

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO

Vinícius Teodoro da Silva

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli
Coorientadora: Profa. Dra. Daniela Cristina
Manfroi Rodrigues

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

Jaboticabal – SP
2º Semestre/2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Silva, Vinícius Teodoro

S586s Síntese e atividade fotocatalítica de nanotubos de titanato de sódio. / Vinícius Teodoro da Silva. — Jaboticabal: Fatec Nilo de Stéfani, 2014.
35p.

Orientador: Leinig Antonio Perazolli

Coorientador: Daniela Cristina Manfroí Rodrigues

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2014.

1. Método hidrotermal assistido por micro-ondas. 2. Isopropóxido de Titânio. 3 Fotocatálise. I. Perazolli, L.A. II. Título.

CDD 628.54

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO.

AUTOR: VINÍCIUS TEODORO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. Leinig Antonio Perazolli

COORIENTADORA: PROFA. DRA. Daniela Cristina Manfro Rodrigues

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à Fatec-JB para a obtenção do título de Tecnólogo em Biocombustíveis.

PROF. DR. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

PROF. ME. WAGNER RODRIGUES MEYER

Data da apresentação: 1 de Dezembro de 2014.

Dedicatória

Dedico este trabalho
a Deus e minha família.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por minha vida e por Suas bênçãos concedidas a mim,

À minha mãe, padrasto, irmã e irmão pela contribuição em toda minha vida,

À minha família, que de alguma forma contribuíram em minha vida,

À minha namorada, Luana, pelo apoio, incentivo e ajuda em todos os momentos,

Ao meu orientador e coorientadora, respectivamente, Prof. Leinig Antonio Perazolli e Profa. Daniela Cristina Manfro Rodrigues, pela oportunidade, incentivo, apoio, e dedicação,

Ao Prof. Marcelo Henrique Armoa, pela confiança e dedicação,

Ao Prof. Wagner Meyer Rodrigues, por aceitar participar da conclusão deste trabalho,

À Profa. Maria Aparecida Zaghet, Dona Maria do Carmo, Luisa Theruko e Gabriel pela ajuda durante o trabalho,

À Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, pela contribuição em meu ensino,

Ao pessoal do LIEC, pela contribuição e amizade,

Ao Laboratório de Microscopia Avançada do Instituto de Química pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura,

À UNESP, Instituto de Química, e,

Aos amigos pela participação em minha vida.

RESUMO

SÍNTESE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO

Os nanotubos de titanato de sódio foram obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, a partir de Isopropóxido de titânio (IV) à temperatura de 130 °C e variando o tempo reacional de 1 a 4 horas de síntese. Foram feitas as análises de Difractometria de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras. Tais análises mostraram que o aumento do tempo reacional é diretamente proporcional à organização estrutural dos nanotubos, levando à formação de estruturas com menor concentração de defeitos superficiais. O método hidrotermal assistido por micro-ondas é eficiente para obtenção de nanoestruturas do tipo tubo com diâmetro na ordem de 10 nm e comprimento na ordem de micrometros. Estes nanotubos apresentam características eletrônicas, estruturais e morfológicas que são favoráveis para atividades fotocatalíticas. Nanotubos sintetizados em tempo reacional de três horas apresentaram maior atividade fotocatalítica na descoloração do corante Rodamina B. A fotocatalise heterogênea é um processo que permite mineralização, descontaminação e descoloração de compostos, podendo ser uma alternativa para pré e pós-tratamento de efluentes e resíduos industriais.

Palavras-chave: Método hidrotermal assistido por micro-ondas; Isopropóxido de Titânio; Fotocatálise

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SODIUM TITANATE NANOTUBES

Sodium titanate nanotubes were obtained by microwave-assisted hydrothermal method, from Titanium Isopropoxide (IV) at a temperature of 130 °C and varying reaction time of 1 to 4 hours of synthesis. Analysis of the samples in X-Ray Diffractometry and Scanning Electron Microscopy were made. That analysis showed that the increase of reaction time is directly proportional to nanotubes structural organization. Microwave-assisted hydrothermal method is efficient to obtain nanostructures tube type with diameter on the order of 10 nm and length on the order of micrometers. This nanotubes presents electronics, structural and morphological characteristics that are favorable in photocatalytic activities. Nanotubes synthesized in reaction time of three hours showed higher photocatalytic activity in discoloration of the dye Rhodamine B. Heterogeneous photocatalysis is a process that allows mineralization, descontamination and discoloration of compounds that can be an alternative to before and after treatment of in sewage and industrial waste.

Keywords: *Microwave-assisted hydrothermal method; Titanium Isopropoxide; Photocatalysis*

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Energias das energias de ativação de reação sem e com catalisador.	11
Figura 2 - Esquema da partícula de um semiconductor.	11
Figura 3 - Processo de recombinação do par elétron _{BC} /buraco _{BV}	12
Figura 4 - Imagem de TEM e ASDE da amostra de nanotubos obtidos por método hidrotermal.	16
Figura 5 - Diagrama de Fases Morfológicas de Degussa P25 indicando regiões de formação de nanoestruturas após 20 horas de tratamento hidrotermal. As fronteiras de fases foram estimadas através de concentrações relativas de nanoestruturas estudadas em Difratomias de Raios-X e Raman.	17
Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de nanofios obtidos à 210 °C por 5 horas.	18
Figura 7 – Área Seleccionada de Difração de Elétrons (a) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (b) de nanotubos obtidos por Síntese Hidrotermal assistido por Micro-Ondas por 4 horas à 130 °C.	19
Figura 8 - Vaso de Teflon® (XP-1500) e Micro-ondas CEM-Mars-5 usado na síntese dos nanotubos.	22
Figura 9 - Reator fotocatalítico utilizado para experimento.	25
Figura 10 - Difratomias de Raios X (a) do Precursor da Síntese (ISO-NaOH) e (b) das amostras de nanotubos obtidos pela síntese HM a 130 °C em tempos de 1 a 4 horas, utilizando como matriz isopropóxido de titânio.	26
Figura 11 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do (a) ISO-NaOH; nanotubos obtidos via SHM por (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 3 horas e (e) 4 horas na temperatura de 130 °C.	28
Figura 12 - Espectros no UV-Visível do corante Rodamina-B submetido à irradiação de luz UV com a ação dos seguintes catalisadores (a) ISO-NaOH, (b) ISO-1h e (c) ISO-3h. Em cada gráfico está mostrado a % de descoloração do corante que cada amostra alcançou. (Fonte: próprio autor.)	30
Figura 13 - Gráfico representativo da descoloração da solução de Rodamina B. Concentração relativa da solução por tempo, em minutos (a), e constante da velocidade da reação, k , das amostras (b).	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Fotocatálise heterogênea.....	10
1.2	Método hidrotermal para síntese de nanotubos	15
2	OBJETIVO	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1	Materiais e equipamentos usados para síntese de nanotubos:	21
3.2	Procedimento de Síntese dos nanotubos.....	22
3.3	Materiais e equipamentos usados para fotocatalise e análises:	23
3.4	Procedimento do ensaio de fotocatalise.....	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1	Síntese dos nanotubos.....	26
4.2	Fotocatálise dos nanotubos	29
5	CONCLUSÕES	34
6	REFERÊNCIAS	35

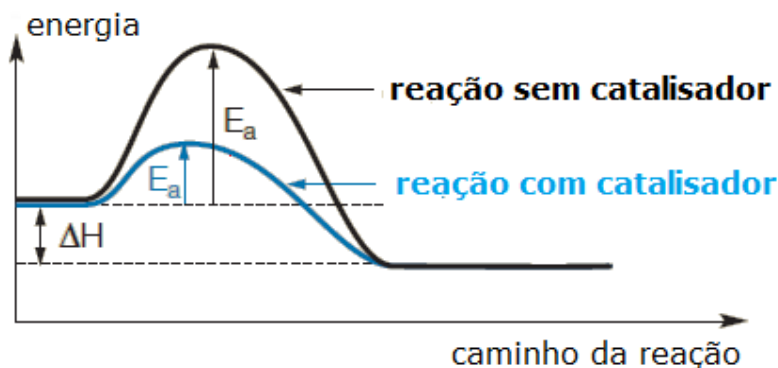
1 INTRODUÇÃO

1.1 Fotocatálise heterogênea

A contaminação por efluentes ou resíduos industriais tem mostrado grande participação nos problemas sócio-ambientais. Uma das alternativas para solucionar tais problemas são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Tais processos são baseados na geração de radical hidroxila, o qual apresenta alto potencial como agente oxidante. Esses radicais são capazes de reagir com uma grande variedade de compostos devido à sua alta reatividade ($E^0=2,8$ V), ocasionando a total mineralização para compostos como água e CO_2 . Dentre os POA estão oxidação por ozonização, por UV – H_2O_2 , decomposição catalítica de H_2O_2 em meio ácido (reação de foto-Fenton) e fotocatálise heterogênea, a qual tem sido amplamente estudada nas últimas décadas. A fotocatálise heterogênea é um processo no qual um fotocatalisador (semicondutor) auxilia na óxido-redução de um reagente frente à irradiação de luz (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os catalisadores têm como principal função criar um caminho alternativo de reação, no qual, a energia de ativação é menor em relação à reação não catalisada, portanto, a reação com catalisador ocorre em menos tempo. O catalisador somente modifica a velocidade em que a reação é realizada, sem alterar a composição final de equilíbrio do sistema. Muitos catalisadores dependem da adsorção de uma ou mais espécies químicas, a co-adsorção de espécies, podendo estas, provocar modificação na estrutura eletrônica da superfície do catalisador através de redistribuição dos elétrons. Tais modificações podem atuar como promotores, aumentando a ação do catalisador, ou venenos catalíticos, inibindo a ação do catalisador (ATKINS; PAULA, vol. 2 2008).

Figura 1 - Energias das energias de ativação de reação sem e com catalisador.

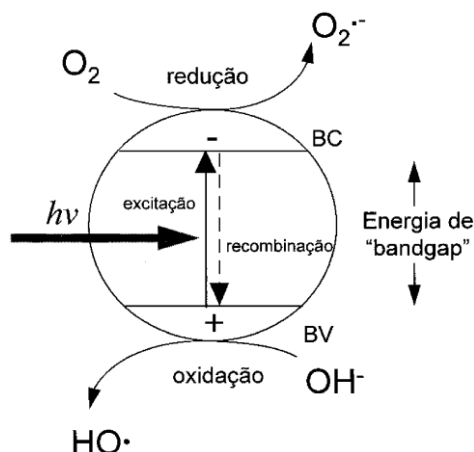


(Fonte: <http://www.coladaweb.com/quimica/fisico-quimica/energia-de-ativacao>)

Os fotocatalisadores operam como os catalisadores, porém, com a necessidade de irradiação do sistema como fornecimento de energia. Esses semicondutores possuem banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo a região entre essas, chamada de *bandgap*. A incidência de fótons com energia igual ou superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco h^+ na banda de valência e formação do par buraco $_{BV}$ /elétron $_{BC}$, como mostra a figura abaixo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998):

Figura 2 - Esquema da partícula de um semicondutor.

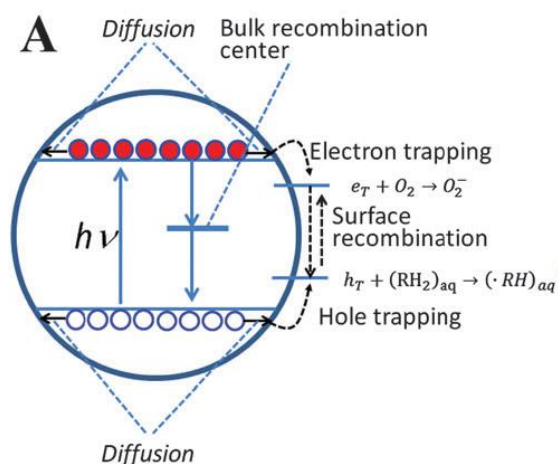
BV: banda de valência; **BC:** banda de condução.



(Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A eficiência da fotocatalise heterogênea é essencialmente dependente dos pares $\text{buraco}_{\text{BV}}/\text{elétron}_{\text{BC}}$, que podem formar sítios superficiais ativos, gerando uma região com elevado potencial de óxido-redução, ou sofrerem recombinação, voltando o elétron da banda de condução para a banda de valência. Os processos de óxido-redução ocorrem com a distância de separação de somente alguns ângstrons, podendo ocorrer este processo, impossibilitando a geração de sítios superficiais ativos no semiconductor (ARMOA, 2007). Com o propósito de amenizar a ocorrência deste fenômeno, utilizam-se agentes dopantes como Ag, ou sequestrantes de elétrons em solução, como oxigênio, retirando elétrons da superfície do semiconductor. Desta forma, adota-se agitação e aeração para melhor rendimento da fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 3 - Processo de recombinação do par $\text{elétron}_{\text{BC}}/\text{buraco}_{\text{BV}}$.



Bulk recombinaton center: Centro de recombinação de carga.

Electron trapping: Aprisionamento de elétrons.

Surface recombination: Área de recombinação.

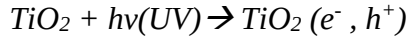
Hole trapping: Buraco de aprisionamento.

Diffusion: Propagação

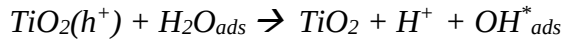
(Fonte: LIU, et al 2014).

As equações abaixo representam fenômenos do processo (ARMOA, 2007):

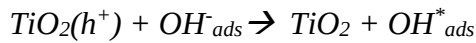
- (1) Geração do par elétron/buraco na interface.



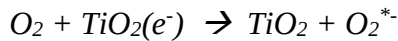
- (2) Oxidação da água ocasionando geração do radical hidroxila.



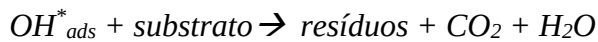
- (3) Oxidação de íons hidroxila ocasionando geração do radical hidroxila.



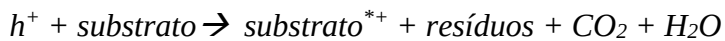
- (4) Redução de oxigênio molecular resultando em oxigênio radicalar.



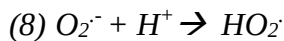
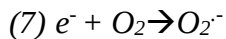
- (5) Oxidação do substrato por espécies radicalares promovendo mineralização.



- (6) Oxidação do substrato por buracos na banda de valência promovendo mineralização.



Deste modo, visa-se para o processo, a oxidação de moléculas do substrato adsorvidas em sítios superficiais ativos, a oxidação de moléculas de água adsorvidas em buracos_{BV} e a redução de oxigênio molecular resultando em espécies radicalares com potencial oxidante, segundo as equações abaixo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998):



As propriedades físico-químicas de um semicondutor a serem consideradas são estrutura eletrônica e morfológica, área de superfície e proporção entre as fases cristalinas presentes (ARMOA, M. H. 2007). Tais fatores influenciam diretamente na cinética de reação,

no qual a velocidade de reação pode ser descrita pelo método de *Langmuir-Hinshelwood* (LH). A isoterma de LH é expressa abaixo (ATKINS, P.; PAULA, J.D. vol. 2 2008):

$$(9) \quad v = k\theta = \frac{kKp}{1 + Kp}$$

Quando o reagente está em baixa pressão, $Kp \ll 1$, pode-se desprezar Kp no denominador, portanto a reação será de pseudo-primeira ordem e a equação é mostrada abaixo:

$$(10) \quad v = kKp$$

Quando o reagente está em alta pressão, $Kp \gg 1$, pode-se desprezar o 1 no denominador, portanto a reação será de ordem zero e a equação é mostrada abaixo:

$$(11) \quad v = k$$

Segundo o mecanismo de LH, a fotocatalise de reagentes em baixa concentração pode ser considerada de pseudo-primeira ordem, pois as partículas do soluto dispersas no solvente comportam-se de forma semelhante aos gases. Isto deve-se as partículas estarem em quantidades muito menores em relação ao solvente, tendo assim baixa pressão. Sendo a reação de pseudo-primeira ordem, pode-se calcular a velocidade de fotocatalise, segundo a equação abaixo (LIU, *et al* 2014):

$$(12) \quad \ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t$$

Onde C_0 é a concentração inicial do reagente e C_t é a concentração do reagente no tempo t .

Há uma variedade de semicondutores que agem como fotocatalisadores, como CdS, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃, entre outros. O dióxido de titânio (TiO₂) pode ser encontrado em três

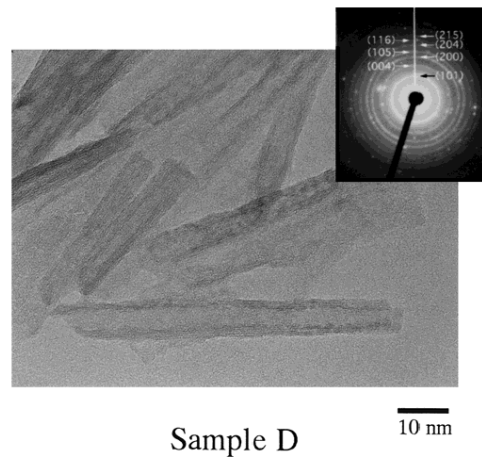
formas alotrópicas, brookita, anatase e rutilo, sendo as duas últimas as mais comuns. O TiO_2 mais comumente utilizado é o P25 Degussa, com 80% anatase e 20% rutilo. Este possui elevada fotoatividade devido à sua elevada área de superfície de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e sua complexa microestrutura cristalina, que promove melhor separação de cargas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O dióxido de titânio tem como vantagens baixo custo, baixa toxicidade e superioridade em atividade fotocatalítica frente a outros semicondutores estudados (ARMOA, 2007).

1.2 Método hidrotermal para síntese de nanotubos

Nanoestruturas do tipo tubo podem ser obtidas através do método hidrotermal. São estruturas que apresentam características morfológicas relevantes frente à atividade fotocatalítica, sendo elas, elevadas áreas de superfície e possuem estruturas cristalinas. (RODRIGUES, 2012). Dentre os métodos de sintetização, o hidrotermal é o mais comumente usado por apresentar facilidade de operação e baixo custo de equipamento (CHUNG; CHUNG; YANG, 2008).

O método hidrotermal foi utilizado em vários estudos para obtenção de nanoestruturas, como o de Kasuga e colaboradores. Tal estudo utilizou TiO_2 com SiO_2 dopado, resultando no pó $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ através do método de sol-gel. O $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ passou por tratamento com NaOH 10 M por 20 horas à 110°C , e após, tratamento com HCl e água deionizada. A amostra obtida foi utilizada para decomposição de ácido acético. No ano seguinte, Kasuga e colaboradores sintetizaram nanotubos a partir de TiO_2 na forma Rutilo, através de tratamento hidrotermal com NaOH 10 M por 20 horas à 110°C em banho de óleo. Após, houve tratamento com água deionizada e HCl 0,1 M. A figura seguinte mostra a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Área Seleccionada de Difração do Elétron (ASDE) da amostra:

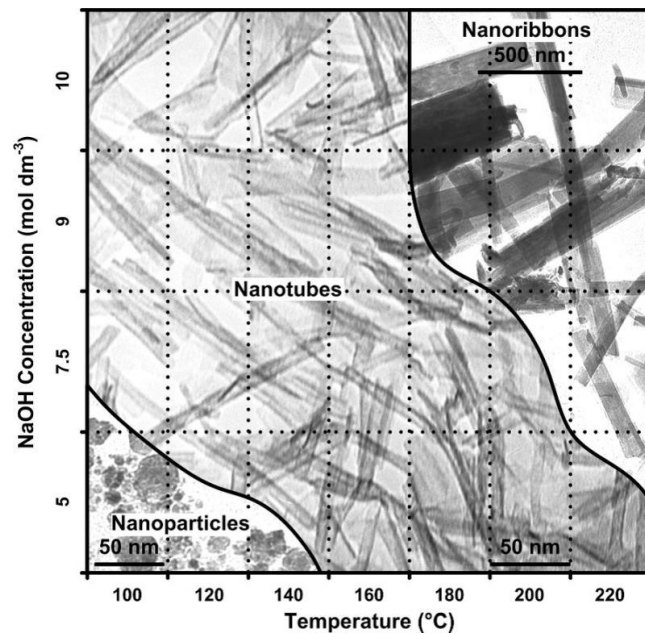
Figura 4 - Imagem de TEM e ASDE da amostra de nanotubos obtidos por método hidrotermal.



(Fonte: KASUGA, *et al* 1999)

O Diagrama de Fases Morfológicas apresentado por Morgan e colaboradores, mostra que o tratamento hidrotérmico de Degussa P25 com NaOH por 20 horas em concentrações de 5 à 7 M e temperaturas de 100 à 150 °C, promove a síntese de nanoestruturas do tipo partículas. O tratamento com concentrações de NaOH de 7,5 à 10 M ou temperaturas de 160 à 230 °C, levam à formação de nanoestruturas do tipo tubo. A utilização de temperaturas acima de 180 °C e concentrações de NaOH acima de 7,5 M, podem levar à formação de nanoestruturas do tipo fitas. As nanoestruturas do tipo tubo possuem área de superfície em torno de 300 m²/g, enquanto do tipo fibra, possuem em torno de 50 m²/g. (MORGAN, *et al* 2008).

Figura 5 - Diagrama de Fases Morfológicas de Degussa P25 indicando regiões de formação de nanoestruturas após 20 horas de tratamento hidrotermal. As fronteiras de fases foram estimadas através de concentrações relativas de nanoestruturas estudadas em DifratoMETRIAS de Raios-X e Raman.



NaOH Concentration: Concentração de NaOH.

Temperature: Temperatura.

Nanoparticles: Nanopartículas.

Nanotubes: Nanotubos.

Nanoribbons: Nanofitas.

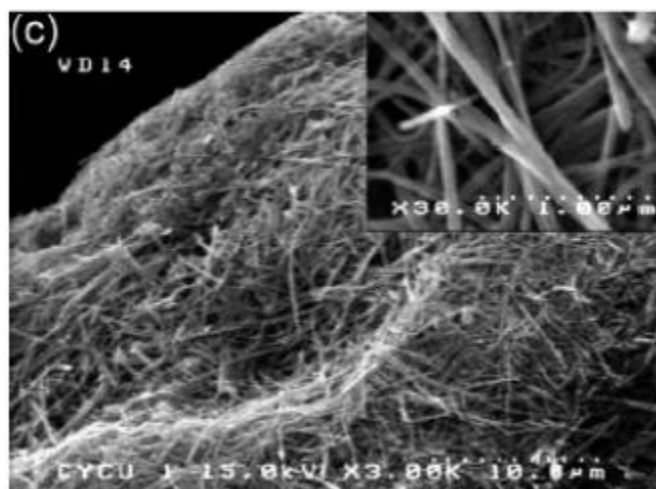
(Fonte: MORGAN, *et al* 2008).

Nanoestruturas podem também ser obtidas por Síntese Hidrotermal assistido por Micro-Ondas (SHM). Esse método apresenta menor consumo de energia, simplicidade e menor tempo de síntese e baixo custo em relação ao método convencional (CHUNG; CHUNG; YANG, 2008).

Embora o método hidrotermal convencional obtenha sucesso em síntese de nanoestruturas, como feito por Kasuga e colaboradores, ainda há problemas a serem resolvidos, como a perda de energia. Além deste, há a dificuldade de controle do mecanismo de síntese, devido ao aumento das variáveis de experimento durante uma operação prolongada (CHUNG; CHUNG; YANG, 2008).

Chin-Chun Chung e colaboradores, promoveram a síntese de nanofios através do método hidrotermal por micro-ondas, utilizando TiO_2 comercial com estrutura cristalina em forma de anatase pura e NaOH 10 M. A figura abaixo de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra os nanofios obtidos à temperatura de 210°C por 5 horas:

Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de nanofios obtidos à 210°C por 5 horas.

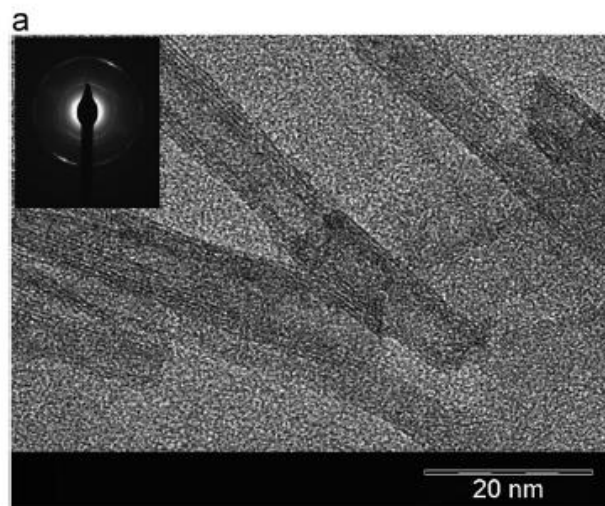


(Fonte: CHUNG; CHUNG; YANG, 2008).

Através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, Rodrigues e colaboradores, sintetizaram nanotubos a partir de TiO_2 anatase com NaOH 10 M, em diversas temperaturas e tempos, e verificou-se que, a modificação destes parâmetros, não afeta significativamente a morfologia final. A temperatura afeta diretamente a velocidade com a qual a reação se processa, por exemplo, a 130°C é necessário que a duração do tratamento seja de 4 horas

para obter nanotubos, enquanto que a 150 °C duas horas são suficientes. A Figura 7 mostra os nanotubos obtidos na condição de 130 °C por 4 horas de síntese. (RODRIGUES, D. C. M. 2014).

Figura 7 – Área Seleccionada de Difração de Elétrons (a) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (b) de nanotubos obtidos por Síntese Hidrotermal assistido por Micro-Ondas por 4 horas à 130 °C.



(Fonte: RODRIGUES, 2014).

2 OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo a obtenção de nanotubos de titanato de sódio por método hidrotermal assistido por micro-ondas e comparar suas condições de síntese para verificar suas atividades fotocatalíticas frente a uma solução do corante Rodamina B.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e equipamentos usados para síntese de nanotubos:

Reagente	Descrição	Fabricante
Isopropóxido de Titânio (IV)	97%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	P.A. / Pastilha	Synth
Água	Deionizada	IQ-UNESP / LIEC
Etanol	Comercial	

Para a síntese de nanotubos foram utilizados vidrarias e equipamentos como, béquer de 500 mL (Satelit) para o preparo da solução de hidróxido de sódio 10 M e proveta de 100 mL (Satelit) para transferência da solução para os frascos de Teflon CEM XP-1500 Plus 100 mL. Os nanotubos foram sintetizados em um aparelho Micro-Ondas CEM-Corp. MARS-5 e após, foi adicionado água deionizada aos frascos para atingirem pesos iguais, medidos em balança (BEL-Engineering), e após, centrifugados em um equipamento Hitachi Himac CR 21. O líquido foi descartado em béquer de 2000 mL (Nalgon) e após, adicionado água deionizada aos frascos, pesados novamente e centrifugados. O líquido centrifugado foi novamente descartado no béquer, e o processo foi repetido até o pH em torno de 6, medido em fita medidora de pH (Macherey-Nagel). As amostras sintetizadas foram transferidas para Placas de Petri e misturadas a etanol comercial, e parcialmente cobertas por vidros de relógio. Após a secagem à temperatura ambiente, os nanotubos foram coletados com uma espátula metálica para tubos (Eppendorf). Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

em um equipamento MEV-FEG JEOL-JSM-7500F e Difractometria de Raios-X em um equipamento Rigaku Rotaflex, rint 2000, radiação Cu K α .

3.2 Procedimento de Síntese dos nanotubos

A síntese dos nanotubos foi realizada pelo método hidrotérmico assistido por microondas, no digestor da marca CEM-Corp. (Matthews, NC), modelo MARS-5. As reações foram realizadas em frascos de Teflon® (XP-1500) fechados, com volume de 50 mL de solução em cada. Para isto utilizou-se aproximadamente 1,6 mL de isopropóxido de titânio (Sigma Aldrich) que foi hidrolisado diretamente em uma solução de mineralizador altamente alcalina, NaOH 10 M. Uma amostra deste produto da mineralização foi coletada e denominada ISO-NaOH.

Figura 8 - Vaso de Teflon® (XP-1500) e Micro-ondas CEM-Mars-5 usado na síntese dos nanotubos.



(Fonte: Próprio autor)

Para a temperatura de síntese estudada, 130 °C foram sintetizadas amostras com diferentes tempos reacionais (1, 2, 3 e 4 horas), descontando-se o tempo da rampa de aquecimento até o patamar de temperatura de síntese. A potência do equipamento também foi ajustada em 450 W.

As amostras foram lavadas com água destilada até o pH estabilizar-se em torno de 6 e posteriormente, foram secas em temperatura ambiente. Estas amostras foram nomeadas de ISO-1h, ISO-2h, ISO-3h e ISO-4h. Todas as amostras foram submetidas às análises de difratometria de raios X, utilizando um difratômetro modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação Cu K α , no intervalo de 2 θ 10 – 80°, com passo de 0,01°, monocromatizada por cristal de grafite (LIEC-Unesp IQ-Araraquara), e também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura num microscópio do tipo MEV-FEG JEOL-JSM-7500F.

3.3 Materiais e equipamentos usados para fotocatalise e análises:

Reagente	Descrição	Fabricante
Rodamina B	P.A.	Synth
Água	Deionizada	IQ-UNESP / LIEC

Para os experimentos de fotocatalise foram utilizados vidrarias e equipamentos como, espátula metálica, papel alumínio e balança analítica (Shimadzu AUY220) para pesagem de Rodamina B, balão volumétrico de 200 mL (Pyrex) para preparo da solução estoque de Rodamina B 0,5 mmol.L⁻¹, pera de sucção (Boeco Germany), pipeta volumétrica de 10 mL (Pyrex) e balão volumétrico de 500 mL (Pyrex) para preparo da solução de Rodamina B 0,01

mmol.L⁻¹. De tal solução, foram transferidos 200 mL para um béquer de 250 mL (Satelit), adicionado os nanotubos e levados a um equipamento ultrassônico (Eco-Sonics Ultronique). A solução com os nanotubos e o restante no balão, foi transferida a um recipiente Marinex e colocada no reator fotocatalítico. Tal reator possui uma lâmpada germicida (Philips), a qual é coberta por papel alumínio para diminuir dispersão de luz, agitador magnético (Cole-Parmer Instrument Company 115 V/60 Hz), bomba de aquário (For Pet 110 V/60 Hz), e também, foi utilizado barra magnética para agitação. As alíquotas de amostras retiradas foram colocadas em tubos de ensaio de 10 mL com tampa (Pyrex). Esses tubos foram armazenados em estante para tubos de ensaios em uma caixa de isopor, a fim de evitar incidência de luz. As amostras nos tubos foram transferidas para tubos de centrífugas e centrifugados em um equipamento FANEM Excelsa II mod. 206BL. As análises de absorbância foram realizadas em um Espectrofotômetro de Varredura – PerkinElmer UV/VIS/NIR Lambda 1050, e para isto, foi utilizado luva descartável (Descarpack) para evitar impurezas na cubeta de Quartzo 10 mm. Um béquer de 600 mL (Nalgon) foi utilizado como descarte para a lavagem da cubeta.

3.4 Procedimento do ensaio de fotocatalise

Todos os ensaios de atividades fotocatalíticas foram realizados irradiando as suspensões dos pós em solução aquosa do corante Rodamina B com lâmpada germicida de emissão na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$).

Figura 9 - Reator fotocatalítico utilizado para experimento.



(Fonte: Próprio autor)

Foi realizado o monitoramento das medidas de absorbância dos picos máximos do espectro de absorção do corante Rodamina B (554 nm), pela retirada de alíquotas de 5,0 mL nos seguintes intervalos de tempo: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min e 240 min. Para evitar o efeito de espalhamento de luz, as alíquotas de suspensão foram centrifugadas em um equipamento FANEM Excelsa II mod. 206BL antes das medidas de absorbância, utilizando um espectrofotômetro de varredura UV-vis (PerkinElmer UV/VIS/NIR Lambda 1050).

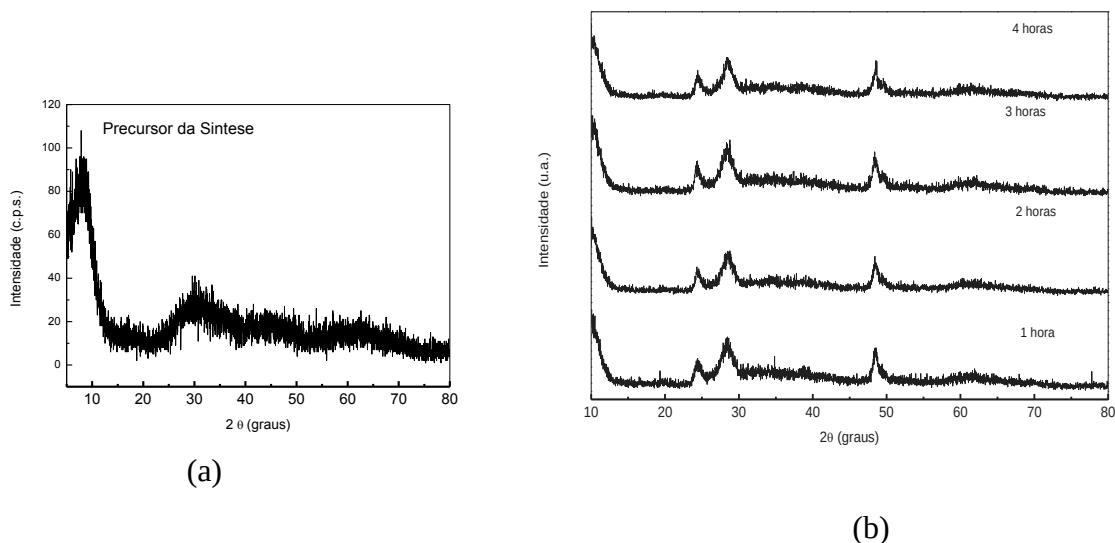
A concentração de corante adotada nos ensaios, assim como a massa de pó fixada no preparo das suspensões, foram respectivamente de 0,01 mmol L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, sem ajuste prévio nem controle de pH.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese dos nanotubos

Como o reagente isopropóxido de titânio foi utilizado em meio aquoso (solução de hidróxido de sódio 10 M), e os íons de Ti^{4+} somente são estáveis em soluções ácidas, houve a hidrólise e formação de um precipitado branco que possivelmente seria o $\text{Ti}(\text{OH})_4$, pois este tipo de precipitado é estável em uma ampla faixa de pH (VOGEL, 1979). Logo, o material que sofreu a ação das micro-ondas, foi o $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

Figura 10 - Difrátogramas de Raios X (a) do Precursor da Síntese (ISO-NaOH) e (b) das amostras de nanotubos obtidos pela síntese HM a 130 °C em tempos de 1 a 4 horas, utilizando como matriz isopropóxido de titânio.



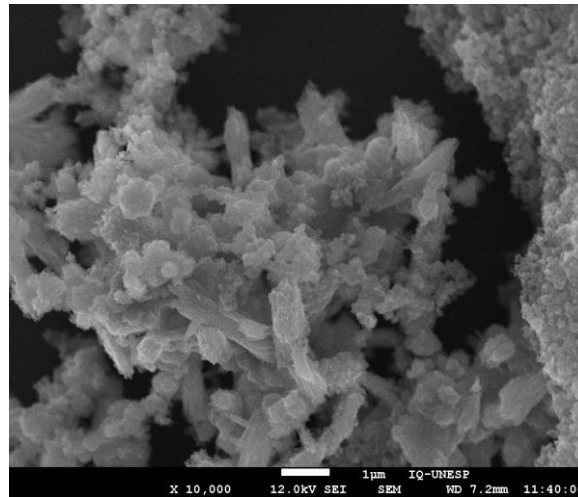
Através de análises de Difratometria de Raios X, é possível observar que a primeira indicativa de que os nanotubos foram sintetizados é a presença, nos difratogramas, de picos alargados, principalmente os localizados em 24, 28 e 48° e principalmente um mais intenso em 10°, o qual pode ser relacionado às nanoestruturas do tipo tubo, pois é originado a partir

das camadas de titanato. Nossos estudos anteriores indicam maior relação com a estrutura monoclinica do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, cujo grupo espacial é $C2/m$.

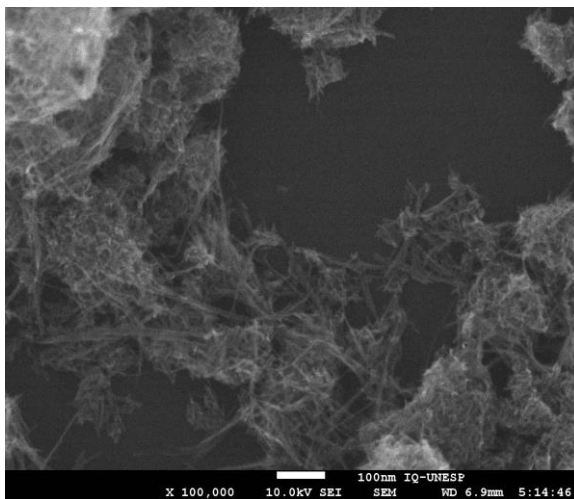
Observamos também que o difratograma do precursor da síntese, amostra ISO-NaOH possui picos bastante largos e um situado em torno de 10° , desta vez o material de partida não é o óxido na fase anatase, não observamos a presença do pico em 25° em nenhum dos difratogramas.

Ao submeter o precursor isopropóxido de titânio à hidrólise em meio altamente alcalino ocorre a formação de algumas partículas alongadas, como pode ser visto na Figura 13. Estas partículas são a matriz para a formação dos nanotubos durante a SHM, através do mecanismo de dissolução – precipitação. THOMAS, J e YOON, M., obtiveram nanoestruturas do tipo fibra através de partículas matriz formadas por isopropóxido de titânio com NaOH 10 M, por método hidrotermal à 150°C por 48 horas. O produto obtido foi filtrado, lavado e agitado com HCl 0,1 M. O tempo reacional de síntese foi variado de 1 a 4 horas, e nanoestruturas do tipo tubo apresentam área de superfície superior à do tipo fibra.

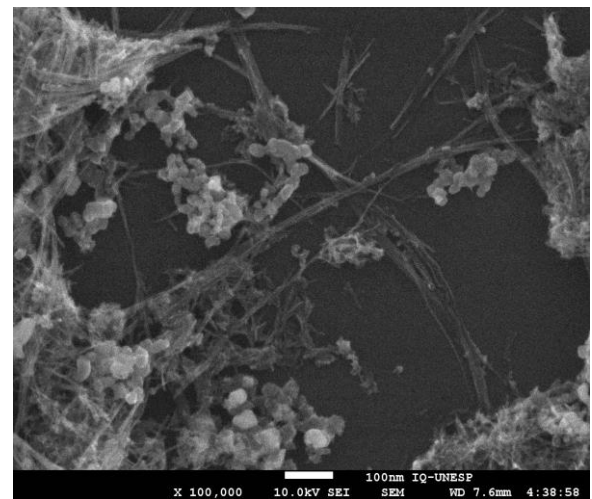
Figura 11 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do (a) ISO-NaOH; nanotubos obtidos via SHM por (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 3 horas e (e) 4 horas na temperatura de 130 °C.



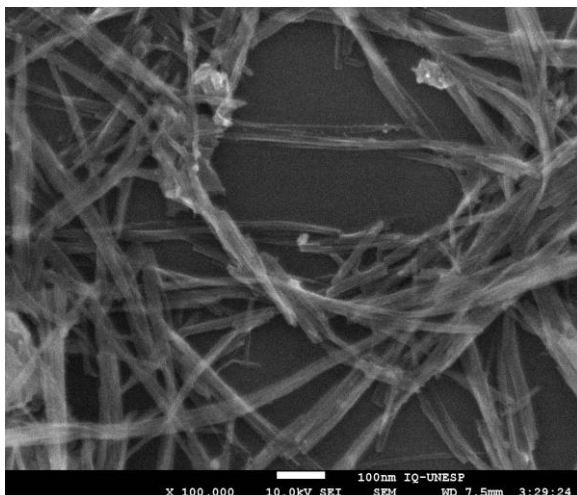
(a)



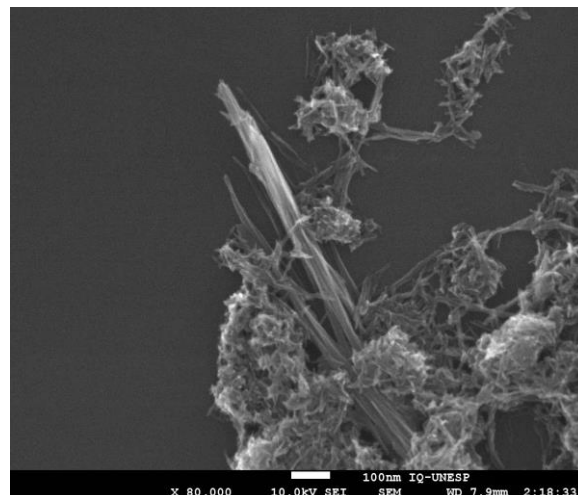
(b)



(c)



(d)

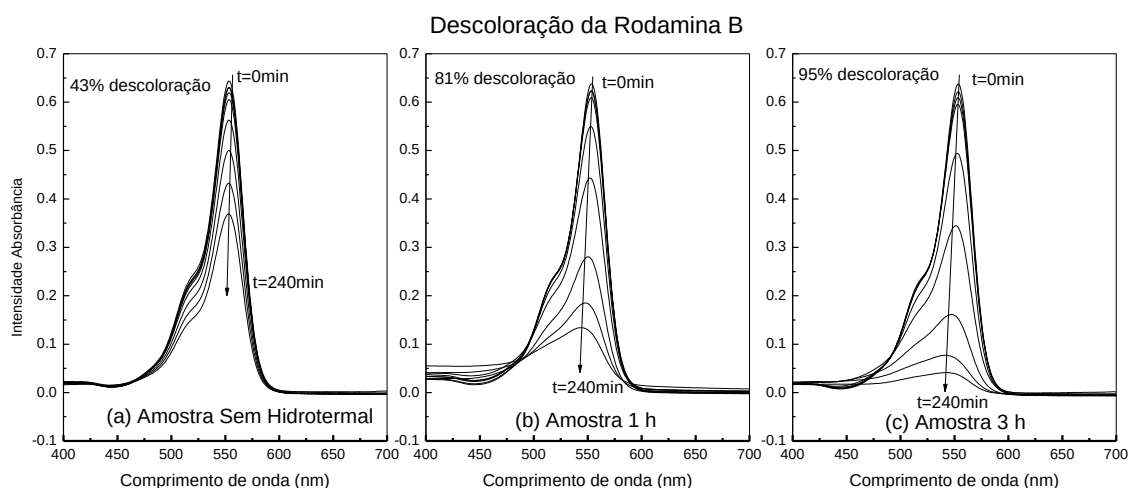


(e)

4.2 Fotocatálise dos nanotubos

Os gráficos mostrados na Figura 12 mostram os espectros no UV-Visível de todas as alíquotas e indicam as absorbâncias das amostras em cada tempo de atividade fotocatalítica. Estão ilustradas três amostras, a ISO-NaOH, precursor amorfo da síntese, a amostra ISO-1h e a amostra ISO-3h. Para a amostra sem tratamento hidrotérmico, após 4h de fotocatalise, houve diminuição de 43% de absorbância do corante, enquanto os nanotubos tratados por 1h diminuíram 81% e os tratados por 3h diminuíram 95% a absorbância do corante.

Figura 12 - Espectros no UV-Visível do corante Rodamina-B submetido à irradiação de luz UV com a ação dos seguintes catalisadores (a) ISO-NaOH, (b) ISO-1h e (c) ISO-3h. Em cada gráfico está mostrado a % de descoloração do corante que cada amostra alcançou.



(Fonte: próprio autor.)

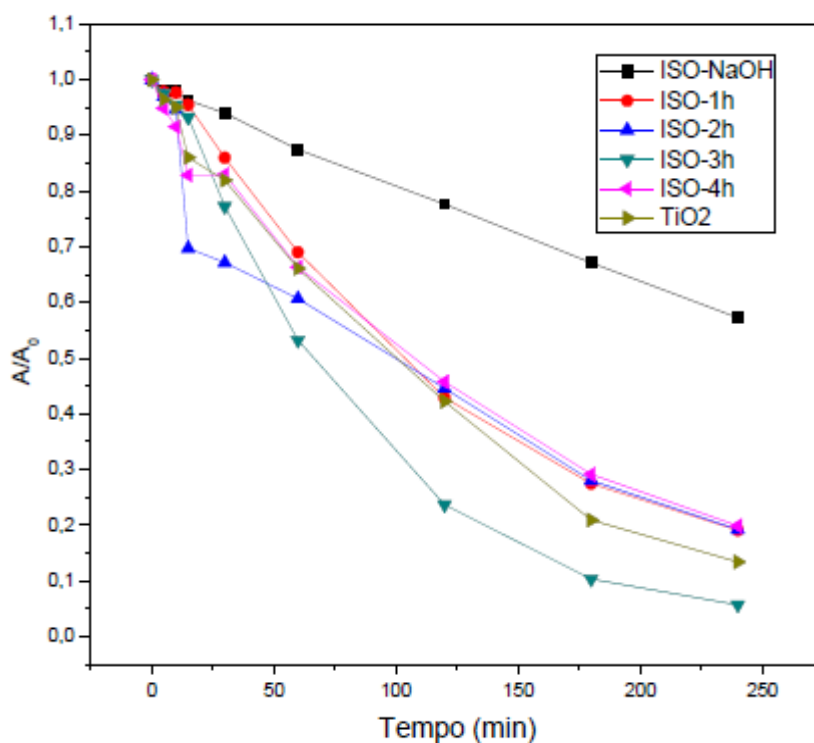
Os gráficos da Figura 13 apresentam os resultados obtidos para descoloração do corante Rodamina B em função do tempo em minutos, e o comportamento cinético de cada amostra. Os dados quantitativos deste comportamento estão apresentados na **Tabela** . Por estes dados, verifica-se que a amostra ISO-NaOH teve o menor desempenho de todas. A que obteve melhor êxito foi a ISO-3h, finalizando o experimento deixando a concentração residual de corante em torno de 5%, e sua constante de velocidade de reação k foi estimada em $0,01248 \text{ min}^{-1}$, sendo um valor superior até mesmo do catalisador comercial TiO_2 , cujo valor de k ficou estimado em $0,00844 \text{ min}^{-1}$.

A metodologia empregada neste trabalho produziu nanotubos com maior eficiência fotocatalítica em comparação às nanofibras sintetizadas por THOMAS, J e YOON, M., as quais apresentaram 54% de descoloração em 1h30 min de irradiação, enquanto que a amostra sintetizada neste trabalho, ISO-3h, apresentou, no mesmo tempo, 70% de descoloração da

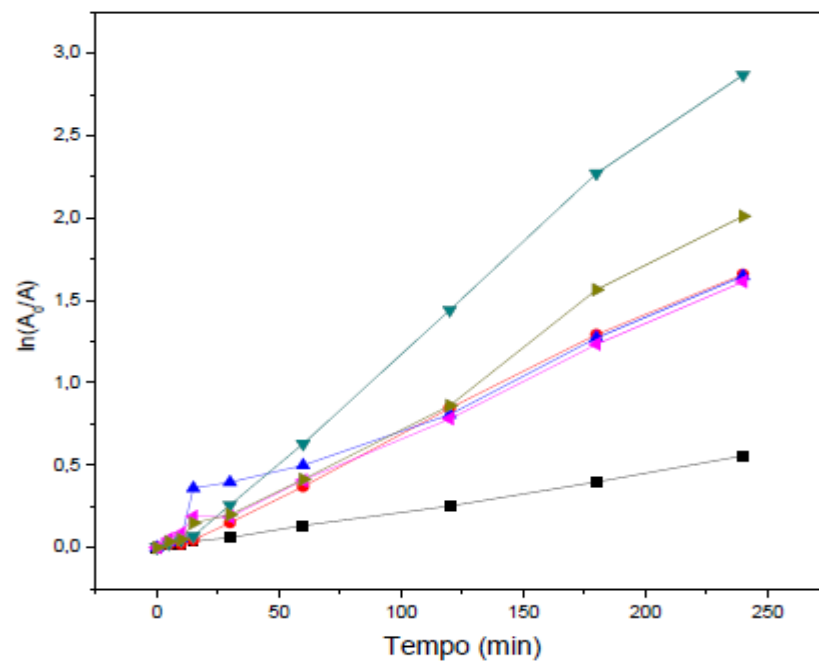
rodamina B, se mostrando mais vantajosa em relação à outra.

Como os resultados mostraram a amostra ISO-3h foi mais eficiente na descoloração da Rodamina B que a amostra ISO-4h. Resultados da literatura propõe que uma maior duração na síntese hidrotérmica favorece a melhor organização da estrutura cristalina, logo, é possível que a amostra ISO-4h apresente menor concentração de defeitos em sua superfície e estrutura, tais como vacância de oxigênio, em comparação à ISO-3h. Esses defeitos são importantes no mecanismo da fotocatalise, pois impedem a recombinação do par elétron-buraco, aumentando a disponibilidade de sítios de oxidação e redução.

Figura 13 - Gráfico representativo da descoloração da solução de Rodamina B. Concentração relativa da solução por tempo, em minutos (a), e constante da velocidade da reação, k , das amostras (b).



(a)



(b)

(Fonte: próprio autor.)

Tabela 1 – Valores de linearização das retas (k) e seus respectivos ajustes.

Equação: $y = ax + b$

	k	Ajuste
ISO-NaOH	0,00226	0,99723
ISO-1h	0,00717	0,99762
ISO-2h	0,00653	0,96851
ISO-3h	0,01248	0,99696
ISO-4h	0,00663	0,99669
TiO_2	0,00844	0,99227

Tabela 2 – Dados dos experimentos fotocatalíticos realizados com o corante rodamina B, sob a irradiação ultravioleta, e com os seguintes fotocatalisadores:

Amostra	Concentração ao final do experimento	<i>K</i>
ISO-NaOH	57%	0,00226.min ⁻¹
ISO-1h	19%	0,00717.min ⁻¹
ISO-2h	19%	0,00653.min ⁻¹
ISO-3h	5%	0,01248.min ⁻¹
ISO-4h	19%	0,00663.min ⁻¹
TiO ₂	13%	0,00844.min ⁻¹
Fotólise	45%	0,0031.min ⁻¹

Fonte: próprio autor.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método hidrotermal assistido por micro-ondas é eficiente para sintetizar os nanotubos de titanato de sódio, a partir do precursor isopropóxido de titânio. Os nanotubos foram sintetizados em diferentes tempos reacionais e apresentaram eficiência na descoloração do corante Rodamina B através de fotocatalise heterogênea, com luz ultravioleta. Os nanotubos tratados pelo método hidrotermal por micro-ondas por três horas apresentaram maior índice de descoloração em relação aos outros. Isto é devido à nanoestrutura possuir a morfologia mais regular, do tipo tubo, em relação à uma e duas horas. Também é possível que esta amostra apresente maior concentração de defeitos em sua superfície e estrutura, como as vacâncias de oxigênio, em relação à amostra de quatro horas de síntese. A descoloração da Rodamina B, por fotocatalise heterogênea, utilizando nanotubos de titanato de sódio mostra que este processo pode ser uma alternativa em pré e pós-tratamentos de efluentes e resíduos industriais.

6 REFERÊNCIAS

- ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico.** 2007. 154 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- ATKINS, P.; PAULA, J.D. **Físico-Química.** Vol. 2, 8ª ed. 2008.
- CHUNG, C. C.; CHUNG, T. W.; YANG, T. C. K.; Rapid Synthesis of Titania Nanowires by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatments. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 47, No. 7, 2008.
- KASUGA, T. *et al.* Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**. Vol. 14, No. 12, 1998.
- KASUGA, T. *et al.* Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. **Advanced Materials**. Vol. 11, No. 15, 1999.
- LIU, B. *et al.* Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Phys. Chem. Chem. Phys.** Vol. 16, 2014.
- MANFROI, D. C. *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**. Vol. 40, 14483–14491. Elsevier. 2014.
- MORGAN, D. L. *et al.* Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. **Chemistry of Materials**. Vol. 20, No. 12, 2008.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1997.
- RODRIGUES, D. C. M.; ZAGHETE, M. A.; CAVALHEIRO, A. A.; **Estudo da formação de nanotubos de tio₂ via síntese hidrotérmica Assistida por micro-ondas.** Encontro Regional de Catálise. Araraquara, 2012.
- SILVA, D. W. *et al.* Photocatalytic Decomposition of Rhodamine-B Using Scandium and Silver-modified TiO₂ Powders. **Advanced Materials Research**. Switzerland, Vol. 975, p 213-218, 2014.
- THOMAS, J.; YOON, M. Facile synthesis of pure TiO₂(B) nanofibers doped with gold nanoparticles and solar photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier, 502-508, 2012.
- VOGEL, ARTHUR I. **Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis.** Revisado por SVEHLA, G., Ed. Longman, 5ª Ed., New York, USA, 1979.