0.60 < x < 0.80$) typified by $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, n. 9, pp. 1228-1233, 1968.
- [81] GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, P. Defect Chemistry of a Zinc-Doped Lepidocrocite Titanate $Cs_xTi_{2-x/2}Zn_{x/2}O_4$ ($x = 0.7$) and its Protonic Form. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, pp. 3503-3513, 2009.
- [82] GREY, I.E.; LI, C.; MADSEN, I.C.; WATTS, J.A. The stability and structure of $Cs_x[Ti_{2-x/4}□_{x/4}]O_4$, $0.61 < x < 0.65$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 66, pp. 7-19, 1987.
- [83] GENG, F.; MA, R.; NAKAMURA, A.; AKATSUKA, K.; EBINA, Y.; YAMAUCHI, Y.; MIYAMOTO, N.; TATEYAMA, Y.; SASAKI, T. Unusually stable ~100-fold reversible and instantaneous swelling of inorganic layered materials. **Nature Communications**, v. 4, pp. 1632, 2013.
- [84] SASAKI, T.; WATANABE, M.; MICHIEUE, Y.; KOMATSU, Y.; IZUMI, F.; TAKENOUCI, S. Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 5, pp. 1001-1007, 1995.

- [85] NICOLOSI, V.; CHHOWALLA, M.; KANATZIDIS, M. G.; STRANO, M. S.; COLEMAN, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 340, n. 6139, p. 1226419-1226419, 2013.
- [86] LIU, G.; WANG, L.; SUN, C.; CHEN, Z.; YAN, X.; CHENG, L.; CHENG, H.; LU, G.Q. Nitrogen-doped titania nanosheets towards visible light response. **Chemical Communications**, n. 11, pp. 1383-1385, 2009.
- [87] MANCIC, L.T.; MARINKOVIC, B.A.; JARDIM, P.M.; MILOSEVIC, O.B.; RIZZO, F. Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 5, pp. 2152-2158, 2009.
- [88] TAO, T.; GLUSHENKOV, A.M.; LIU, H.; LIU, Z.; DAI, X.J.; CHEN, H.; RINGER, S.P.; CHEN, Y. Ilmenite FeTiO_3 Nanoflowers and Their Pseudocapacitance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 35, pp. 17297-17302, 2011.
- [89] GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, P. Protonic titanate derived from $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_4$ ($x = 0.7$) with lepidocrocite-type layered structure. **J. Mater. Chem.**, v. 19, n. 6, p. 787-794, 2009.
- [90] BYRNE, M.T.; MCCARTHY, J.E.; BENT, M.; BLAKE, R.; GUN'KO, Y.K.; HORVATH, E.; KONYA, Z.; KUKOVECZ, A.; KIRICSI, I.; COLEMAN, J.N. Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 22, p. 2351-2358, 2007.
- [91] STUART, B.H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, v. 8, 2004.
- [92] KIM, T.W.; HA, H.W.; PAEK, M.J.; HYUN, S.H.; BAEK, I.H.; CHOY, J.H.; HWANG, S.J. Mesoporous iron oxide-layered titanate nanohybrids: Soft-chemical synthesis, characterization, and photocatalyst application. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14853-14862, 2008.

- [93] SANNINO, F.; PERNICE, P.; IMPARATO, C.; ARONNE, A.; D'ERRICO, G.; MINIERI, L.; PERFETTI, M.; PIROZZI, D. Hybrid TiO_2 –acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants. **RSC Adv.**, v. 5, n. 114, pp. 93831-93839, 2015.
- [94] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- [95] BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- [96] HARKINS, D.; JURA, G. Surfaces of Solids XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of molecular area, and the areas occupied by Nitrogen and other molecules on the surface of a solid. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 66, pp. 1366-1373, 1944.
- [97] GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, P. Raman Scattering Properties of a Protonic Titanate $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (\square , vacancy; $x = 0.7$) with Lepidocrocite-Type Layered Structure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 31, pp. 9400-9405, 2008.
- [98] PAEK, M.-J.; HA, H.-W.; KIM, T.-W.; MOON, S.-J.; BAEG, J.-O.; CHOY, J.-H.; HWANG, S.-J. Formation Efficiency of One-Dimensional Nanostructured Titanium Oxide Affected by the Structure and Composition of Titanate Precursor: A Mechanism Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 41, pp. 15966-15972, 2008.
- [99] HORVÁTH, E.; KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I. Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 4, p. 927-931, 2007.
- [100] GEORGIEVA, I.; DANCHOVA, N.; GUTZOV, S.; TRENDAFILOVA, N. DFT modeling, UV-Vis and IR spectroscopic study of acetylacetonemodified zirconia sol-gel materials. **Journal of Molecular Modeling**, v. 18, n. 6, p. 2409-2422, 2012.

- [101] ZHANG, Q.; RAO, G.; ROGERS, J.; ZHAO, C.; LIU, L.; LI, Y. Novel anti-fouling Fe₂O₃/TiO₂ nanowire membranes for humic acid removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 180-187, 2015.
- [102] LEYTNER, S.; HUPP, J.T. Evaluation of the energetics of electron trap states at the nanocrystalline titanium dioxide/aqueous solution interface via time-resolved photoacoustic spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 330, n. 3-4, p. 231-236, 2000.
- [103] NAVÍO, J.; COLÓN, G.; LITTER, M.I.; BIANCO, G.N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron(III) acetylacetonate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 106, n. 3, p. 267-276, 1996.
- [104] DENG, H.; HOSSENLOPP, J.M. Combined X-ray Diffraction and Diffuse Reflectance Analysis of Nanocrystalline Mixed Sn(II) and Sn(IV) Oxide Powders. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 66-73, 2005.
- [105] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 56, n. 2014, p. 364-371, 2014.
- [106] LARUMBE, S.; MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 327, n. 2015, p. 490-497, 2015.
- [107] XIN, B.; JING, L.; REN, Z.; WANG, B.; FU, H. Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 7, pp. 2805-2809, 2005.
- [108] LI, J.; YANG, X.; YU, X.; XU, L.; KANG, W.; YAN, W.; GAO, H.; LIU, Z.; GUO, Y. Rare earth oxide-doped titania nanocomposites with enhanced photocatalytic activity towards the degradation of partially hydrolysis polyacrylamide. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 6, pp. 3731-3738, 2009.

- [109] ALVES MELO JÚNIOR, M.; MORAIS, A.; NOGUEIRA, A.F. Boosting the solar-light-driven methanol production through CO₂ photoreduction by loading Cu₂O on TiO₂-pillared K₂Ti₄O₉. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, n. 2016, pp. 1-11, 2016.
- [110] TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, pp. 808-818, 2001.
- [111] KLOBES, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. G. Porosity and specific surface area measurements for solid materials. **Porosity & Specific Surface Area Measurements**, 2006.
- [112] LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A. THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004.
- [113] CONDON, J.B. **Surface Area and Porosity Determination by Physisorption Measurements and Theory**. Elsevier Science, 2006.
- [114] SANGWICHIAN, C; ARANOVICH, G.L; DONOHUE, M.D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, pp. 313-320, 2002.

Anexo A¹: Material suplementar que suporta o capítulo 4.

A.1.

Informação complementar das técnicas de caracterização do capítulo 4.2.4.

A área superficial específica das nanofolhas de ferrititanato com pH 9, pH 1,5 foram determinados por adsorção de nitrogênio a -196°C em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, aplicando a equação clássica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Foi utilizado uma quantidade de amostra de aproximadamente 300 mg, após pré-tratamento em vácuo a 120 °C.

A Difração de raios-X (DRX) foi realizada a temperatura ambiente, pelo método do pó, em um difratômetro Bruker D8 Discovery, utilizando radiação CuK α , em passos de 0.02° (1s por passo), com varredura em 2 θ na faixa de 5 a 40°. Espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) no equipamento Bruker Nanoestar, equipado com detector Vantec 2000, utilizando radiação CuK α operando a 40 kV e 35 mA.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) com detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) com o intuito de conferir a relação Ti/Fe nas nanofolhas após o processo de troca iônica. As imagens de MET foram obtidas em um microscópio JEOL-2010, equipado com uma câmera Gatan CCD, operando a 200 kV. As amostras foram previamente dispersas por 30 min em álcool isopropílico com auxílio de ultrassom e duas gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre, recoberta de um filme furado de carbono.

Caracterização por análise termogravimétrica (TGA), utilizando o equipamento Perkin-Elmer Simultaneous Thermal Analyzer (STA-6000). Aproximadamente 10 mg de amostra foram colocados num cadinho de alumina e aquecidos em fluxo de ar (20 mL/min) na faixa de temperatura de 26 a 650 °C, a uma taxa de 10 °C/min. Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram medidos num equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans. As amostras

¹ Este capítulo foi adaptado de B. A. Marinkovic, P. I. Pontón, J.M. Resende, S. Letichevsky, M. Habran, J.B. Viol, O. Pandoli, L. Mancic, Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds, *Materials & Design*, (2015) 85, 197-204 [56].

previamente secas a 80 °C por 12 h foram misturadas com KBr e prensadas para obter uma pastilha que foi colocada no equipamento. Os espectros foram obtidos na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹, que corresponde à região do infravermelho médio.

A.2.

Relação molar entre TBAOH e as nanofolhas de ferrititanato eLT protonadas.

$$\frac{0.27 \text{ g}_{TBAOH}}{259.47 \frac{\text{g}}{\text{mol}_{TBAOH}}} = 0.001 \text{ mol of } TBAOH$$

$$\frac{2.1 \text{ meq}}{100 \text{ g}} = 2.1 * 10^{-4} \text{ mol } H^+ \text{ for } 1 \text{ g of } p - NF$$

$$\frac{TBA^+}{H^+} = \frac{0.001 \text{ mol}}{2.1 * 10^{-4} \text{ mol}} = 5$$

A.3.

Análises termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica das nanofolhas eLT modificadas com TBAOH e do reagente hidróxido de tetrabutilamônio.

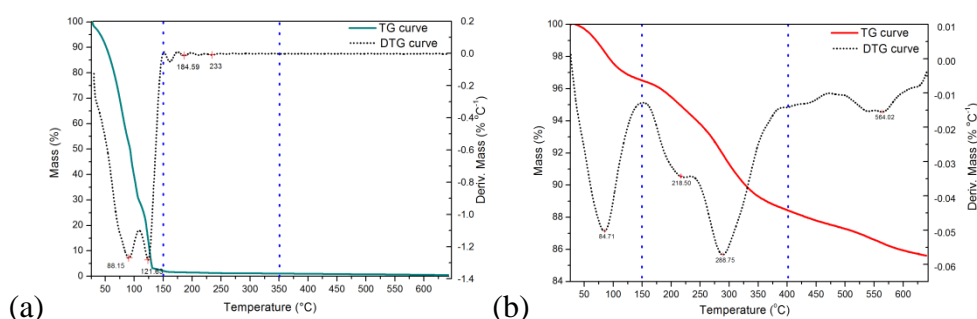


Figura A.1.- Curvas de TGA e DTG de (a) TBAOH e (b) material modificado p-NF/TBA⁺.

A.4.

Análises calorimétrico diferencial de varredura das nanofolhas eLT precursora protonizada.

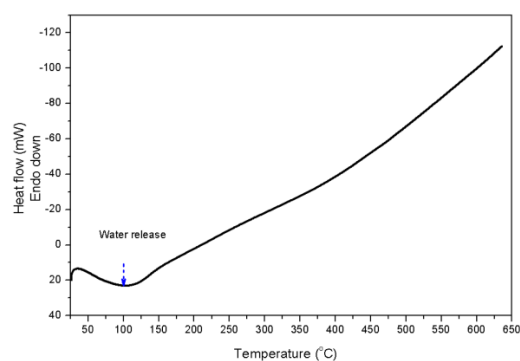


Figura A.2.- Curvas DSC das nanofolhas esfolhadas p-NF.

Anexo B¹: Material suplementar que suporta o capítulo 5.

7.1. Introdução

Os nanohíbridos mesoporosos fabricados a partir das nanofolhas com estrutura lepidocrocita de titanatos e nanopartículas de óxidos semicondutores conduz à formação de materiais com textura porosa, que favorece o aumento da atividade fotocatalítica. Os nanohíbridos são produzidos mediante a total esfoliação com compostos quaternários de amônio, resultando em monofolhas individuais em suspensão, livres de impedimentos estéricos que permitam a interação com um segundo material semicondutor nanométrico, para a formação de heteroestruturas híbridas pilarizadas ou não, micro ou mesoporosas (4,66).

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a baixa pressão é muito utilizada na caracterização de estruturas micro e mesoporosas, já que permite obter informação avaliar variação na área superficial específica, volume total de poro e distribuição de poros [109]. Segundo a IUPAC, a classificação dos tamanhos de poros é a seguinte [110,111]:

Microporos: poros com diâmetro que não excedem **2 nm**.

Mesoporos: poros com diâmetro entre **2 e 50 nm**.

Macroporos: poros com diâmetro acima de **50 nm**.

Quando a técnica de adsorção de nitrogênio tem como objetivo determinar a área superficial específica e a porosidade da estrutura sólida é necessário construir uma isoterma de adsorção e dessorção já que o formato da mesma mostra detalhes relevantes da textura do material analisado [109]. As isotermas de *adsorção-dessorção* descrevem as condições de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida do gás e a matriz porosa do material a analisar. Com o aumento da pressão de vapor as moléculas de gás inicialmente formam um filme de monocamada, seguido de multicamadas recobrimo as paredes dos poros. À medida que o filme cresce suas interfaces se aproximam. Dentro do poro, as moléculas de gás condensam-se

¹ Este capítulo foi adaptado de M. Habran, P. I. Pontón, L. Mancic, O. Pandoli, K. Krambrock, M.E.H.M. Costa, S. Letichevsky, A.M.L.M.Costa, E. Morgado, B. A. Marinkovic, Visible light sensitive mesoporous nanohybrids of lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of NO. Submetido o dia 03/11/2017 no jornal Catalysis Science & Technology ID: CY-ART-11-2017-002258.

capilarmente [110,112]. Uma isoterma típica plota a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume (V_a), em condições normais de pressão e temperatura (0 °C e 1 atm) versus a pressão relativa P/P_0 [113], ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada [110,113].

Em 1985 a IUPAC classificou seis tipos de isotermas representadas na figura 5.1, baseados nos trabalhos de classificação desenvolvido por deBoer, codificado por Brinauer Demming, Demming e Teller (BDDT), e complementado por Gregg e Sing [112,113].

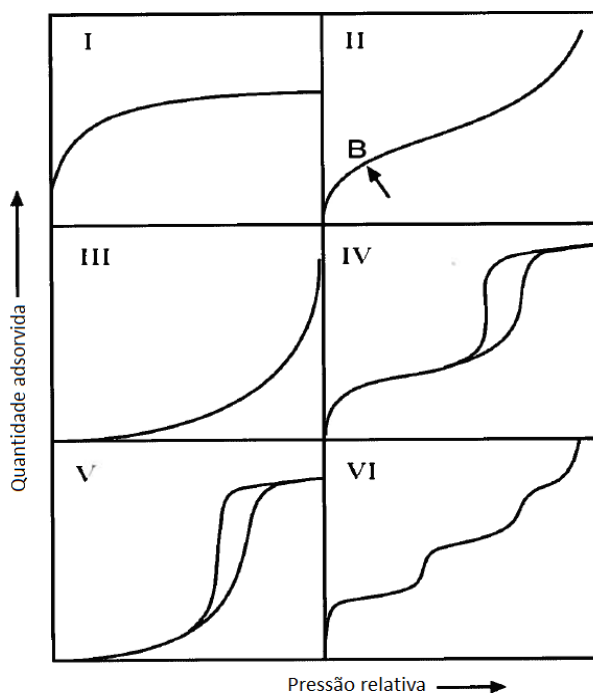


Figura 1 - Classificação IUPAC de isotermas de adsorção dos tipos I até VI [112].

A isoterma reversível do **Tipo I** é côncava ao eixo P/P_0 , uma característica de sólidos microporosos que possuem áreas superficiais específica relativamente baixas. O patamar se desloca até a pressão de saturação que corresponde ao impedimento de adsorção em multicamadas, como consequência dos poros estreitos que suportam uma camada molecular simples. O formato das isotermas reversíveis do **Tipo II** é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos, o gráfico descreve a adsorção integral de monocamada e multicamadas. Uma fase linear seguida de uma côncava até o ponto B (vide figura 5.1) descreve de forma geral o preenchimento da primeira camada adsorvida ou monocamada. Em valores de pressão mais elevados, o aumento do declive torna a

curva convexa, devido ao preenchimento completo de poros. As isotermas reversíveis do **Tipo III** são convexas ao eixo P/P_0 e não apresentam ponto B. Este tipo de gráficos não é comum, mas origina-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade por elas mesmas do que pela superfície do material adsorvente. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não faz sentido. A principal característica da isoterma **Tipo IV** é a presença do laço de histerese, associado à condensação capilar presente em materiais mesoporosos. O gráfico apresenta um patamar que se prolonga até valores de pressão mais altos como resultado do limitado número de camadas adsorvidas, sendo característica de sólidos meso e macroporosos. A isoterma do **Tipo V** é incomum e característica de certos adsorventes porosos, mas está relacionada à isoterma do tipo III onde a interação adsorvente-adsorbato é fraca. Porém, o preenchimento dos poros acontece levando a um limite de adsorção para altos valores de P/P_0 . Finalmente, a isoterma do **Tipo VI** representa uma adsorção gradual de multicamadas, associada a adsorção de superfícies não porosas uniformes, sendo uma variação da isoterma tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa [110,112,113].

Atualmente, novas teorias assim como técnicas experimentais mais sofisticadas tem sido desenvolvida com o intuito de melhorar a classificação das isotermas de adsorção e dessorção. Na figura 2 é apresentada a nova classificação das isotermas de adsorção-dessorção baseados no comportamento de adsorção de Gibbs. Esta nova classificação é baseada no esquema da IUPAC e todos os tipos são inclusos, mas quando se aproxima ao ponto crítico o comportamento das isotermas muda drasticamente. A isoterma de adsorção tipo I apresenta em presentes em adsorventes microporosos em supercríticas e subcríticas condições. Em supercríticas condições a isoterma não é monotônica e apresenta um máximo próxima a densidade crítica. As isotermas tipo II e III características de adsorventes macroporosos e não-porosos com afinidade forte e fraca respectivamente. Com o incremento da temperatura as curvas são transformadas em curvas suaves monotônicas ilustradas do tipo II e III conforme a classificação de Brunauer's. Porém quando a temperatura crítica é atingida o comportamento das isotermas muda drasticamente para comportamento não monotônico. As curvas IV e V características de adsorventes mesoporosos com afinidade forte e fraca respectivamente em baixas temperaturas exibem uma histerese de adsorção 114.

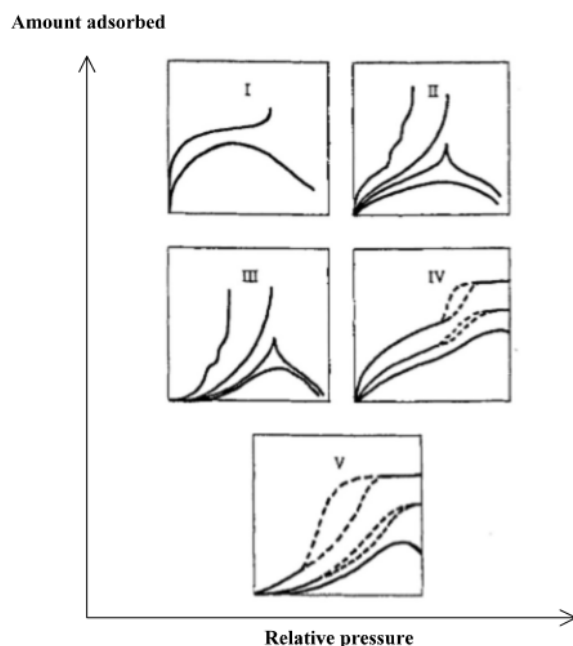


Figura 2 - Nova classificação das isotermas de adsorção-dessorção [114].

Quando os processos de condensação (formação de multicamadas) e evaporação capilar não são necessariamente reversíveis, ocorre o fenômeno de histerese, que significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. A classificação da IUPAC para isotermas de dessorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4 representados na figura 5.2 [92].

Tipo H1: Frequentemente associado a materiais porosos que consistem em aglomerados ou compactados de estrutura regular com distribuição estreita de tamanho de poros [112,113].

Tipo H2: Característicos de muitos adsorventes porosos (óxidos, gel inorgânicos e vidros porosos), cujo formato e tamanho de poro não são bem definidos [112,113].

Tipo H3: Não exibem qualquer patamar de adsorção em valores elevados de P/P_0 e são observadas em agregados de partículas lamelares que dão origem a poros do tipo fenda [112,113].

Tipo H4: Frequentemente associadas com poros finos do tipo fenda, indicado pelo caráter de isoterma do Tipo I, presente em sólidos microporosos [112,113].

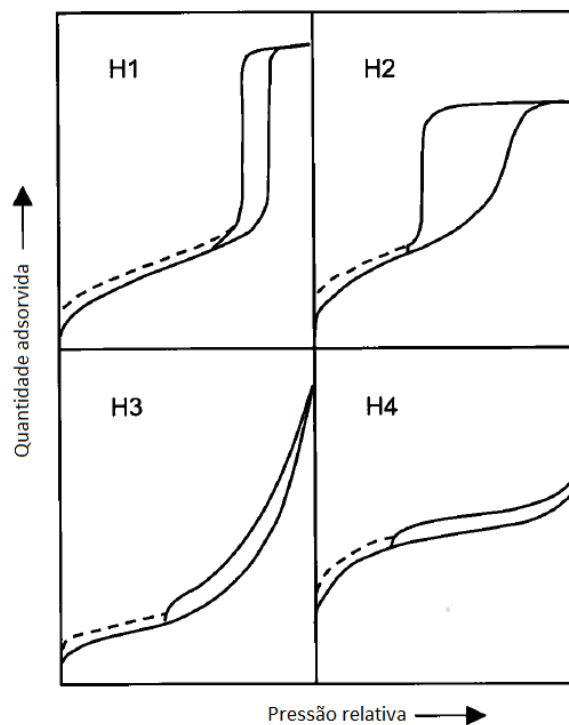


Figura 3- Classificação IUPAC dos laços de histereses [112].

B.1.

Cálculos da fórmula química para as nanofolhas de ferrititanato ($H_xTi_{2-x}Fe_xO_4 \cdot nH_2O$).

Resultados de ICP-OES:

Fe = 24 % m/m ($X_{Fe} = 0,24$)

Ti = 14.8 % m/m ($X_{Ti} = 0,14$)

$$X_{Fe} = \frac{PM_{Fe}}{PM_{Total}} = \frac{x PM_{Fe}}{PM_{Total}} = \frac{x(56)}{PM_{Total}} = 0,24$$

$$X_{Ti} = \frac{PM_{Ti}}{PM_{Total}} = \frac{(2-x) PM_{Ti}}{PM_{Total}} = \frac{(2-x)(48)}{PM_{Total}} = 0,14$$

$$\frac{X_{Fe}}{X_{Ti}} = \frac{\frac{x(56)}{PM_{total}}}{\frac{(2-x)(48)}{PM_{total}}} = 1,62$$

$$\frac{X_{Fe}}{X_{Ti}} = \frac{x}{2-x} = 1,39$$

$$\frac{X_{Fe}}{X_{Ti}} = x = 2,78 - 1,39x$$

$$\frac{X_{Fe}}{X_{Ti}} = 2,39x = 2,78$$

$$x = 1,16$$

Fórmula química sem considerar a água de hidratação, $H_{1,16}Ti_{0,84}Fe_{1,16}O_4 \cdot nH_2O$ e peso molecular de $170,44 \text{ g mol}^{-1}$. Foi considerada a perda de peso em 18% na faixa de temperatura de 100-200 °C das p-NF como observado na curva de TGA da figura 4.4 [56].

$$nH_2O = \frac{170,44 \frac{g}{mol} H_{1,16}Ti_{0,84}Fe_{1,16}O_4 \cdot nH_2O * 100 \%}{98,2 \%} = 173,56 \frac{g}{mol}$$

$$nH_2O = 3,12 \text{ g} \rightarrow \text{quantidade de água para } = H_{1,16}Ti_{0,84}Fe_{1,16}O_4 \cdot nH_2O$$

$$nH_2O = \frac{3,12 \frac{g}{mol} H_2O}{18 \frac{g}{mol}} = 0,17 \text{ mol } H_2O$$

Finalmente, a fórmula química considerando a água é: $H_{1,16}Ti_{0,84}Fe_{1,16}O_4 \cdot 0,17H_2O$, e seu peso molecular é de $173,56 \text{ g mol}^{-1}$.

B.2.

Cálculos para determinar a concentração de TiO_2 na Sol- TiO_2 sintetizadas.

$$Ti(OiPr)_4 = 30 \text{ mL (densidade: } 0,96 \text{ g mL}^{-1} \text{ e PM: } 284,22 \text{ g mol}^{-1})$$

$$V_{total} =$$

$$20\text{mL}(\text{Acac}) + 100\text{mL}(\text{Etanol}) + 30\text{mL}(Ti(OiPr)_4) + 180\text{mL}(H_2O + HNO_3) = 330\text{mL}$$

$$30\text{mL} * 0,96 \frac{g}{mL} = 28,8 \text{ g } Ti(OiPr)_4$$

$$x = \frac{80 \frac{g}{mol} TiO_2 * 28,8 \text{ g } Ti(OiPr)_4}{284 \text{ g } \frac{Ti(OiPr)_4}{mol}} = 8,11 \text{ g } TiO_2$$

$$x = \frac{8,11 \text{ g } TiO_2}{80 \frac{g}{mol} TiO_2} = 0,101 \text{ mol}$$

$$[TiO_2] = \frac{0,101 \text{ mol}}{0,33 \text{ L}} = 0,307 \text{ M}$$

B.3.

Relação complexante/metálico (A), hidrólise (H) e ácida (H⁺) nas nanopartículas Sol-TiO₂.

Relação complexante/metálico (A):

Ti(OiPr)₄= 30 mL (densidade: 0,96 g/mL e PM: 284.22 g/mol)

Acac= 20.38 mL (densidade: 0.97 g/mL e PM: 100,13 g/mol)

Volume total= 50.38 mL

Mols de Ti(OiPr)₄ em 30 mL:

$$30 \text{ mL Ti(OiPr)}_4 * \frac{0,96 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{284,22 \text{ g}} = 0,10 \text{ mol Ti(OiPr)}_4 = 0,1 \text{ mol Ti}$$

$$[Ti] = \frac{0,1 \text{ mol}}{50,38 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1,98 \text{ M}$$

Moles de Acac em 20,38 mL:

$$20,38 \text{ mL Acac} * \frac{0,975 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{100,13 \text{ g}} = 0,198 \text{ mol Acac}$$

$$[Acac] = \frac{0,198 \text{ mol}}{50,38 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3,93 \text{ M}$$

Relação de A:

$$A = \frac{[Acac]}{[Ti]} = \frac{3,93 \text{ M}}{1,98 \text{ M}} = 1,98$$

Hidrolises (H):

HNO₃ (densidade: 1,51 g/mL e PM: 63,01 g/mol)

Água 180 mL de uma solução aquosa 0.015 M de HNO₃

Moles de HNO_3 em 180 mL de solução:

$$\frac{0,015 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L de solução}} * 180 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0,0027 \text{ mol } HNO_3 = 0,0027 \text{ mol } H^+$$

$$0,0027 \text{ mol } HNO_3 * \frac{63,01 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mL}}{1,51 \text{ g}} = 0,112 \text{ mL } HNO_3$$

Moles de H_2O em 180 mL de solução:

Volume de água: $180 - 0,1126 = 179,89 \text{ mL}$

$$179,89 \text{ mL } H_2O * \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 9,99 \text{ mol } H_2O$$

Volume total = $50,38 + 180 \text{ mL} = 230,38 \text{ mL}$

$$[H_2O] = \frac{9,99 \text{ mol}}{230 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 43,43 \text{ M}$$

$$[Ti] = \frac{0,1 \text{ mol}}{230 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,435 \text{ M}$$

Relação H :

$$H = \frac{[H_2O]}{[Ti]} = \frac{43,43 \text{ M}}{0,435 \text{ M}} = 99,8$$

Relação ácida $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{0,0027 \text{ mol}}{230 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0117 \text{ M}$$

$$H = \frac{[H^+]}{[Ti]} = \frac{0,0117 \text{ M}}{0,435 \text{ M}} = 0,027$$

B.4.

Determinação do ponto isoelétrico do complexo de transferência de carga Sol-TiO₂.

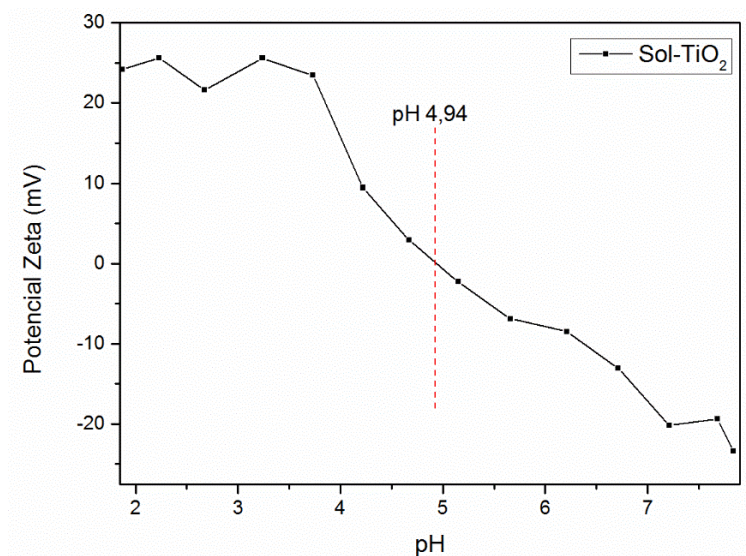


Figura B.1- Curva do potencial zeta da sol-TiO₂.

B.5.

Relação em moles [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato adotada para os materiais HM-1, HM-2 e MF.

Relação [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato para HM-2:

Moles de Ti na Sol- TiO₂ (12 mL de uma solução 0.307 M)

Ti(OiPr)₄ = 30 mL (densidade: 0,96 g mL⁻¹ e PM: 284,22 g/mol)

V_{total} =

20mL(Acac)+100mL(Etanol)+30mL(Ti(OiPr)₄)+180mL(H₂O+HNO₃)=330mL

$$30\text{mL} * 0,96 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 28,8 \text{ g Ti(OiPr)}_4$$

$$x = \frac{48 \text{ g Ti} * 28,8 \text{ g Ti(OiPr)}_4}{284 \text{ g Ti(OiPr)}_4}$$

$$x = 4,87 \text{ g Ti of 330 mL}$$

$$\frac{4,87 \text{ g Ti} * 12,01 \text{ mL}}{330 \text{ mL}} = 0,177 \text{ g Ti}$$

$$\frac{0,177 \text{ g Ti}}{48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,7 * 10^{-3} \text{ mol}$$

Moles de Ti nas p-NF/TBA⁺ (0.069 g dispersos em 40 mL de água deionizada)

Perda de peso em temperatura < 200 °C para as p-NF/TBA⁺ em dispersão conforme a curva de TGA (figura B.1.) de 58 %.

$$\begin{aligned} 0,069 \text{ g H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4 \bullet 0,17 \text{ H}_2\text{O}_{(Lama)} & * \frac{(100\% - 58\%)}{100\%} \\ & = 0,029 \text{ g H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4 \\ \frac{0,029 \text{ g H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4 * (0,84 * 48) \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de Ti}}{170,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4} & = 0,007 \text{ g Ti} \\ 0,007 \text{ g de Ti} * \frac{1}{48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} & = 1,4 * 10^{-4} \text{ mol de Ti} \end{aligned}$$

Relação em moles [Ti] anatásio/[Ti]:

$$\frac{\text{Ti}_{\text{Anatásio}}}{\text{Ti}_{p\text{-NF/TBA}^+}} = \frac{3,7 * 10^{-3} \text{ mol Ti}}{1,4 * 10^{-4} \text{ mol Ti}} = 26$$

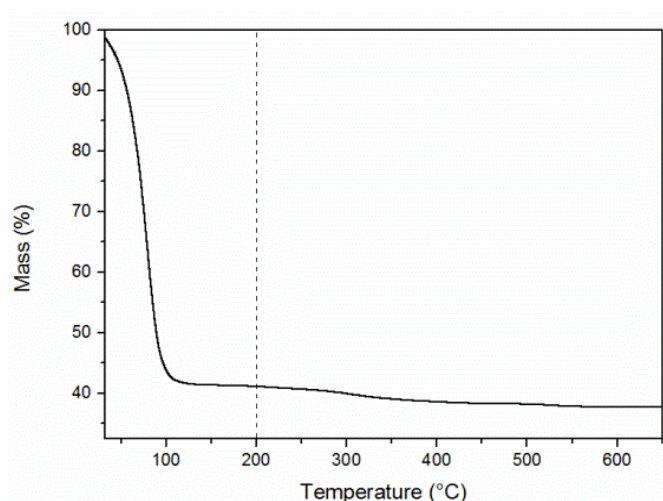


Figura B.2- Curva de TGA das p-NF/TBA⁺ em lama.

Relação [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato para HM-1:

Moles de Ti na xerogel-TiO₂ (0.286 g dispersos em 8.8 mL de água deionizada)

Perda de peso na faixa de temperatura de 30-550°C para a xerogel-TiO₂ de 23,39% conforme o TGA da figura 5.5.

$$0,286 \text{ g} * \frac{100\% - 23.39\%}{100\%} = 0,219 \text{ g TiO}_2$$

$$\frac{0,219 \text{ g TiO}_2}{80 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ TiO}_2} = 2,7 * 10^{-3} \text{ mol TiO}_2$$

1 mol de Ti — — — — — 1 mol de TiO₂

$$X = 2,7 * 10^{-3} \text{ mol of Ti}$$

Moles de Ti nas p-NF/TBA⁺ (0.069 g dispersos em 40 mL de água deionizada).

Mesmo procedimento descrito na seção B.5 para HM-2.

Relação em moles [Ti] anatásio/[Ti]:

$$\frac{Ti_{\text{Anatásio}}}{Ti_{p\text{-NF/TBA}^+}} = \frac{2,7 * 10^{-3} \text{ mol Ti}}{1,4 * 10^{-4} \text{ mol Ti}} = 19$$

Relação [Ti] anatásio/[Ti] ferrititanato para MF:

Moles de Ti na xerogel- TiO₂ (0.286 g)

Perda de peso de 23,39% na faixa de temperatura de 30-550 C para TiO₂-xerogel na curva de TGA da figura 5.5.

$$0,286 \text{ g} * \frac{100\% - 23.39\%}{100\%} = 0,219 \text{ g TiO}_2$$

$$\frac{0,219 \text{ g TiO}_2}{80 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ TiO}_2} = 2,7 * 10^{-3} \text{ mol TiO}_2$$

1 mol de Ti — — — — — 1 mol de TiO₂

$$X = 2,7 * 10^{-3} \text{ mol of Ti}$$

Moles de Ti nas $p\text{-NF/TBA}^+$ (0.069 g)

Perda de peso de 3,4% na faixa de temperatura de 30-150 °C das $p\text{-NF/TBA}^+$ como observado na curva de TGA da figura 4.4 [56]

$$0,069 \text{ g} * \frac{(100\% - 3,7\%)}{100\%} = 0,066 \text{ g de } \text{H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4$$

$$\frac{0,066 \text{ g } \text{H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4 * (0,84 * 48) \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Ti}}{170,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4} = 0,015 \text{ g Ti}$$

$$X = 0,015 \text{ g de Ti} * \frac{1}{48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,1 * 10^{-4} \text{ mol Ti}$$

Relação em moles [Ti] anatásio/[Ti]:

$$\frac{\text{Ti}_{\text{Anatásio}}}{\text{Ti}_{p\text{-NF/TBA}^+}} = \frac{2,7 * 10^{-3} \text{ mol Ti}}{3,1 * 10^{-4} \text{ mol Ti}} = 9$$

B.6.

Fotodegradação de gás NO

Os testes fotocatalíticos foram realizados numa unidade para fotodegradação, confeccionada na própria universidade, e monitoramento de gases poluentes, disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio.

O sistema consiste em um fotorreator tubular de sílica fundida com aproximadamente 2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro interno com um volume de 2,03 mL e uma capacidade de preenchimento de 100 mg, rodeado por três lâmpadas fluorescentes tubulares T5 (luz visível) de 8 W. Este sistema encontra-se acoplado a um cromatógrafo de gases (CG) equipado com uma coluna de 30 metros referência HP-5MS e um espectrômetro de massas (EM) da Agilent, modelo 7890A-5975C disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio,

cuja função é monitorar a conversão de NO através da detecção da espécie de $M/Z=30$ (M – massa molecular; Z – carga) referente ao NO. O teste é realizado passando-se uma corrente de gás de óxido nítrico NO, fornecido pela empresa Linde, contendo 91,8 ppm de NO, balanceado com He de ultra alta pureza (99,999%), a uma vazão de 15 mL/min através do fotorreator previamente preenchido com o fotocatalisador. O fluxo de gás é passado através do leito de fotocatalisador por 30 minutos no escuro, suficientes para o processo de adsorção cessar e as pressões de entrada e saída do gás se igualarem. Após o tempo no escuro, o fotorreator é irradiado durante 120 min, durante os quais foram feitas medidas da concentração do gás NO na saída do fotorreator, em intervalos de tempo pré-definidos, até o fotocatalisador atingir o estado estacionário de abatimento do gás. A partir destes dados foi gerada uma curva de fotodegradação (0-120min). com o intuito de comparação, foi necessário realizar este teste em duplicata nas mesmas condições.

A atividade fotocatalítica pontual foi determinada como o percentual de fotodegradação da molécula de NO usando a seguinte equação:

$$\%FD = \frac{C}{C_0} * 100$$

Onde C é a concentração do NO para um determinado tempo, C_0 a concentração inicial do NO (100ppm) e %FD o percentual de fotodegradação.

B.7.

Imagens de MET dos nanohíbridos HM-1, HM-2. HM-2 400°C e MF.

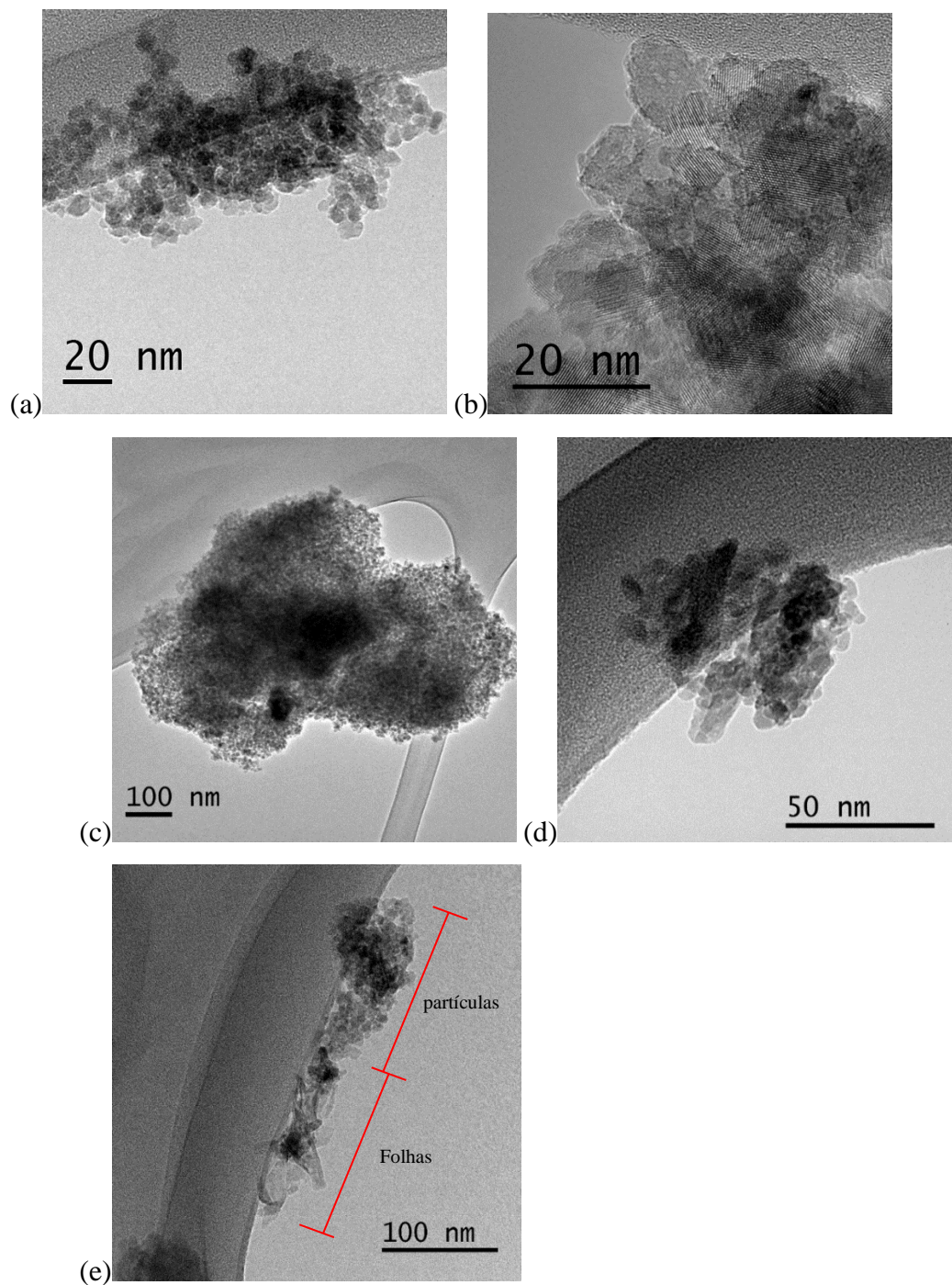


Figura B.3- Imagens de MET dos nanohíbridos (a) HM-2, (b) HM-2 400°C, (c) HM-1, (d) HM-2 e (e) MF.

B.8.

Curvas XPS dos materiais HM-1, HM-2 e MF.

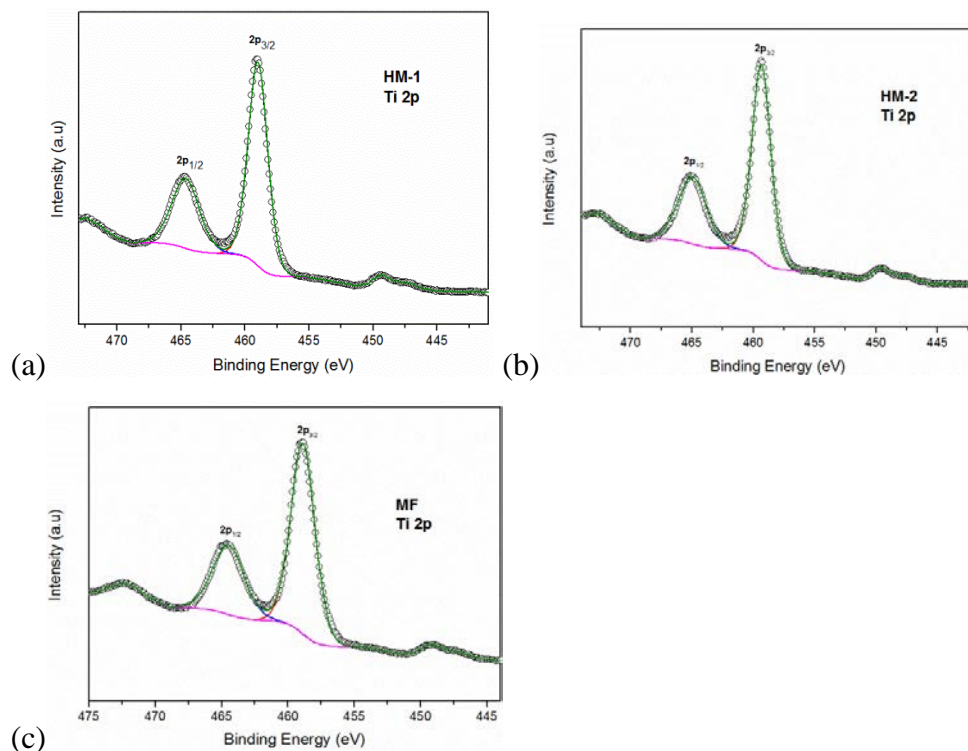


Figura B.4- Espectros XPS dos materiais (a) HM-1, (b) HM-2 e (c) MF.

B.9.

Espectro EPR a baixa temperatura da amostra $\text{TiO}_2\text{-Acac CTC}$, sob iluminação UVA (375 nm). Três sinais de EPR diferentes podem ser identificadas: (i) elétrons únicos capturados por vacâncias de oxigênio (SETOV), (ii) Ti^{3+} centro de elétrons e superfície O_2^- centro de buracos.

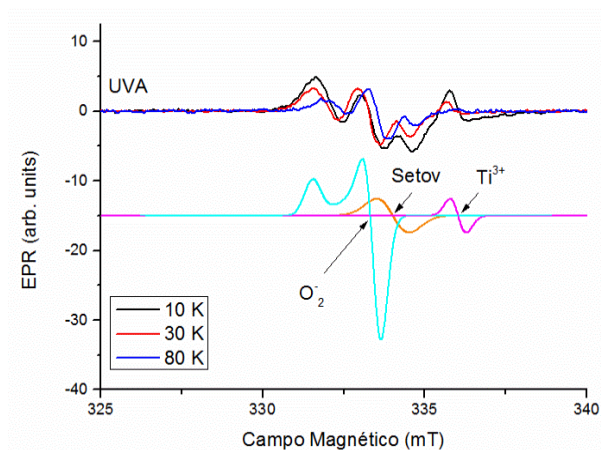


Figura B.5- Espectro EPR do $\text{TiO}_2\text{-Acac CTC}$ sob iluminação com luz UVA (375 nm) a baixa temperatura.

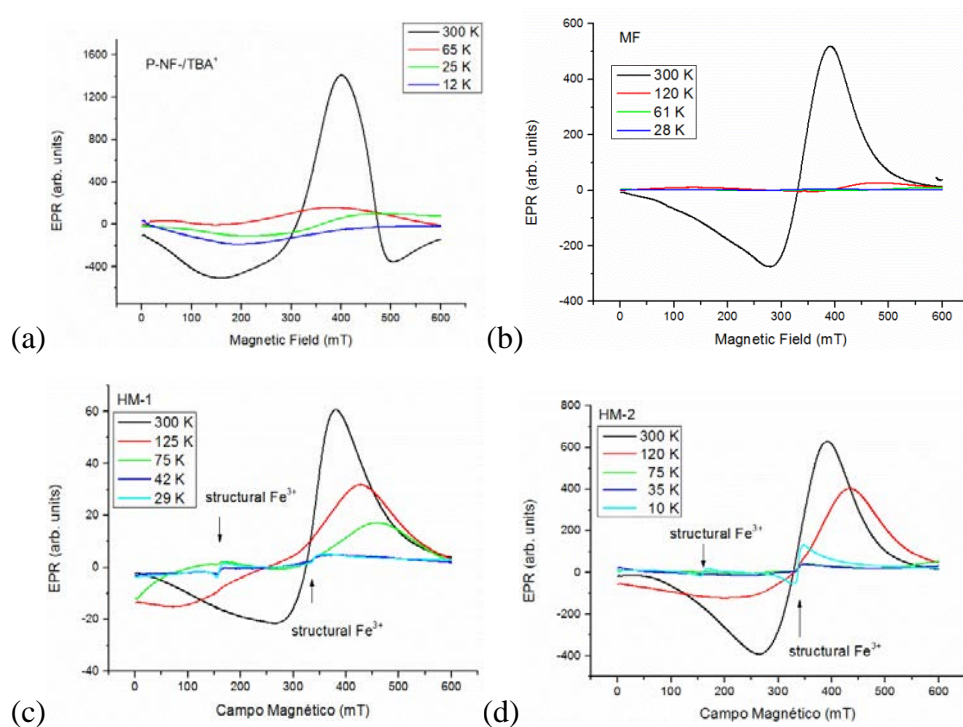


Figura B.6 - Espectro EPR das amostras (a) p-NF/TNA+, (b) MF, (c) HM-1, (d) HM-2.