

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NATHÁLIA MAGNO GALDINO

**FOTOCATALISADORES INORGÂNICOS PARA DEGRADAÇÃO  
DE CONTAMINANTES: CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E  
ATIVIDADE**

Profa. Dra. Silvana Inês Wolke

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NATHÁLIA MAGNO GALDINO

**FOTOCATALISADORES INORGÂNICOS PARA DEGRADAÇÃO  
DE CONTAMINANTES: CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E  
ATIVIDADE**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Mestre em  
Química

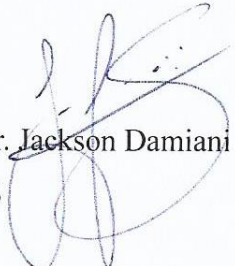
Profa. Dra. Silvana Inês Wolke

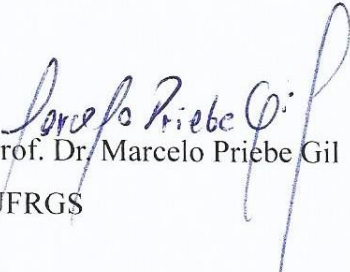
Porto Alegre, fevereiro de 2016

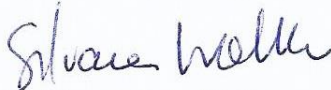
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2014 e fevereiro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Silvana Inês Wolke. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

  
Prof. Dr. Neftali Lenin Villareal Carreño  
UFPEL

  
Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten  
UFRGS

  
Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil  
UFRGS

  
Prof. Dr. Silvana Inês Wolke  
Orientadora

  
Nathália Magno Galdino

À minha família.

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho não seria possível sem algumas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização do mesmo. Primeiramente, eu gostaria de agradecer à minha orientadora que, nesses últimos anos, foi professora e amiga; me ensinando valores éticos além do conhecimento científico. Obrigada também ao meu grupo de pesquisa – professor Ricardo Gomes da Rosa, Maria da Roza Cirne, Fernanda Soares Pederzolli, Bárbara Muller, Karine Martins de Oliveira e Douglas Takeshi Kuamoto- pela convivência, apoio e troca de experiências.

Aos meus familiares pelo apoio e compreensão; principalmente aos meus pais, que me oportunizaram educação de qualidade e condições para que eu alcançasse esta conquista. E ao meu namorado que sempre me apoiou e compreendeu minha ausência nos últimos meses. Também aos meus amigos pela ajuda, pelos consolos, por me manterem animada e sem desviar do meu objetivo. Dentre os meus amigos, um agradecimento especial à Suelen Cendron que está trilhando esse caminho comigo; essa experiência se tornou mais agradável tendo alguém para partilhar.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite e pelas contribuições para o trabalho.

Agradeço aos órgãos de fomento a pesquisa CAPES, CNPq e FAPERGS pelo auxílio financeiro.

Por fim, obrigada às pessoas que realizaram algumas das análises utilizadas nesse trabalho: Matheus Fialho e Daniele Prestes da Central Analítica do Instituto de Química/UFRGS pelas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, Tao Hasse do CNANO pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e ao senhor Otelo pela difração de raios X.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
ABREVIATURAS .....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1 PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES .....	2
2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	3
2.2.1 Fundamentos da Fotocatálise Heterogênea .....	8
2.3 <i>CORE-SHELL</i> .....	14
2.3.1 Partículas <i>core-shell</i> de SiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> .....	18
3 OBJETIVOS .....	21
3.1 OBJETIVO GERAL.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	22
4.1 MATERIAIS .....	22
4.2 SÍNTESE DOS NÚCLEOS DE SÍLICA.....	22
4.2.1 Síntese do <i>core</i> de sílica pelo método <i>sol-gel</i> .....	22
4.2.2 Síntese do <i>core</i> de sílica <i>via</i> método de Stöber modificado .....	23
4.3 REVESTIMENTO DOS NÚCLEOS DE SÍLICA COM TITÂNIA .....	23
4.3.1 Testes de Revestimento dos Núcleos de Sílica .....	24
4.3.2 Síntese do <i>shell</i> de TiO <sub>2</sub> sobre o <i>core</i> de SiO <sub>2</sub> .....	25
4.4 DOPAGEM DOS MATERIAIS .....	26
4.4.1 Dopagem dos Materiais com Platina.....	26
4.4.2 Dopagem dos Materiais com Cobre .....	26
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	27
4.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS .....	27

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
5.1	SÍNTESE DOS NÚCLEOS DE SÍLICA.....	29
5.1.1	Caracterização dos Núcleos de Sílica Sintetizados pelo Método <i>Sol-gel</i> .....	29
5.1.2	Caracterização dos Núcleos de Sílica <i>via</i> Método de Stöber Modificado.....	31
5.2	DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE REVESTIMENTO.....	34
5.2.1	Caracterização do Material Revestido pela rota 1.....	34
5.2.2	Caracterização dos Materiais Revestidos pelas rotas 2 e 3.....	35
5.2.3	Caracterização dos Materiais Revestidos pela rota 4.....	37
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS <i>CORE-SHELL</i> .....	39
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
5.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	47
5.3.3	Difratometria de Raios X.....	50
5.3.4	Análise por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio .....	53
5.3.5	Potencial Zeta.....	56
5.4	TESTES FOTOCATALÍTICOS .....	57
6	CONCLUSÃO .....	63
7	PERSPECTIVAS.....	65
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
9	ANEXOS .....	69
9.1	IMAGENS DE MEV DOS MATERIAIS DOPADOS .....	69
9.2	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA .....	71
9.3	tamanho de partícula obtido por espalhamento de luz .....	77
9.4	ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS E SUAS DUPLICATAS .....	78
9.5	ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO $\text{TiO}_2$ .....	80
9.6	ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS DOPADOS.....	81
	.....	81

9.7	DADOS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS .....	82
9.8	CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	85
9.9	ESPECTROS DE UV-Vis DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO .....	86
9.10	CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA DE AZUL DE METILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	95
9.11	ESPECTROS DE UV-Vis DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO com os materiais dopados .....	98
9.12	CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA DE AZUL DE METILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM OS MATERIAIS DOPADOS .....	101



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais métodos de tratamento de efluentes industriais. (PAO's = Processos avançados de oxidação) .....	4
Figura 2. Esquema de um semiconductor genérico aplicado na fotocatalise heterogênea.....	8
Figura 3. Esquema da partícula de um semiconductor.....	10
Figura 4. Esquema de uma partícula <i>core-shell</i> .....	14
Figura 5. Diferentes partículas <i>core-shell</i> . Partícula <i>core-shell</i> esférica (a), hexagonal (b), <i>multicore</i> (c), nanomatrioska (d) e tipo chocalho (e). .....	15
Figura 6. Princípio do catalisador oco de Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> com eficientes coletores de carga.....	17
Figura 7. Mecanismo da fotodegradação de RhB por uma nanopartículas <i>core-shell</i> TiO <sub>2</sub> @vazio@SiO <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> SiC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> .....	19
Figura 8. Esquema da reflexão da luz em uma nanopartículas de TiO <sub>2</sub> e em um <i>core-shell</i> SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	20
Figura 9. Sistema de fotodegradação utilizado nos testes catalíticos.....	28
Figura 10. Imagens de MEV da amostra SG1 (1mmolL <sup>-1</sup> de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).....	29
Figura 11. Imagens de MEV da amostra SG2 (2mmolL <sup>-1</sup> de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).....	29
Figura 12. Imagens de MEV da amostra SG3 (3mmolL <sup>-1</sup> de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).....	30
Figura 13. Imagens de MEV da amostra SG4 (4mmolL <sup>-1</sup> de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).....	30
Figura 14. Imagens de MEV da amostra SG5 (5mmolL <sup>-1</sup> de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).....	31
Figura 15. Imagens de MEV dos núcleos de sílica obtidos pelos métodos de Stöber: clássico com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), modificado com CTAB com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d) e modificado com TBAB com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes(f). .....	33
Figura 16. Imagens de MEV dos materiais de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> obtidos pela rota 1 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d). .....	35

Figura 17. Imagens de MEV dos materiais de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtidos pela rota 2 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d). .....	36
Figura 18. Imagens de MEV dos materiais de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtidos pela rota 3 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d). .....	37
Figura 19. Imagens de MEV com magnificação de 10 mil vezes dos materiais de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtidos pela rota 4 com tempo de 19h e 30mL de solvente (a), 19h e 20mL de solvente (b) e 2,5h e 20mL de solvente (c). .....	38
Figura 20. Imagens de MEV dos materiais S0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), S9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), S15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), S23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h). .....	41
Figura 21. Imagens de MEV dos materiais C0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), C9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), C15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), C23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h). .....	42
Figura 22. Imagens de MEV dos materiais T0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), T9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), T15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), T23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h). .....	43
Figura 23. Imagens de MEV do material de $\text{TiO}_2$ puro com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b). .....	44
Figura 24. Espectros de IV-ATR dos materiais S0( a ), S9 ( b ), S15 ( c ) e S23 ( d ). .....	48
Figura 25. Espectros de IV-ATR dos materiais C0( a ), C9 ( b ), C15 ( c ) e C23 ( d ). .....	48
Figura 26. Espectros de IV-ATR dos materiais T0( a ), T9 ( b ), T15 ( c ) e T23 ( d ). .....	49
Figura 27. Difratoogramas dos materiais S0 ( a ), S9 ( b ), S15 ( c ) e S23 ( d ). .....	50
Figura 28. Difratoogramas dos materiais C0( a ), C9 ( b ), C15 ( c ) e C23 ( d ). .....	51
Figura 29. Difratoogramas dos materiais T0( a ), T9 ( b ), T15 ( c ) e T23 ( d ). .....	52
Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais S0 ( - ), S9 ( - ), S15 ( - ) e S23 ( - ) em duplicata (a) e (b). .....	53
Figura 31. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais C0( - ), C9 ( - ), C15 ( - ) e C23 ( - ) em duplicata (a) e (b). .....	54

Figura 32. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais T0( - ), T9 ( - ), T15 ( - ) e T23 ( - ) em duplicata (a) e (b).....	54
Figura 33. Molécula de azul de metileno.....	57
Figura 34. Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T9. ....	57
Figura 35. Teste de adsorção do azul de metileno com o material S9. ....	58
Figura 36. Esquema do revestimento com nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre os núcleos de SiO <sub>2</sub> . ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação dos principais processos avançados de oxidação. ....	6
Tabela II. Classificação das partículas <i>core-shell</i> de acordo com os materiais que as constituem e suas principais aplicações.....	16
Tabela III. Volumes de solvente e tempos de contato pela rota 4 dos testes de revestimento. ....	25
Tabela IV. Resumo das variáveis na síntese das nanopartículas SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> (X=S, C ou T de acordo com o método da síntese da sílica). ....	25
Tabela V. Composição dos materiais de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> obtidos pela rota 4 em átomos %. ....	39
Tabela VI. Tamanho de partícula dos materiais de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	45
Tabela VII. Espessura média de revestimento das partículas de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> . ....	46
Tabela VIII. Composição dos materiais de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> puro determinada por MEV-EDS em relação a % normalizada em massa dos elementos (excluído o carbono da metalização). ....	47
Tabela IX. Área superficial específica e porosidade dos materiais e respectivas duplicatas. ....	55
Tabela X. Potencial Zeta de alguns materiais. ....	56
Tabela XI. Constantes de velocidades das reações fotocatalíticas e características estruturais dos materiais de SiO <sub>2</sub> , de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> , de TiO <sub>2</sub> e do P25.....	59
Tabela XII. Constante de velocidade (em min <sup>-1</sup> ) na reação de degradação do azul de metileno dos materiais dopados com platina ou cobre e dos equivalentes sem dopagem. ....	62

## ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
ATR	Reflexão total atenuada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
$e^-_{BC}$	Elétron fotogerado
EDS	Espectrômetro de raios X por dispersão em energia
$h^+_{BV}$	Lacuna fotogerada
IV	Infravermelho
OH·	Radical hidroxila
PAO's	Processos avançados de oxidação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RhB	Rodamina B
TBAB	Brometo de tetrabutilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiIP	Isopropóxido de titânio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## RESUMO

Atualmente, um dos objetivos da sociedade moderna é trabalhar para um ambiente sustentável. Neste contexto, a maior preocupação está relacionada com a preservação dos recursos hídricos. Entre as tecnologias usadas para o tratamento de efluentes, a fotocatalise heterogênea baseada na irradiação de  $\text{TiO}_2$  com luz UV é uma rota interessante para a destruição de uma grande variedade de poluentes. Neste trabalho, materiais *core-shell* de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  foram preparados com o objetivo de maximizar a fotoatividade apresentada pelo  $\text{TiO}_2$ . Esses materiais foram sintetizados *via* método de Stöber e Stöber modificado com os surfactantes CTAB e TBAB. O tamanho da cadeia carbônica dos surfactantes tem influência direta no tamanho do *core*  $\text{SiO}_2$  e na produção de materiais reprodutíveis. O *core* de sílica impediu a formação de aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e estabilizou a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Os materiais mais ativos para a fotodegradação do corante azul de metileno foram aqueles com 9% de revestimento de  $\text{TiO}_2$  quando sintetizados pelo método de Stöber e Stöber modificado com CTAB (S9 e C9) e com 15% de revestimento de  $\text{TiO}_2$  quando sintetizado pelo método de Stöber modificado com TBAB (T9). A atividade catalítica desses materiais é comparável à do catalisador comercial P25. A dopagem com cobre e platina não proporcionou um aumento na fotodegradação do corante.

## ABSTRACT

Nowadays an important goal of the modern society is to work for a sustainable environment. In this context, a major concern is related to the preservation of water resources. Among the technologies used for wastewater treatments, heterogeneous photocatalysis based on UV- irradiated TiO<sub>2</sub> is an interesting route to the destruction of many pollutants. In this work, core-shell materials, SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, were synthesized to improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. These materials were synthesized by the Stöber and Stöber-modified method with CTAB and TBAB surfactants. The size of the carbon chain of the surfactants shown a direct influence on the size of the silica core and on the materials reproducibility. The silica core has prevented the aggregation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and stabilized the anatase phase of TiO<sub>2</sub>. The most active materials for methylene blue photodegradation were those with 9% of TiO<sub>2</sub> coating when synthesized by Stöber method and Stöber modified method with CTAB and with 15% of TiO<sub>2</sub> coating when synthesized by Stöber modified method with TBAB. The catalytic activity of these catalysts is comparable to the commercial catalyst P25. Doping with copper and platinum did not provide an increase in dye photodegradation.

# 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional e – consequentemente - urbano e industrial, há uma tendência ao esgotamento e poluição dos recursos naturais, principalmente dos hídricos. Visto que as fontes de água potável estão sendo ameaçadas pelo descarte inadequado de efluentes, o meio científico tem se voltado ao desenvolvimento de processos de tratamento que diminuam o impacto ambiental através da degradação dos contaminantes.

Dentre os métodos de tratamento de efluentes mais utilizados se encontram a incineração, adsorção, processos biológicos e os processos avançados de oxidação. Pelas suas diversas vantagens sobre os outros meios de tratamento, os processos avançados de oxidação vêm sendo amplamente estudados. Esses processos estão fundamentados na produção de radicais hidroxila, com alto poder oxidante e reatividade, que acabam por decompor diversos compostos orgânicos. Na fotocatalise heterogênea, a produção do radical hidroxila ocorre na presença de semicondutor, fonte de energia e agente oxidante. Para tal é necessária a produção de catalisadores que capturem, de preferência, radiação na faixa do visível e que tenham baixa taxa de recombinação das cargas fotogeradas.

Um dos semicondutores mais estudados nas últimas décadas é o  $\text{TiO}_2$  pela sua estabilidade química em ampla faixa de pH, alta atividade catalítica, baixo custo, abundância, entre outros fatores. No entanto, a baixa área superficial e a absorção na faixa do ultravioleta limitam a aplicação desse material em sistemas de fotodegradação. Alternativas têm sido estudadas para contornar essas desvantagens como pelo uso de suportes e dopantes. Logo, as nanopartículas do tipo *core-shell* podem ser uma solução interessante, pois combinam propriedades de dois ou mais materiais, podendo levar ao aumento da atividade fotocatalítica.

Nesse sentido, o objetivo desse trabalho é produzir materiais do tipo *core-shell* com sílica constituindo o núcleo e  $\text{TiO}_2$  como revestimento a fim de estudar suas propriedades e atividade na degradação do corante azul de metileno, comparando com análogos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Os materiais  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  também serão dopados com cobre e platina com o objetivo de deslocar a absorção para o visível e diminuir a recombinação do par elétron-lacuna, aumentando a eficiência do catalisador.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES**

Nas últimas décadas têm-se discutido fortemente a questão do desenvolvimento sustentável, ou seja, o desenvolvimento que satisfaça as necessidades da geração atual sem comprometer a capacidade das próximas gerações de satisfazerem suas próprias necessidades.<sup>1</sup> Esse desenvolvimento tem sido avaliado pela biocapacidade utilizada do planeta através da área necessária para o fornecimento dos bens e serviços ecológicos utilizados na atualidade. No último relatório da WWF (World Wide Fund for Nature), foi constatado que seria necessária uma área equivalente a um e meio planeta Terra para que nossas necessidades fossem satisfeitas; mostrando que o modo de vida atual é visivelmente insustentável. No caso do Brasil, o quarto país com maior pegada ecológica por habitante, embora os recursos naturais sejam abundantes, há uma forte tendência a desperdiçá-los.<sup>2</sup> Dentre as principais ameaças para a vivência no planeta encontram-se o processo acelerado de industrialização, o rápido crescimento demográfico, a escassez de alimentos, o esgotamento dos recursos não renováveis e a deterioração do meio ambiente.<sup>3</sup> Diante desse cenário inquietante, tem-se voltado atenção especial aos recursos hídricos que acabam por determinar diretamente a qualidade de vida da população.

Apesar dos recursos hídricos serem reutilizáveis e renováveis, 97% destes é água salgada e - do restante - 2% se encontram inacessível em geleiras e calotas polares, ou seja, apenas 1% está localizada em rios, lagos e lençóis subterrâneos passível de ser utilizado.<sup>4</sup> Aliado a isso, estudos mostram que uma criança morre a cada quatorze segundos e um terço dos óbitos nos países em desenvolvimento são devido ao consumo de água contaminada. A qualidade da água pode ser alterada por contaminação bacteriológica e química, eutrofização e assoreamento, causando consequências leves a severas. A baixa qualidade da água ou presença de elementos como metais pesados podem ser uma das implicações de desordens genéticas hereditárias e câncer; mas, até elementos essenciais à manutenção e equilíbrio da vida, em excesso, podem ser nocivos.<sup>5</sup>

O crescimento da população tem levado a um aumento nas atividades industriais, agrícolas e domésticas e, conseqüentemente, ao aumento na taxa de poluição. A contaminação industrial, que normalmente gera grandes volumes e variedades de resíduos tóxicos, é pontual, ou seja, mais fácil de detectar e controlar comparada aos outros tipos. Por outro lado, na América Latina, por exemplo, a contaminação predominante é por esgoto doméstico devido à falta de saneamento básico.<sup>4</sup> Nesse sentido, o conhecimento das espécies de

contaminantes presentes e suas concentrações, do local de despejo, entre outros fatores são essenciais para que possa ser realizado o tratamento adequado dos efluentes antes mesmo de seu descarte nos corpos hídricos, evitando alterações na flora e fauna desse ambiente e, conseqüentemente, da nossa própria saúde.

## **2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dentre as diversas fontes de contaminação de efluentes, as atividades industriais são as que oferecem maior risco de contaminação seja pelo transporte e disposição inadequados de matéria-prima e insumos, ineficiência nos processos de conversão gerando resíduos e ausência ou ineficácia de um processo de tratamento para grandes volumes de efluentes líquidos. Os principais compostos encontrados são pesticidas, corantes, fármacos, polímeros, produtos de higiene pessoal, compostos recalcitrantes de alto peso molecular, dioxinas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, retardantes de chama, solventes, fenóis, metais pesados e compostos clorados.<sup>6</sup>

Tendo em vista que a reciclagem desses efluentes complexos demanda tecnologias ainda indisponíveis, diversos estudos tem sido feitos a fim de minimizar o volume e toxicidade dos mesmos,<sup>7</sup> entre os quais podem ser citados o tratamento de efluentes de indústrias têxteis<sup>8</sup>, farmacêuticas<sup>9</sup>, de polpa e papel<sup>10</sup>, químicas, vinícolas<sup>11</sup>, entre outras.

Em relação aos corantes, dados mostram que anualmente são descartadas 700.000 toneladas de corantes, sendo a indústria têxtil responsável por 280.000 toneladas. Os corantes constituem-se em contaminantes perigosos, pois são resistentes à degradação por serem quimicamente estáveis, não biodegradáveis e possuem grupos possivelmente tóxicos e carcinogênicos.<sup>8</sup> Além dos corantes, as drogas genéricas (antibióticos, analgésicos, anti-histamínicos, hormônios) tem sido usadas na mesma escala que pesticidas e outros micro poluentes orgânicos, sem haver a mesma atenção sobre seus efeitos ambientais ou de seus metabólitos.<sup>9</sup> Sendo assim, diversos métodos de tratamento de efluentes vêm sendo estudados e estão sintetizados na Figura 1.

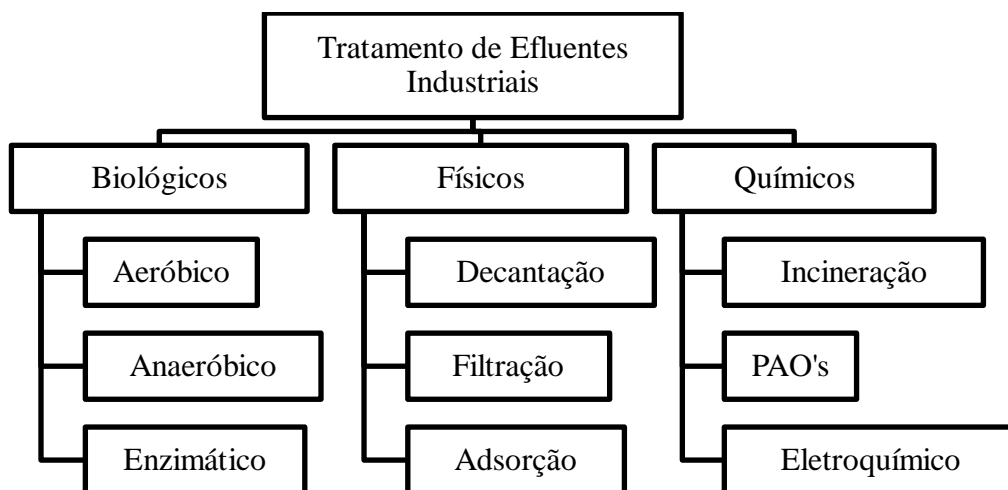


Figura 1. Principais métodos de tratamento de efluentes industriais. (PAO's = Processos avançados de oxidação)

Os métodos de tratamento de efluentes são divididos em físicos, químicos e biológicos conforme a natureza da remoção dos contaminantes. Os tratamentos biológicos são os mais frequentemente encontrados, pois permitem tratar um grande volume a um custo relativamente baixo. Nesses sistemas, os compostos tóxicos são utilizados como alimento para o crescimento e manutenção de micro-organismos. Nos chamados processos aeróbicos, onde o oxigênio molecular atua como aceptor de elétrons, formam-se  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; enquanto nos processos anaeróbicos são formados  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  na ausência do oxigênio. O tratamento enzimático só é viável economicamente se as enzimas forem imobilizadas.<sup>7</sup> No entanto, todos esses processos necessitam de contínuo monitoramento de temperatura, demandas química e biológica de oxigênio, concentração de contaminante, tempo de retenção hidráulica, pH e presença de matéria orgânica não biodegradável; a fim de controlar o crescimento dos microorganismos.<sup>11</sup> Na maioria dos processos não ocorre redução de cor e de toxicidade crônica<sup>7</sup> e há perda de substratos por volatilização. Além disso, é necessário adicionar nutrientes complementares aos micro-organismos no efluente e remover o excedente ao final do processo, para que a vida marinha dos corpos hídricos não seja afetada.<sup>10</sup> A grande produção de lodo também é uma desvantagem dos processos biológicos visto que demanda alto custo para manipulação e tratamento.<sup>10</sup> Nem todos os compostos são passíveis ao tratamento biológico por se apresentarem recalcitrantes à biodegradação (normalmente com alta massa molecular) e tóxicos aos microrganismos ou estarem em altas concentrações.<sup>12</sup> Além disso, por se tratar de biomassa viva e carga intermitente, é difícil maximizar sua eficiência sendo necessário grande área territorial para sua implementação.<sup>11</sup>

Os tratamentos físicos, por outro lado, incluem processos de separação, transição ou transferência de fase. Apesar de se apresentarem como uma importante etapa de pré-tratamento ou polimento final, os efluentes não são depurados, apenas transferidos para uma nova fase com menor volume e maior concentração.<sup>7</sup> Nos processos por adsorção, os materiais adsorventes devem possuir estrutura de poros e propriedades químicas de superfície adequadas para interagir com os compostos de interesse.<sup>9</sup> Esse processo apresenta bom rendimento para remoção de sólidos suspensos, partículas coloidais, turbidez e remoção de compostos unicamente presentes na solução; além de proporcionar recuperação de alguns reagentes.<sup>10</sup> Problemas como o entupimento de membranas e perda de atividade dos adsorventes podem encarecer o processo,<sup>7</sup> além de que, na etapa de regeneração do adsorvente, pode ocorrer liberação do contaminante para o meio ambiente.<sup>12</sup>

Dentre os processos químicos, a incineração – apesar de cara - é a mais utilizada, podendo inclusive gerar compostos mais tóxicos que os originais. No tratamento eletroquímico, o consumo de outros reagentes é evitado, pois esse se baseia na aplicação de um potencial capaz de oxidar o composto de interesse. Porém, a eletro-oxidação direta de moléculas orgânicas geralmente necessita altos potenciais de redução e a reação de evolução do oxigênio, em meio aquoso, compete com a degradação.<sup>7</sup>

Já os processos avançados de oxidação (PAO's) constituem-se em métodos limpos capazes de mineralizar ou aumentar a biodegradabilidade diminuindo a toxicidade de muitos compostos presentes em águas, solo ou ar. Os PAO's têm a vantagem de ocorrerem à temperatura e pressão ambientes,<sup>12</sup> onde são formadas espécies oxidantes altamente reativas que conduzem à destruição do poluente.<sup>9</sup> O radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) é o principal agente oxidante identificado nesse tipo de processo e, devido ao alto potencial de redução padrão (2,8V) e baixa seletividade, é capaz de oxidar quase todos os compostos orgânicos. A alta reatividade do radical hidroxila em relação aos compostos contaminantes conduz à formação de outros radicais orgânicos que reagem com oxigênio dando início a uma série de reações de degradação.<sup>12</sup> Como os radicais  $\text{OH}\cdot$  e outros radicais inorgânicos podem ser produzidos por reações químicas, homogêneas ou heterogêneas, com irradiação ou sem irradiação,<sup>13</sup> os PAO's são classificados de acordo com a Tabela 1.

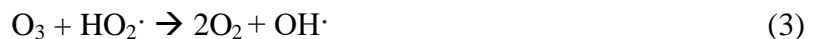
Tabela I. Classificação dos principais processos avançados de oxidação.

	<b>Com irradiação</b>	<b>Sem irradiação</b>
<b>Sistemas homogêneos</b>	Fotólise	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Processo Fenton)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Sonólise
		Raios gama
<b>Sistemas heterogêneos</b>	Semicondutor/O <sub>2</sub> /UV (Fotocatálise Heterogênea)	Processo Eletro-Fenton

Nos sistemas homogêneos é necessário que um oxidante forte esteja presente na mesma fase do poluente para que haja interação direta entre ambos. Na fotólise a degradação se dá exclusivamente pela ação da luz, em determinado comprimento de onda, que interage com as moléculas causando sua dissociação em fragmentos.<sup>12</sup> Nos sistemas em que se emprega H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dependendo de sua concentração, ocorre a formação dos radicais hidroxila pela quebra homolítica do mesmo em presença de radiação, conforme reação 1.<sup>7</sup>



A oxidação com ozônio ou ozonização, por outro lado, pode ser realizada tanto na presença quanto na ausência de radiação. Em pHs baixos, o ozônio ataca diretamente os grupos funcionais seletivamente por mecanismo eletrofílico, já que em pHs mais elevados ocorre a oxidação direta pela formação de OH·. Sem irradiação a formação de OH· se dá rapidamente na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com radiação, na presença de H<sub>2</sub>O (reações 2 e 3) ou pela decomposição do O<sub>3</sub> (reações 4 e 5).

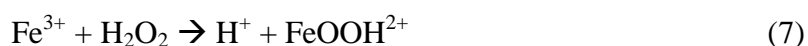


No geral, quando se utiliza a ozonização há dificuldade na mineralização dos poluentes e a velocidade é limitada pela transferência de massa, apesar de ser menos agressiva por não se utilizarem aditivos.

As reações Fenton clássicas se baseiam na utilização de íons Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concomitantemente, sem luz UV. A produção dos radicais hidroxila ocorre conforme a reação 6.



Como vantagem desse tipo de reação estão alta eficiência, possibilidade de operar a pressão e temperatura ambientes, fácil implementação e operação, baixo custo dos reagentes e o uso de energia para a ativação é desnecessário. No entanto, o consumo das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  (reação 6) ocorre em maior velocidade que sua regeneração (reações 7 e 8), diminuindo a eficiência do processo.



Alguns fatores limitam a aplicação deste processo, como a produção de precipitados coloidais de hidróxido férrico que precisam de tratamento posterior, a limitada faixa de pH de trabalho (2,5-3,0), a complexação de algumas espécies de ferro e o alto custo associado ao consumo excessivo de peróxido de hidrogênio, além da dificuldade de transporte, armazenamento e manipulação de grandes quantidades do mesmo.

Outro método de tratamento homogêneo é a sonólise, que tem sido menos explorado. A sonólise ocorre em meio aquoso no qual as ondas de ultrassom com alta frequência provocam a formação de bolhas de cavitação - pontos de alta temperatura e pressão pelas concentrações de energia - que, ao colapsarem, provocam a clivagem das moléculas de água em  $\text{OH}\cdot$  e  $\text{H}\cdot$ .<sup>9</sup> No entanto, visto que uma grande fração desses radicais se recombinam limitando sua eficiência, os estudos mais recentes são voltados para a aplicação da sonólise combinada com catalisadores heterogêneos a fim de maximizar sua atividade.<sup>8</sup> Alternativamente, há a possibilidade de clivar a molécula de água pela utilização de raios gama, mas o lixo radioativo gerado no processo pode ser mais tóxico que o próprio efluente em questão.<sup>7</sup>

Nos processos heterogêneos, há fases múltiplas no sistema e a reação é iniciada normalmente pela ativação de um catalisador com sítios ativos de superfície que adsorvem os reagentes. O processo Fenton, por exemplo, quando assistido eletricamente (nesse caso é denominado processos eletro-Fenton) se torna um sistema heterogêneo. O reagente de Fenton pode ser adicionado ao reator com eletrodo anódico ou pode ser utilizado somente  $\text{H}_2\text{O}_2$  enquanto o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  é fornecido pelo próprio ânodo de ferro. Igualmente ocorre a formação do lodo típico dos processos Fenton.<sup>6</sup>

Por fim, encontra-se a fotocatalise heterogênea onde são necessários um semicondutor, fonte de energia e agente oxidante para a produção dos radicais hidroxila.<sup>14</sup>

### 2.2.1 Fundamentos da Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea está diretamente relacionada às propriedades de um semicondutor utilizado como fotocatalisador. Um semicondutor é um material, normalmente um óxido metálico, que possui a banda de valência (BV) completamente ocupada por elétrons e a banda de condução (BC) vazia, ambas separadas pelo *GAP* com energia intrínseca a cada semicondutor. Ao incidir fótons sobre esse semicondutor com energia igual ou superior ao *GAP*, um elétron é promovido da BV para a BC gerando o par elétron-lacuna ( $e^-_{BC}$  e  $h^+_{BV}$ ). Na Figura 2 está representado um semicondutor genérico onde os processos de excitação e reações posteriores são indicados.

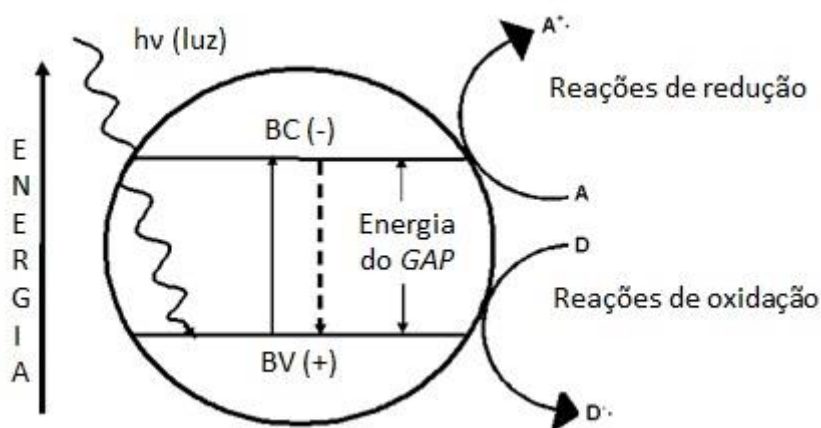


Figura 2. Esquema de um semicondutor genérico aplicado na fotocatalise heterogênea.

O par elétron-lacuna pode reagir entre si ou migrar para superfície e reagir com outras moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor. Caso ocorra recombinação, processo predominante, há liberação da energia absorvida na forma de calor e nenhum processo de degradação é iniciado. Não ocorrendo recombinação, os portadores de carga se movem para a superfície por difusão ou migração induzida por gradiente espaço-carga; onde elétron e lacuna são capazes de reduzir e oxidar os substratos adsorvidos na superfície.<sup>15</sup> A seguir serão descritas cada uma dessas etapas isoladamente junto com os fatores que influenciam a atividade catalítica, utilizando como semicondutor modelo o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

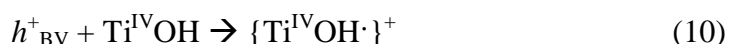
A fotocatalise heterogênea é um processo complexo onde tanto o *bulk* como os sítios de superfície do catalisador estão envolvidos. Normalmente a absorção dos fótons incidentes e geração do par elétron-lacuna ocorrem no *bulk* enquanto os sítios ativos de superfície

aproveitam esses portadores de carga para promover as reações catalíticas.<sup>16</sup> A primeira etapa consiste na absorção do fóton pelo semicondutor como descrito pela reação 9.



A intensidade de luz incidente tem, no entanto, uma relação não linear com a geração de pares elétron-lacuna devido à distribuição não homogênea da mesma dentro do reator e fatores que influenciam na dispersão da luz na solução, como a quantidade de catalisador.<sup>14</sup>

O fotocatalisador normalmente utilizado é um semicondutor, podendo também ser utilizados isolantes; mas nunca metais, pois estes dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados.<sup>17</sup> Porém, nem todos os semicondutores são capazes de acomodar uma lacuna na sua banda de valência sem se decompor, impedindo sua utilização como fotocatalisador.<sup>18</sup> Outras características como tamanho de partícula, cristalinidade<sup>16</sup> e presença de defeitos estruturais no *bulk*<sup>19</sup> podem afetar positivamente ou negativamente o tempo de vida do par elétron-lacuna.<sup>14</sup> No caso dos nanocatalisadores, por exemplo, existe um tamanho ideal de partícula que, para o TiO<sub>2</sub>, foi estudado como sendo aproximadamente 10 nm. A diminuição do tamanho de partícula acarreta uma diminuição na fração de pares que se recombinam, aumento na área superficial e aumento no número de sítios ativos disponíveis; porém, para partículas muito pequenas, a proximidade dos sítios ativos e pares elétron-lacuna faz com que a recombinação na superfície seja mais rápida que a transferência interfacial dos portadores de carga.<sup>18</sup> Todos esses fatores devem ser observados para que o tempo de vida do par elétron-lacuna, normalmente de picossegundos, seja aumentado e permita a migração dessas cargas para a superfície, processo que demora alguns nanossegundos.<sup>20</sup> O aprisionamento das cargas na superfície do catalisador está descrito pelas reações 10 a 12.<sup>20</sup>



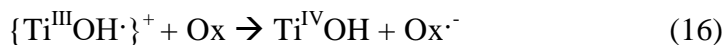
Caso um desses sítios onde foi aprisionada uma carga encontre a carga oposta, também pode ocorrer a recombinação do par elétron lacuna na própria superfície do semicondutor, como descrito pelas reações 13 e 14.<sup>20</sup>



A competição entre a recombinação das cargas aprisionadas, que leva poucos microssegundos, e a transferência interfacial de carga também são determinantes para a eficiência do catalisador. As reações de transferência interfacial necessitam de milissegundos



para ocorrer e estão descritas nas reações 15 e 16; considerando Red e Ox espécies adsorvidas redutoras e oxidantes respectivamente.<sup>20</sup>



Na Figura 3 estão representados os processos de recombinação, na superfície (A) e interior do óxido (B), bem como a migração dos elétrons (C) e lacunas (D) até a superfície onde serão realizadas reações de oxidação e redução, respectivamente.

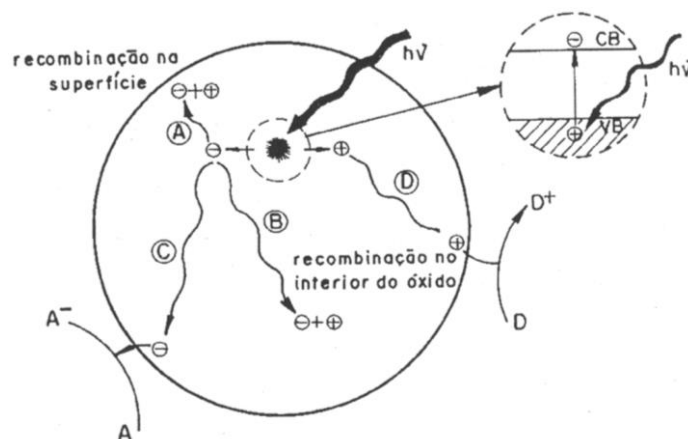


Figura 3. Esquema da partícula de um semicondutor.<sup>17</sup>

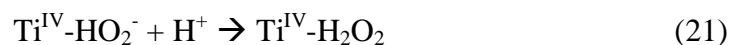
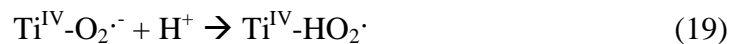
É importante ressaltar que a transferência eletrônica só é capaz de competir com a recombinação se o acceptor ou o doador de elétrons já estiver adsorvido antes mesmo da excitação, para todos os tipos de mecanismos que serão descritos a seguir. Para que um semicondutor possua boa capacidade adsorptiva, é necessário que este apresente grande área superficial e porosidade compatível com o tamanho dos adsorbatos, quantidade adequada evitando formação de aglomerados, estrutura cristalina (determinada pelo método de síntese, temperatura e tempo de calcinação)<sup>14</sup> e grupos hidroxila na superfície. Um exemplo disso seria a baixa eficiência do  $\text{TiO}_2$  na forma rutilo em relação à anatase devido à baixa capacidade de adsorção de oxigênio molecular na estrutura rutilo.<sup>21</sup> Para facilitar o processo de adsorção, podem ser utilizados adsorbatos não competitivos<sup>20</sup> e pH adequado. O efeito do pH se dá sobre o tamanho de partícula, a carga superficial e a posição das bandas. A adsorptividade é influenciada diretamente pela carga superficial do catalisador e, com isso, a mudança no pH pode alterar a atividade em menos de uma ordem de magnitude. Cada semicondutor tem um ponto isoelétrico (ou de carga zero) característico; a carga superficial será positiva caso o pH do meio seja menor que este e, para valores de pH superiores, ocorre

desprotonação e a carga superficial será negativa. Por exemplo, o ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub> ocorre no pH de 6,25; logo, a interação com espécies catiônicas será favorável a pH maior que 6,25 enquanto com moléculas aniônicas, a pH menor.<sup>20</sup> Considerando-se esses fatores presume-se que a adsorção ocorre por forças químicas ou eletrostáticas e, de acordo com estudos, segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood.<sup>15</sup>

No caso de ambas as espécies chegarem até a superfície e haver espécies doadoras ou aceptoras previamente adsorvidas, a degradação pode ocorrer por diferentes mecanismos classificados por Ziolli como: i) direto envolvendo somente a lacuna fotogerada; ii) indireto pela produção do radical hidroxila ou iii) envolvendo ambas as espécies anteriores ou *via* espécies radicalares de oxigênio molecular.<sup>17</sup> O mecanismo de oxidação direta entre a lacuna fotogerada antes da captura pela superfície e o composto orgânico é o menos aceito pela comunidade científica apesar de muitos compostos orgânicos possuírem potencial de oxidação superior ao da banda de valência. Devido a muitos intermediários isolados da mineralização de compostos orgânicos em suspensão de TiO<sub>2</sub> serem hidroxilados, o mecanismo de degradação indireta *via* radical hidroxila é o mais aceito, sendo o radical OH· considerado o principal oxidante.<sup>20</sup> O radical hidroxila pode ser formado a partir da reação da lacuna fotogerada com água adsorvida, conforme a reação 17.<sup>21</sup>

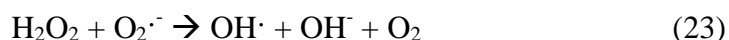
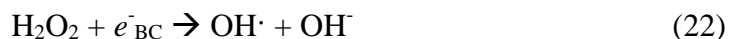


No entanto, o radical hidroxila também é produto da dissociação do peróxido de hidrogênio (reação 1) gerado pela reação do elétron fotogerado com oxigênio adsorvido nos sítios Ti<sup>III</sup> com íons superóxidos como intermediários, conforme reações 18 a 22.<sup>17</sup> Estudos mostram que, na ausência de oxigênio, a atividade catalítica é suprimida devido a transferência eletrônica novamente para a banda de condução.<sup>15</sup>

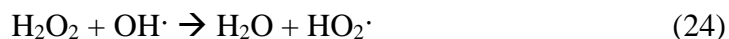


A produção de peróxido de hidrogênio ocorre inclusive em sistemas desoxigenados pela combinação de dois radicais hidroxila adsorvidos na superfície do catalisador. A eficiência da reação inversa – clivagem homolítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – dependerá da natureza do catalisador.<sup>22</sup> O peróxido de hidrogênio também é reduzido na presença de elétrons da banda

de condução ou de íons radicais superóxidos formando radical hidroxila, conforme as reações 22 e 23.<sup>17</sup>



Por fim, o peróxido de hidrogênio pode reagir desfavoravelmente com a lacuna fotogerada, competindo com a oxidação da água ou diretamente do composto orgânico.<sup>17</sup> Adicionalmente, o peróxido de hidrogênio pode consumir radicais hidroxila pela reação 24.



Portanto, a presença de peróxido de hidrogênio só é favorável se este for fonte de radical hidroxila. O radical hidroxila poderá reagir com o composto orgânico tanto adsorvido na superfície quanto no interior da solução.<sup>17</sup> A ligação hidroxila de superfície que reagiu com a lacuna fotogerada e formou radicais hidroxila ainda pode difundir várias centenas de Angstroms da superfície para a solução e iniciar uma hidroxilação secundária; mas, devido a sua alta reatividade, estes não são capazes de difundir muito longe da superfície antes de reagir.<sup>15</sup>

No caso do mecanismo envolvendo as duas espécies – lacuna fotogerada e radical hidroxila – têm-se produtos originários de diferentes regioselectividades. Por fim, o mecanismo *via* espécies reativas de oxigênio molecular sugerem a formação das mesmas a partir do oxigênio molecular adsorvido na superfície, particularmente para sistemas gás-sólido. Nesse mecanismo, as vacâncias de oxigênio – sítios de  $\text{Ti}^{\text{III}}$  – são os sítios catalíticos e a produção de íons e estados excitados de oxigênio é a etapa primária induzida pela excitação do  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{O}_2$  pode atuar tanto capturando elétrons para produzir  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{O}_2^{\cdot 2-}$  como capturando lacunas para retornar ao  $\text{O}_2$  neutro.<sup>17</sup> As espécies aniônicas de oxigênio são capazes de reagir com substâncias neutras e radicais adsorvidos ou íons radicais ou ainda gerar peróxido de hidrogênio.<sup>15</sup>

Apesar de haver diversas possíveis espécies oxidantes primárias na oxidação de compostos orgânicos, o processo de oxidação até os produtos de mineralização dependerá da natureza do substrato e das condições de reação.<sup>17</sup> A fotocatalise heterogênea possui algumas desvantagens que limitam sua aplicação industrialmente; são elas a baixa eficiência quântica devido a ineficiente absorção de luz visível, o projeto de fotorreatores pouco eficientes, a recuperação e reuso dos fotocatalisadores, a possibilidade de geração de intermediários tóxicos e a desativação do fotocatalisador.<sup>14</sup> Braham e Harris definem um bom fotorreator como um dispositivo que maximiza o contato entre fótons, fotocatalisadores e reagentes ao

mesmo tempo que recolhe os produtos de degradação. Após revisar os principais tipos de reatores solares existentes, concluem que alguns fotorreatores como os parabólicos compostos são adequados quando aplicados em escala laboratorial enquanto o de placas inclinadas é economicamente viável e pode ser aplicado a volumes de efluentes pequenos (menores que 100 L ao dia).<sup>23</sup> O projeto de fotorreatores que maximizem a absorção de luz pelo fotocatalisador resultando em maior eficiência quântica ainda é uma área em ascensão.

Diversos semicondutores têm sido explorados para a fotocatalise heterogênea entre óxidos, selenetos e sulfetos, tais como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdSe}$ .<sup>18</sup> Dentre esses materiais, o  $\text{TiO}_2$  é, sem dúvida, o mais utilizado devido a diversas propriedades: resistência a decomposição química e fotocorrosão em ampla faixa de pH, baixa toxicidade, baixo custo, alta atividade, possibilidade de imobilização em sólidos e insolubilidade em água. Além de ser aplicado no tratamento de efluentes, o  $\text{TiO}_2$  tem se mostrado eficiente na eliminação de bactérias e vírus, inativação de células cancerígenas, controle de odores, fotodecomposição da água produzindo gás hidrogênio, fixação de nitrogênio, limpeza de derramamento de óleo,<sup>20</sup> tintas para revestimentos antibactericidas e autolimpantes, vidros e espelhos antiembassantes, vidros autolimpantes<sup>21</sup>, catalisador em reações de isomerização, substituição, condensação e polimerização,<sup>15</sup> e, mais recentemente, com diversos usos na área biomédica.<sup>24</sup> Nesse sentido, inúmeros grupos de pesquisas têm voltado sua atenção para o estudo de métodos sintéticos que acentuem as propriedades desejadas do  $\text{TiO}_2$ .<sup>19,25-30</sup>

O  $\text{TiO}_2$  puro possui comprimento de onda de absorção entre 380-390nm que corresponde a radiação na região do ultravioleta, ou seja, a uma pequena fração de 3-5% da energia solar disponível. A intensidade da radiação ultravioleta em um determinado local varia de acordo com a posição geográfica, estação, período do dia e clima; sendo esta mais intensa entre os trópicos.<sup>31</sup> No Brasil, a irradiação solar é relativamente uniforme e o tempo de insolação chega a ser superior a 8 horas diárias; sendo um local apropriado para a implementação de tecnologias que a utilizem sem a necessidade de investimento em fonte de energia.<sup>13</sup> Nesse sentido, a busca por novos materiais que desloquem o comprimento de onda de absorção para a região do visível têm se mostrado essencial para viabilizar o uso da fotocatalise com maior eficiência na degradação dos efluentes.

Diversas são as possibilidades de modificações de estrutura e superfície capazes de diminuir a energia do *GAP* e minimizar a taxa de recombinação do par elétron-lacuna, seja pela presença de dopantes ou combinação de semicondutores.<sup>32</sup> A inserção de outros átomos à

estrutura do catalisador ou complexos metálicos vem se mostrando eficientes na redução da recombinação, principalmente pela possibilidade desses novos componentes captarem o elétron da banda de condução, e no deslocamento da absorção para a região do visível pela inserção de níveis energéticos com energia intermediária entre as bandas de valência e condução. Entre os principais dopantes utilizados se encontram os metais nobres<sup>33</sup> e de transição<sup>34</sup>, não metais<sup>35</sup> e complexos metálicos.<sup>36,37</sup> A combinação de semicondutores também é uma alternativa interessante uma vez que, além de haver duas possibilidades de absorção do fóton, o par elétron-lacuna fica separado espacialmente de acordo com as energias das bandas de cada um. Além disso, os nanomateriais possuem grande área superficial e grande energia de superfície, forte absorção e excelente transferência eletrônica,<sup>38</sup> se apresentando como ótimos fotocatalisadores. A combinação de materiais aliada à nanotecnologia deram origem a uma nova classe de materiais denominada *core-shell*.

### 2.3 CORE-SHELL

A partir de meados de 1990 surge uma nova classe de materiais denominada *core-shell*. Estes são constituídos por multicamadas de partículas, como representado na Figura 4, e apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos materiais que o constituem.

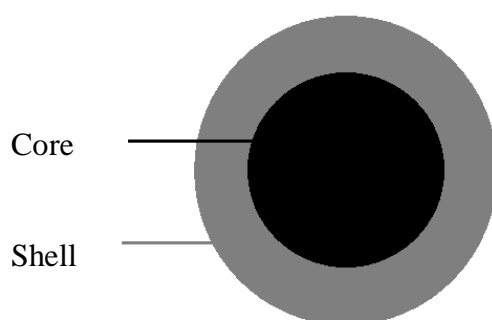


Figura 4. Esquema de uma partícula *core-shell*.

Uma partícula *core-shell* é constituída por um núcleo de um determinado material e então revestida com uma camada de outro material ou do mesmo material do núcleo com estrutura diferente.<sup>39</sup> Utiliza-se a representação A@B, onde A é o material do núcleo (*core*) e B o material do revestimento (*shell*). Visto que as propriedades físicas e químicas são altamente dependentes da forma, diversos grupos de pesquisa têm investido na síntese de partículas *core-shell* com formas diversificadas como: esférica, cubo, prisma, hexaedro, octaedro, disco, fio, bastão, tubo, entre outras.<sup>40</sup> Porém, além da forma, as partículas *core-*

*shell* possuem classes de acordo com a estrutura dos constituintes. As diferentes classes de *core-shell* estão demonstradas na Figura 5.

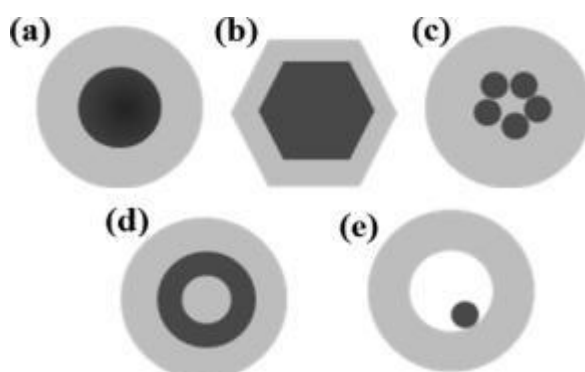


Figura 5. Diferentes partículas *core-shell*. Partícula *core-shell* esférica (a), hexagonal (b), *multicore* (c), nanomatrioska (d) e tipo chocalho (e).

Na figura 5a está representada a partícula concêntrica de forma esférica com uma partícula constituindo o *core* e o *shell* em camada contínua. É possível também haver o revestimento com um conjunto de esferas menores em torno do núcleo. Essa partícula concêntrica também pode apresentar *core* em diferentes formas como, por exemplo, hexagonal (Figura 5b). No caso de haver mais de uma partícula de *core* no interior do *shell*, este é denominado *multicore* (Figura 5c). Há ainda as estruturas *multishell*, também conhecidas como nanomatrioska ou multicamadas, formada por revestimentos concêntricos em torno de um *core* (Figura 5d). Na Figura 5e está representada uma partícula *core-shell* do tipo chocalho, onde o *core* fica móvel dentro da casca oca do *shell*.<sup>40</sup>

As partículas *core-shell* também podem ser classificadas de acordo com os materiais que constituem o *core* e o *shell*: inorgânico@inorgânico, orgânico@orgânico, inorgânico@orgânico e orgânico@inorgânico. Os principais materiais inorgânicos utilizados são metais, sílica e outros óxidos metálicos, semicondutores e compostos inorgânicos; e no caso dos orgânicos, polímeros, corantes, surfactantes e compostos orgânicos densos.<sup>40</sup> Na Tabela II, são citados os tipos de *core-shell* e as principais aplicações para cada tipo.

Tabela II. Classificação das partículas *core-shell* de acordo com os materiais que as constituem e suas principais aplicações

<b>Tipo</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Inorgânico/inorgânico</b>	Armazenamento de informações, dispositivos optoeletrônicos, <sup>41</sup> catálise, formação de <i>quantum dots</i> , bioimagem ótica, marcação biológica e construção de colunas para HPLC. <sup>39,40,42</sup>
<b>Inorgânico/orgânico</b>	Catálise e aplicações biológicas. <sup>40</sup>
<b>Orgânico/inorgânico</b>	Tintas, fluidos magnéticos, catálise, dispositivos de microeletrônica e biotecnologia e aplicações biomédicas. <sup>40</sup>
<b>Orgânico/orgânico</b>	<i>Drug delivery</i> , biossensibilizadores, separação química, biomateriais e catálise. <sup>40,43</sup>

A síntese desses materiais pode ocorrer em uma, duas ou mais etapas; por diferentes métodos de acordo com a morfologia e a composição de cada um.<sup>39</sup> No caso da síntese em duas etapas, o *core* é preparado separadamente, purificado, seco e tem a superfície modificada para receber o *shell* em uma segunda etapa. Por outro lado, há a síntese em etapa única onde o *core* é sintetizado na presença de um inibidor de crescimento e/ou modificador de superfície; então, completada a síntese do *core*, adiciona-se os reagentes necessários para formação do *shell*. Este segundo método, apesar de economizar etapas de purificação, possibilita a permanência de impurezas entre as camadas. No geral, para todos os métodos de síntese, é necessário haver controle das condições experimentais a fim de gerar materiais com composição e estruturas conhecidas.<sup>40</sup> Nesse sentido, a engenharia estrutural das partículas *core-shell* envolve quatro fatores: a arquitetura, a composição e estrutura do *core*, a espessura (tamanho e uniformidade) e porosidade do *shell* e a interface *core-shell*.<sup>44</sup>

Os materiais ocos ou tipo chocalho tem atraído atenção pela possibilidade de aplicação principalmente na liberação controlada de medicamentos,<sup>45</sup> catálise e cromatografia.<sup>46</sup> Primeiramente ocorre a síntese do *core* com duas camadas ou mais de revestimento e, por fim, o *core* ou uma camada de *shell* interna é removida por tratamento térmico ou por dissolução. Normalmente o material de sacrifício é um polímero ou sílica.<sup>46</sup> Um exemplo desse tipo de material está na Figura 6, em que inicialmente foi preparado um *core-shell* de SiO<sub>2</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> e, então, o *core* foi removido com solução de NaOH. Foram impregnadas nanopartículas de platina como coletor de elétrons na camada interna oca e IrO<sub>2</sub> na camada

externa para coletar as lacunas foto geradas, com o objetivo de impedir a recombinação do par elétron-lacuna e aumentar a eficiência em reações fotocatalíticas.<sup>47</sup>

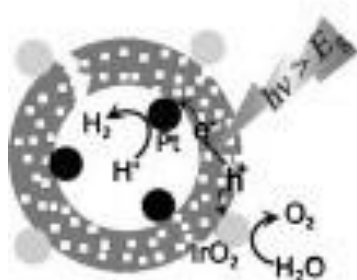


Figura 6. Princípio do catalisador oco de  $Ta_3N_5$  com eficientes coletores de carga.<sup>47</sup>

Das características estruturais das nanopartículas, o tamanho e distribuição de tamanho de partícula são as que mais afetam as propriedades dos nanomateriais. O aumento do tamanho de partícula gera diminuição na área superficial e número de sítios ativos além da diminuição da energia do GAP. Portanto, anseia-se por uma menor distribuição de tamanho e menor tendência a aglomerar. Para muitos materiais, especula-se que o *shell* tem a função de proteger nanopartículas ativas e/ou atuar como estabilizante para que as mesmas não aglomerem. Nesse sentido, muitos estudos têm por objetivo induzir porosidade ao *shell* a fim de que os reagentes tenham acesso aos materiais encapsulados. As principais técnicas utilizadas para induzir porosidade são deposição camada por camada e sínteses com sacrifício de template.<sup>44</sup> Esses fatores podem ser controlados através do meio reacional, dos parâmetros físicos da reação – temperatura, concentração de reagentes e pH –, da natureza dos reagentes e da aplicação de forças externas (no caso de síntese sonoquímica ou por eletrodeposição).<sup>40</sup>

Devido às inúmeras possibilidades de variações na síntese, diversos materiais têm sido projetados nos últimos anos com diversificadas estruturas, composições e formas. Os materiais do tipo inorgânico/inorgânico são, sem dúvida, os mais importantes devido às diversas possibilidades de aplicação. Estudos incluem produção do tipo semicondutor/semicondutor<sup>48-50</sup>, semicondutor/óxido inorgânico<sup>51</sup>, material inorgânico/sílica<sup>39,42</sup>, *shell* inorgânico oco<sup>46,52</sup>, multicamadas inorgânicas<sup>53,54</sup>, metal/óxido inorgânico<sup>55-59</sup>, metal/metal<sup>60</sup>. Por seu baixo custo, diversas possibilidades de síntese e aplicação, as partículas de sílica e titânia têm sido amplamente estudadas.



### 2.3.1 Partículas *core-shell* de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>

Com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, muitos grupos de pesquisa têm investido na produção de materiais combinados com sílica.<sup>37,61-65</sup> A sílica pode ser utilizada como *core*, *shell* ou fase dispersa a fim de controlar a atividade catalítica e o índice de refração do material.<sup>66</sup> Adicionalmente, a sílica aumenta a área superficial e confere biocompatibilidade<sup>45</sup> e estabilidade térmica à fase anatase do TiO<sub>2</sub>, melhorando a adsorção e atividade.<sup>67</sup> Alguns autores defendem o aumento de vida do par elétron-lacuna devido a presença da BC da sílica com menor energia que a BC da titânia, permitindo transferência eletrônica entre elas.<sup>68</sup>

No caso de um material TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub><sup>66-75</sup>, onde a titânia está revestida pela sílica, os sítios ativos do TiO<sub>2</sub> ficam blindados pela presença do *shell*. O *shell* terá papel fundamental na transferência de massa entre reagentes e sítios ativos.<sup>71</sup> Ocorre também o deslocamento do comprimento de onda de absorção para o azul na presença de SiO<sub>2</sub> por dois fatores: redução do tamanho de partícula e formação de ligações Si-O-Ti levando a modificação na estrutura eletrônica.<sup>67</sup> O TiO<sub>2</sub> como *core* por si só também apresenta menor atividade devido a formação de agregados de nanopartículas<sup>76</sup> e à baixa área superficial causada pela transformação de fase e crescimento de cristalito.<sup>77</sup> A fim de melhorar a atividade desses materiais, estudos têm se voltado para a produção de partículas ocas onde as camadas de sílica podem ser removidas por ataque ácido ou lavagem alcalina.<sup>39</sup> Outra alternativa é a indução de mesoporos por onde permeiem os contaminantes até alcançarem o *core*. Normalmente, um surfactante é utilizado a fim de induzir a formação dos poros e, então, removido por tratamento térmico ou extração.<sup>41,51</sup> Um estudo interessante nesse sentido foi realizado por Wang e colaboradores que demonstraram mobilidade das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em *shell* poroso oco de sílica modificada, permitindo a entrada das moléculas de rodamina B (RhB) e sua decomposição (Figura7).

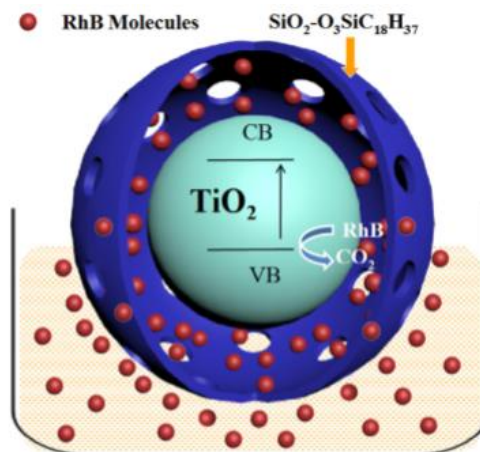


Figura 7. Mecanismo da fotodegradação de RhB por uma nanopartículas *core-shell*  $\text{TiO}_2@vazio@\text{SiO}_2\text{-O}_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$ .

Por outro lado, são encontrados os materiais de  $\text{SiO}_2@TiO_2$ <sup>35,77-80</sup>, onde a sílica atua como suporte das nanopartículas de titânia. Estes normalmente apresentam maior área superficial, capacidade adsorptiva e atividade que os de  $\text{TiO}_2@SiO_2$ .<sup>35</sup> O suporte auxilia mantendo a área superficial alta do  $\text{TiO}_2$  mesmo à altas temperaturas ao prevenir a transformação da fase anatase em rutilo e o crescimento dos cristalitos.<sup>80</sup> As partículas de sílica podem ser produzidas por diferentes métodos: *sol-gel*, hidrólise na fase vapor, deposição química de vapor, pirólise com spray de chama,<sup>66</sup> solução de miscela inversa,<sup>80</sup> método de Stöber,<sup>81</sup> entre outros. Entre esses métodos, o de Stöber é o mais utilizado, pois produz partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  não porosa através de uma reação simples envolvendo água, álcool, tetraalquil silicato e amônia.<sup>39</sup> Este pode ser modificado pelo uso de surfactantes, para indução de poros e aumento da área superficial.<sup>35</sup> Antes de seguir para a segunda etapa da síntese, é necessário se certificar de que o *core* tem sítios hidrofílicos capazes de reagir quimicamente com o *shell*. O revestimento do  $\text{TiO}_2$  pode ser realizado pela hidrólise do precursor sobre o *core* de  $\text{SiO}_2$ , sendo necessário o controle da velocidade de reação para evitar formação de aglomerados.<sup>75</sup> Devido a diferença de índices de reflexão entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , estes são materiais onde ocorre dispersão de luz. A absorção de luz é aumentada por dois mecanismos: confinamento ótico – luz retroespalhada - e aumento do comprimento do percurso de absorção – luz dispersa -, conforme demonstrado na Figura 8.<sup>78</sup>

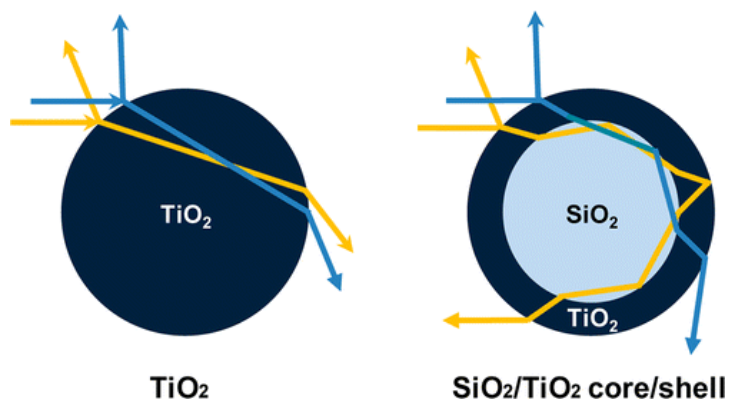


Figura 8. Esquema da reflexão da luz em uma nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e em um *core-shell*  $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ .<sup>78</sup>

Outras propriedades dos materiais também podem ser modificadas a fim de conferir propriedades desejadas para as diversas aplicações já citadas. A modificação da superfície, por exemplo, confere propriedades interessantes no sentido de criar sítios de adsorção ou de dar capacidade de se ligarem a biomoléculas.<sup>66</sup> Como visto anteriormente, a presença de dopantes é uma ferramenta importante para evitar a recombinação do par elétron-lacuna. Na fotocatalise heterogênea, o tamanho das nanopartículas, porosidade, estrutura cristalina, morfologia de superfície, razão *core/shell*, espessura do *shell*, entre outros fatores; são importantes para produzir materiais com alta eficiência catalítica. Para tanto, o conhecimento dos métodos de preparação e caracterização são essenciais para a correlação da estrutura obtida com a atividade do fotocatalisador.<sup>40</sup>

### **3 OBJETIVOS**

Tendo em vista o cenário ambiental comprometido pela contaminação dos recursos hídricos e sendo a fotocatalise heterogênea uma alternativa viável para a degradação dos contaminantes; é de grande importância o desenvolvimento de novos catalisadores que melhorem a eficiência de materiais já conhecidos e o estabelecimento de uma correlação estrutura/atividade.

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Investigar as potencialidades e limitações de materiais sintetizados a partir de núcleos de sílica recobertos com dióxido de titânio para aplicações em química ambiental.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar a influência dos surfactantes brometo de tetrabutilamônio (TBAB) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na formação de núcleos de sílica;
- Estudar o teor ótimo de isopropóxido de titânio para recobrir os núcleos de  $\text{SiO}_2$ ;
- Correlacionar a rota de preparação com a estrutura e atividade fotocatalítica na degradação de azul de metileno;
- Avaliar o efeito de adição de metais como dopantes (platina e cobre) na atividade fotocatalítica.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Todas as sínteses descritas a seguir foram realizadas utilizando os seguintes materiais:

- Ácido clorídrico p.a. Nuclear
- Ácido cloroplatínico (IV) hexa-hidratado 99,9% (38 a 40% de Pt) Acrós Organics
- Aeróxido de TiO<sub>2</sub> P25 Evonik Industries
- Álcool etílico absoluto 99,5% Nuclear
- Álcool iso-propílico p.a. Quimex
- Azul de metileno p.a. Synth
- Brometo de cetiltrimetilamônio 98% Vetec
- Brometo de tetrabutylamônio 99% Vetec
- Hidróxido de amônio 28-30% Vetec
- Isopropóxido de titânio (IV) 97% Aldrich
- Nitrato de cobre II tri-hidratado p.a. Dinâmica
- Tetraetóxissilano 98% Aldrich

### 4.2 SÍNTESE DOS NÚCLEOS DE SÍLICA

Inicialmente, as partículas de sílica que constituiriam o *core* foram sintetizadas pelo método *sol-gel*, onde se variou a quantidade do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Como essa síntese não foi eficiente na formação de nanopartículas homogeneamente esféricas, o método de Stöber modificado foi adotado para a síntese das partículas que receberiam o revestimento.

#### 4.2.1 Síntese do *core* de sílica pelo método *sol-gel*

Os núcleos de sílica foram sintetizados pelo método *sol-gel* via catálise ácida a 100°C por 24h. Todas as sínteses foram realizadas em balões de 100mL onde quantidades variáveis de CTAB foram solubilizadas em 29mL de água purificada e 1,2 mL de HCl p.a. Então, 2mmol de TEOS (0,45mL) foram adicionados e a reação foi conduzida com agitação vigorosa a 100°C por 24h. Terminado esse período, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e mantida sob agitação por mais 72h. O conteúdo foi centrifugado por 4min a 2500rpm e lavado duas vezes com água purificada e centrifugado. Os materiais foram secos em estufa a 120°C por 1h e calcinados a 500°C por 4h. Foram utilizados 1, 2, 3, 4 e 5mmolL<sup>-1</sup> de surfactante

CTAB com intuito de avaliar o efeito do mesmo sobre a formação das partículas. Também foi realizada a síntese com  $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$  de CTAB, mas esta não produziu sólido. Os materiais obtidos a partir da síntese *sol-gel* foram denominados SG1, SG2, SG3, SG4 e SG5 de acordo com a concentração, em  $\text{mmolL}^{-1}$ , de CTAB utilizada na síntese.

#### **4.2.2 Síntese do *core* de sílica via método de Stöber modificado**

Os núcleos de sílica foram sintetizados *via* método de Stöber modificado utilizando três rotas: o método clássico<sup>81</sup> e os métodos modificados com os surfactantes CTAB e brometo de tetrabutilamônio (TBAB). Em um experimento típico, 200mL de etanol absoluto e 36mL de água purificada foram aquecidos em um balão de 500mL acoplado a um condensador de refluxo a  $55^{\circ}\text{C}$  com agitação intensa. Havendo estabilizado a temperatura, 56mmol de tetraetilortossilicato (TEOS)-12,5mL- e 10mL de hidróxido de amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram adicionados a fim de promover a formação das esferas de sílica. A razão entre os reagentes foi estabelecida de acordo com estudos provenientes da literatura.<sup>82</sup> Decorridas duas horas e meia de reação, o solvente foi evaporado em rota-evaporador marca Fisatom 1205 e o sólido lavado com água 3 vezes e centrifugado a 3500rpm por 20min. O material foi seco em estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  por 1,5h e calcinado a  $500^{\circ}\text{C}$  por 4h. Os materiais com direcionadores, CTAB e TBAB, foram sintetizados de forma análoga, sendo o surfactante incluído juntamente com os solventes, na etapa anterior ao aquecimento. A concentração de surfactante foi fixada em  $0,5\text{mmol/L}$ , correspondendo a 0,0472g de CTAB e 0,0417g de TBAB para as respectivas sínteses. Sínteses utilizando catálise ácida também foram testadas, mas não se obteve sólido após 24h de reação. Os materiais foram rotulados com as letras S, C e T para as sínteses de Stöber, modificada com CTAB e modificada com TBAB, respectivamente.

#### **4.3 REVESTIMENTO DOS NÚCLEOS DE SÍLICA COM TITÂNIA**

A seguir estão descritos alguns testes de revestimento dos núcleos de sílica sintetizados pelo método de Stöber. Esses testes foram realizados para determinar a metodologia de revestimento das partículas de maneira que o  $\text{TiO}_2$  recobrisse os núcleos de  $\text{SiO}_2$  sem formar aglomerados.

### 4.3.1 Testes de Revestimento dos Núcleos de Sílica

Foram testadas quatro rotas para o revestimento das partículas de SiO<sub>2</sub> com TiO<sub>2</sub>, as quais estão descritas a seguir.

#### 4.3.1.1 Rota 1

Na primeira rota sintética, testou-se um revestimento *one pot* partindo da solução reacional de SiO<sub>2</sub> - obtida pelos métodos modificados de Stöber descritos acima antes da purificação da mesma. 25mL da mistura reacional – contendo 0,5mmolL<sup>-1</sup> de CTAB ou TBAB, NH<sub>3</sub>, etanol, água e as partículas de SiO<sub>2</sub> formadas na etapa anterior - foram neutralizadas com, aproximadamente, 1,5mL de HCl p. a. Em seguida, foram adicionados 4,8mmol de isopropóxido de titânio IV (TiIP) – 1,42mL – e agitado por 2h a 25°C a fim de propiciar a aproximação do precursor de titânio dos grupos silanóis. Então, 1mL de HCl p.a. foi adicionado e a reação foi agitada por mais 18h. O sólido obtido foi centrifugado a 3500rpm por 20min, lavado com água, seco em estufa a 120°C por 1h e calcinado a 500°C por 4h.

#### 4.3.1.2 Rota 2

Nas rotas 2 e 3 as partículas de sílica foram isoladas e lavadas antes da etapa de revestimento adaptada do estudo de Cirne e colaboradores.<sup>83</sup> No segundo teste de revestimento, as partículas de sílica já estavam isoladas, lavadas e secas. Aproximadamente 200mg de sílica foram misturadas a 20mL de isopropanol e 3,8mmol de TiIP (1,14mL). Essa mistura ficou em agitação por 2h a 25°C e, logo, foi adicionado 1mL de HCl p.a. e agitado por mais 18h. O sólido obtido foi centrifugado a 3500rpm por 20min, lavado com água, seco em estufa a 120°C por 1h e calcinado a 500°C por 4h.

#### 4.3.1.3 Rota 3

Essa rota de revestimento foi análoga a rota 2, porém as partículas de SiO<sub>2</sub> foram secas e calcinadas a 500°C por 4h antes da síntese do *shell* de TiO<sub>2</sub> propriamente dita.

#### 4.3.1.4 Rota 4

A quarta rota sintética para o revestimento das partículas de sílica foi inspirada em um trabalho de Ullah e colaboradores.<sup>79</sup> Para tanto, utilizou-se um balão de 100mL com 0,1g de SiO<sub>2</sub> dispersas em volumes variáveis de isopropanol, submetidos ao ultrassom por 30min. Então, 0,47mmol de TiIP (0,14mL) foi adicionado, o balão foi fechado e manteve-se a agitação por 2,5 ou 19h. Após, foi gotejada uma mistura de 9mL de água/isopropanol (1:3) durante 5 a 10min e deixou-se sob agitação por 1h a 25°C. O produto foi centrifugado a 3500rpm por 20min, lavado uma vez com isopropanol e duas vezes com água, seco em estufa a 120°C por 1h e calcinado a 500°C por 4h. Na Tabela III estão descritos os volumes de solvente e tempo de contato entre sílica e TiIP antes da hidrólise do mesmo.

Tabela III. Volumes de solvente e tempos de contato pela rota 4 dos testes de revestimento.

	Volume de isopropanol (mL)	Tempo de contato (h)
<b>Rota 4A</b>	30	19
<b>Rota 4B</b>	20	19
<b>Rota 4C</b>	20	2,5

#### 4.3.2 Síntese do *shell* de TiO<sub>2</sub> sobre o *core* de SiO<sub>2</sub>

Após a definição da rota 4B para o revestimento dos núcleos de sílica, foi realizado um estudo para a obtenção da espessura ótima do *shell* através da adição de diferentes quantidades do precursor de TiO<sub>2</sub>. Em um experimento típico, 0,5g de SiO<sub>2</sub> e 100mL de isopropanol foram submetidos por 30min ao ultrassom em um balão de 250mL para que as partículas de sílica ficassem totalmente dispersas. Em seguida, quantidades variáveis de isopropóxido de titânio foram adicionadas como descritas na Tabela IV.

Tabela IV. Resumo das variáveis na síntese das nanopartículas SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (X=S, C ou T de acordo com o método da síntese da sílica).

Material	Massa de SiO <sub>2</sub> adicionada (g)	Volume de TiIP adicionado (mL)	% de TiO <sub>2</sub> esperada no material final
<b>X9</b>	0,5	0,19	9,2
<b>X15</b>	0,5	0,34	15,4
<b>X23</b>	0,5	0,58	23,7



O tempo de contato necessário para haver interação entre os grupos silanóis dos núcleos de sílica e o precursor de titânio foi fixado em 19h. Em seguida foi gotejada uma solução de água e isopropanol (7,5mL de água e 15mL de isopropanol) por 10 a 20min. A reação de hidrólise foi conduzida a 25°C com agitação por 1h. O produto foi centrifugado a 3500rpm por 20min, lavada uma vez com isopropanol e duas vezes com água, seco em estufa a 120°C por 1h e calcinado a 500°C por 4h com intuito de induzir a formação da fase anatase. Também foram sintetizados materiais de TiO<sub>2</sub> na ausência de sílica a fim de comparar o ambiente químico com os materiais revestidos. Os materiais foram rotulados com as letras S, C e T - de acordo com a síntese do núcleo como explicado anteriormente – e com os números 9, 15 e 23 de acordo com a quantidade esperada de TiO<sub>2</sub> no material final. Os materiais somente de sílica, utilizados como comparação, foram denominados S0, C0 e T0; e o material sintetizado na ausência de sílica foi chamado simplesmente de TiO<sub>2</sub>.

#### **4.4 DOPAGEM DOS MATERIAIS**

O material S9 (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> com 9% de TiO<sub>2</sub> obtido pelo método de Stöber) foi dopado com cobre e platina a fim de estudar o efeito desses metais na inibição da recombinação do par elétron-lacuna. Como comparação, o material de SiO<sub>2</sub> obtido pelo mesmo método também foi dopado. Os procedimentos utilizados na dopagem estão descritos a seguir.

##### **4.4.1 Dopagem dos Materiais com Platina**

Os materiais S9 e S0 receberam platina por deposição fotocatalítica, como descrito na literatura.<sup>84</sup> Em um frasco foram suspensos 0,2g de S9 ou S0 em 2mL de água purificada e adicionou-se 0,42mL de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (21,2mgL<sup>-1</sup>) a fim de dopar o material com 0,1% em massa de platina. A solução foi agitada por 30min sob lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão de 125W da marca Osram. Em seguida, foi centrifugada a solução a 3500rpm por 20min, lavada uma vez com água e seca em estufa a 120°C por 1h.

##### **4.4.2 Dopagem dos Materiais com Cobre**

A dopagem dos materiais S9 e S0 com cobre ocorreu por impregnação úmida seguida de redução, de acordo com o descrito na literatura.<sup>85</sup> Em um frasco reacional foram adicionados 0,2g de S9 ou S0, 2mL de água purificada e 0,97mL de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (0,9gL<sup>-1</sup>) a fim de dopar o material com 0,1% em massa de cobre. A solução foi agitada por 3h a

25°C e, então, seca em estufa durante a noite a 80°C. O sólido obtido foi reduzido com fluxo de hidrogênio a 350°C por 1h.

#### **4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) no modo de reflexão total atenuada (ATR) utilizando o equipamento Bruker modelo Alpha-P de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A área específica bem como volume e tamanho de poros foram determinados em um equipamento de BET Micromeritics TriStar II 3020, após tratamento durante 12h à 120°C sob vácuo em estação de desgasificação à vácuo Micromeritics VacPrep 061. As fases do semiconductor foram estudadas por meio de difração de raio-X utilizando goniômetro tipo D500 da marca Siemens entre 2 e 80 graus. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio da Zeiss modelo EVO/MA10 com detector de elétrons secundários ETSE e espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS) da Oxford modelo X-ACT com janela fina e tempo de vida da análise de 50s. As amostras para o MEV foram metalizadas com ouro para a realização das imagens e carbono, para o EDS. O espalhamento de luz foi realizado com solução alcoólica de  $1\text{gL}^{-1}$  de material em espectrofotômetro Brookhaven Instruments 9000. O potencial zeta foi realizado com soluções aquosas de  $1\text{gL}^{-1}$  de material no equipamento Zeta Plus Brookhaven Instruments com comprimento de onda de 660nm e pH fixo em 5,71.

#### **4.6 TESTES FOTOCATALÍTICOS**

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de dupla camisa refrigerado com água, utilizando 200 mL de solução aquosa de azul de metileno (AM) 4 mg/L, 20 mg de catalisador e lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão de 125W da marca Osram. Para todos os materiais, os testes foram realizados em duplicata. Na Figura 9 está o sistema utilizado na fotodegradação; toda a superfície interna da caixa foi pintada de preto para absorver a radiação que não incidisse na solução.



Figura 9. Sistema de fotodegradação utilizado nos testes catalíticos.

Previamente, prepararam-se soluções estoque de AM  $200\text{mgL}^{-1}$  em água para ser diluída a  $4\text{mgL}^{-1}$  em um balão de 500mL. Essa solução foi utilizada para um par de reações: do material e sua duplicata. Apenas 200mL foram adicionados ao frasco reacional e o restante foi reservado para o controle da concentração inicial. A solução de contaminante ficou sob agitação em velocidade média com 20 mg de catalisador por 30 min no escuro, tempo para atingir o equilíbrio de adsorção.<sup>86</sup> Findado esse período, a lâmpada UV foi ligada e a reação se desenvolveu durante mais 42min. Alíquotas de 2mL foram retiradas nos seguintes instantes: solução de AM  $4\text{mgL}^{-1}$  ( $t = -30$  min), solução após 30 min agitando no escuro ( $t = 0$  min) e a cada 7 min com irradiação ( $t = 07-42$  min). Cada alíquota foi centrifugada por 2min em centrífuga Spectrafuge Labnet modelo C1310 com velocidade 6000 rpm. Ao final da fotodegradação, 10mL de solução foram filtrados com filtro Cromafil Xtra CA-45/25 com tamanho de poro de  $0,45\mu\text{m}$  da marca Macherey-Nagel e armazenados em frascos âmbar para posterior análise de carbono orgânico total. A degradação foi monitorada pela banda em 664nm utilizando espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) Varian modelo Cary 100 Conc no intervalo 200-800 nm e velocidade média de varredura e as concentrações determinadas utilizando uma curva de calibração.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DOS NÚCLEOS DE SÍLICA

Primeiramente, foram realizados estudos exploratórios para definir a metodologia mais adequada para a produção dos núcleos de sílica.

#### 5.1.1 Caracterização dos Núcleos de Sílica Sintetizados pelo Método *Sol-gel*

Os núcleos de sílica obtidos pelo método *sol-gel* foram caracterizados por MEV com intuito de avaliar o efeito da concentração de surfactante na forma das partículas e as imagens encontram-se nas Figuras 10 a 14.

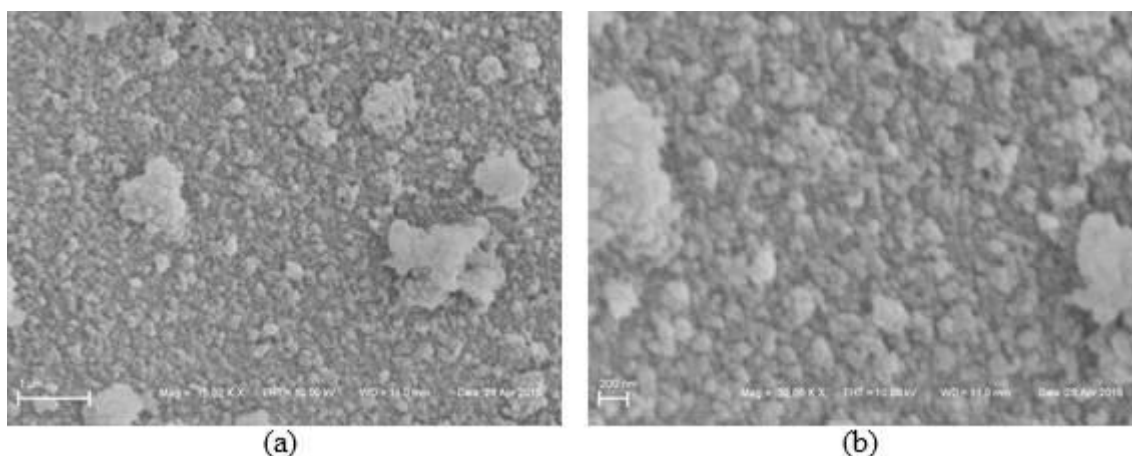


Figura 10. Imagens de MEV da amostra SG1 ( $1\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).

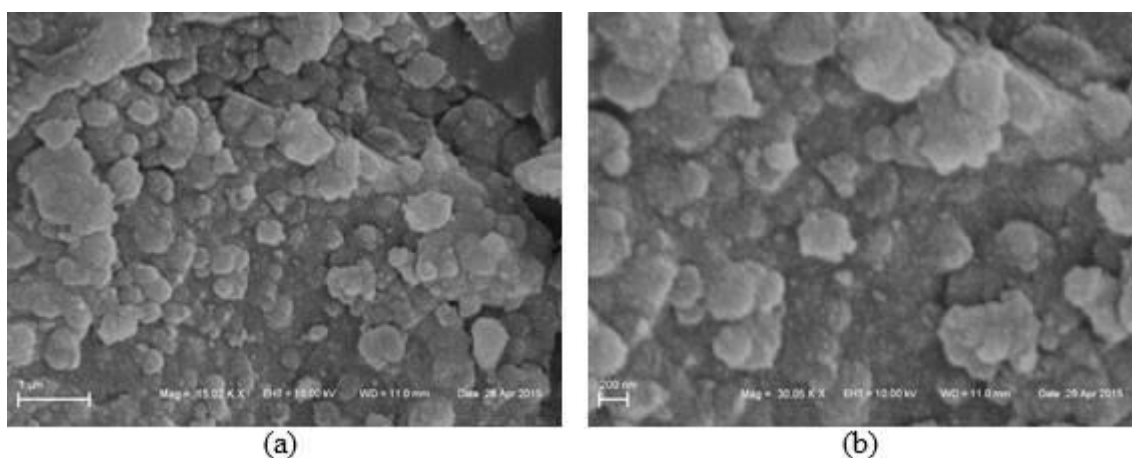


Figura 11. Imagens de MEV da amostra SG2 ( $2\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).

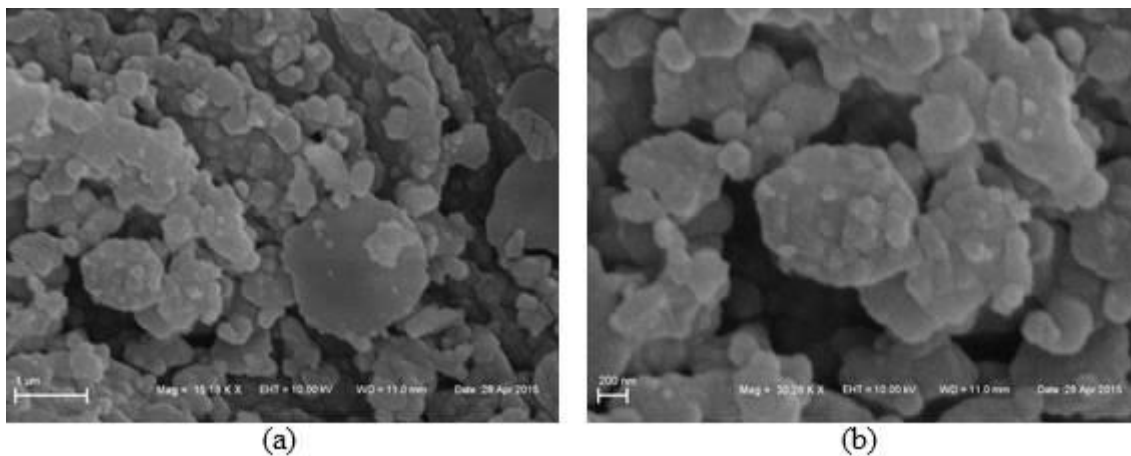


Figura 12. Imagens de MEV da amostra SG3 ( $3\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).

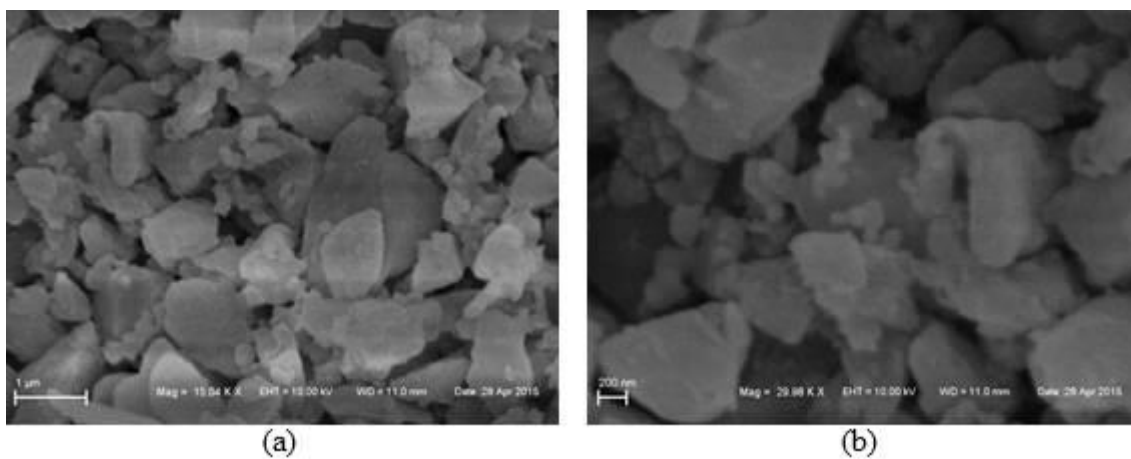


Figura 13. Imagens de MEV da amostra SG4 ( $4\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).

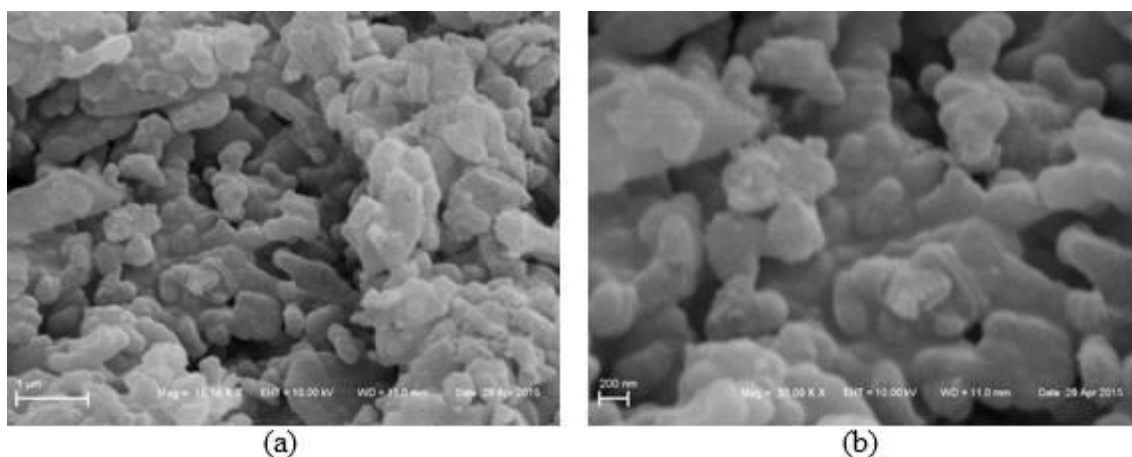


Figura 14. Imagens de MEV da amostra SG5 ( $5\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB) com magnificação de 15 mil vezes (a) e 30 mil vezes (b).

Através das imagens, pode-se observar que, para todos os materiais produzidos pelo método *sol-gel*, a forma das partículas obtidas não foi uniforme nem homogênea. A amostra SG1 em que as partículas foram obtidas na concentração micelar crítica (CMC) do CTAB,  $1\text{mmolL}^{-1}$ , apresentaram forma quase esférica e tamanhos que variaram entre 10nm e 150nm. Visivelmente, aumentando a concentração de CTAB até  $3\text{mmolL}^{-1}$  (amostras SG2 e SG3), observa-se a formação de grandes agregados rugosos de partículas. Em  $4\text{mmolL}^{-1}$ , as partículas de sílica formadas apresentam forma não definida, com as superfícies lisas e em  $5\text{mmolL}^{-1}$ , foram formadas partículas grandes e rugosas. Comparando as amostras entre si, conclui-se que quanto menor a quantidade de surfactante, mais homogêneas foram as partículas e há tendência à formação de partículas esféricas. Portanto, uma concentração de surfactante igual ou menor a CMC auxiliaria na formação das partículas esféricas homogêneas desejadas. No entanto, as sínteses *sol-gel* com concentrações menores que a CMC não produziram sólidos; nesse caso, outra metodologia foi necessária para a produção dos núcleos de sílica.

### 5.1.2 Caracterização dos Núcleos de Sílica via Método de Stöber Modificado

Avaliando os métodos de síntese de partículas de sílica documentados na literatura, o método de Stöber se apresentou adequado para a produção das partículas esféricas homogêneas desejadas.<sup>81</sup> Além de ser um método econômico e simples, permite diversos tipos de modificações – como pelo uso de surfactantes – que alteram tamanho de partícula e porosidade dos produtos.<sup>39</sup> A síntese das partículas pelo método de Stöber pôde ser acompanhada por alterações na solução que, logo ao adicionar TEOS e  $\text{NH}_3$ , começa a ficar

turva à medida que ocorre a hidrólise do precursor de  $\text{SiO}_2$  até atingir uma aparência leitosa (condensação e precipitação da sílica). Ao contrário da síntese *sol-gel* utilizada previamente, o método de Stöber ocorre com catálise básica. A fim de estudar o efeito do pH, uma síntese com a catálise ácida foi realizada, mas não houve precipitação de sílica no meio reacional mesmo na presença dos surfactantes. Então fixou-se a catálise básica como no método clássico de Stöber.

Foram utilizados dois surfactantes para observar o efeito dos mesmos na indução de porosidade e no auxílio para a formação das esferas de sílica, um com cadeia carbônica longa ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) e outro com cadeia curta ( $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ , TBAB), mas com quatro substituintes C4 ligados ao N. Combinando essa metodologia com o efeito do CTAB estudado na síntese *sol-gel* – que menores quantidades tendem a produzir partículas esféricas -, foram produzidos núcleos de  $\text{SiO}_2$  pelo método de Stöber clássico (Figura 15a-b) e modificados com  $0,5\text{mmolL}^{-1}$  de surfactante CTAB (Figura 15c-d) e com  $0,5\text{mmolL}^{-1}$  de TBAB (Figura 15e-f).

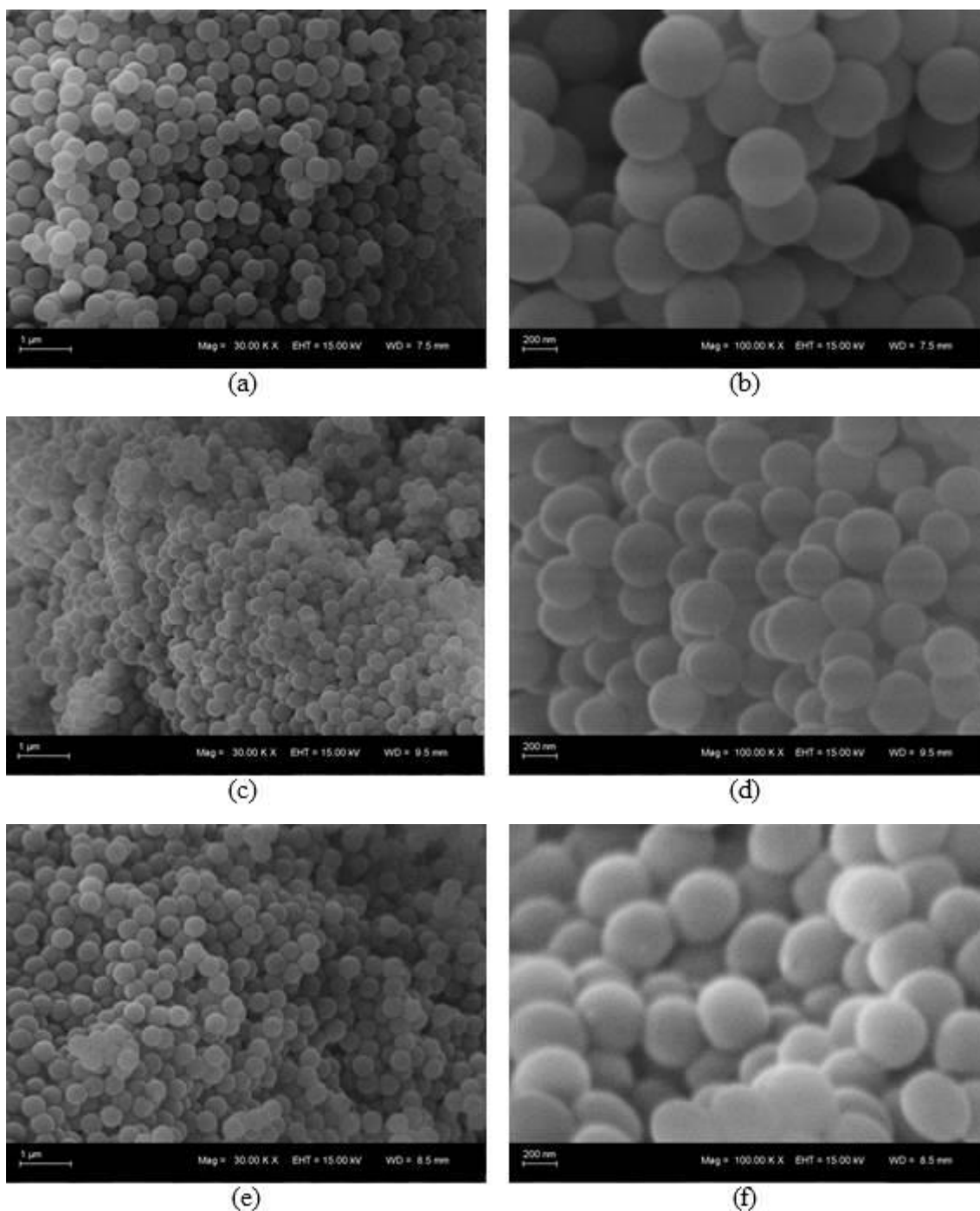


Figura 15. Imagens de MEV dos núcleos de sílica obtidos pelos métodos de Stöber: clássico com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), modificado com CTAB com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d) e modificado com TBAB com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f).

Portanto, para todos os materiais obtidos com método de Stöber, as partículas de sílica apresentaram forma esférica e homogênea com superfície lisa como era desejado. O tamanho de partícula e a porosidade bem como o efeito dos surfactantes sobre os mesmos serão



discutidos adiante. O método de Stöber e suas modificações com CTAB e TBAB foram, então, fixados para a síntese dos núcleos de sílica.

## **5.2 DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE REVESTIMENTO**

Definido o método para a síntese dos núcleos, quatro rotas diferentes foram testadas para o revestimento dos mesmos a fim de obter materiais com  $\text{TiO}_2$  homogeneamente distribuído sobre as partículas de  $\text{SiO}_2$ . Sabe-se que os materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  apresentam superfície rugosa, porque as partículas de  $\text{TiO}_2$  são formadas na solução e em seguida depositadas sobre as esferas de sílica.<sup>75,78,80</sup>

### **5.2.1 Caracterização do Material Revestido pela rota 1**

Na primeira rota de preparação, a síntese do tipo *one pot* foi planejada de forma a eliminar as etapas de purificação do núcleo. Como já mencionado, esse tipo de síntese para *core-shell* pode acabar por confinar impurezas entre as duas camadas. Na Figura 16 se encontram as imagens de MEV do material obtido por essa rota sintética.

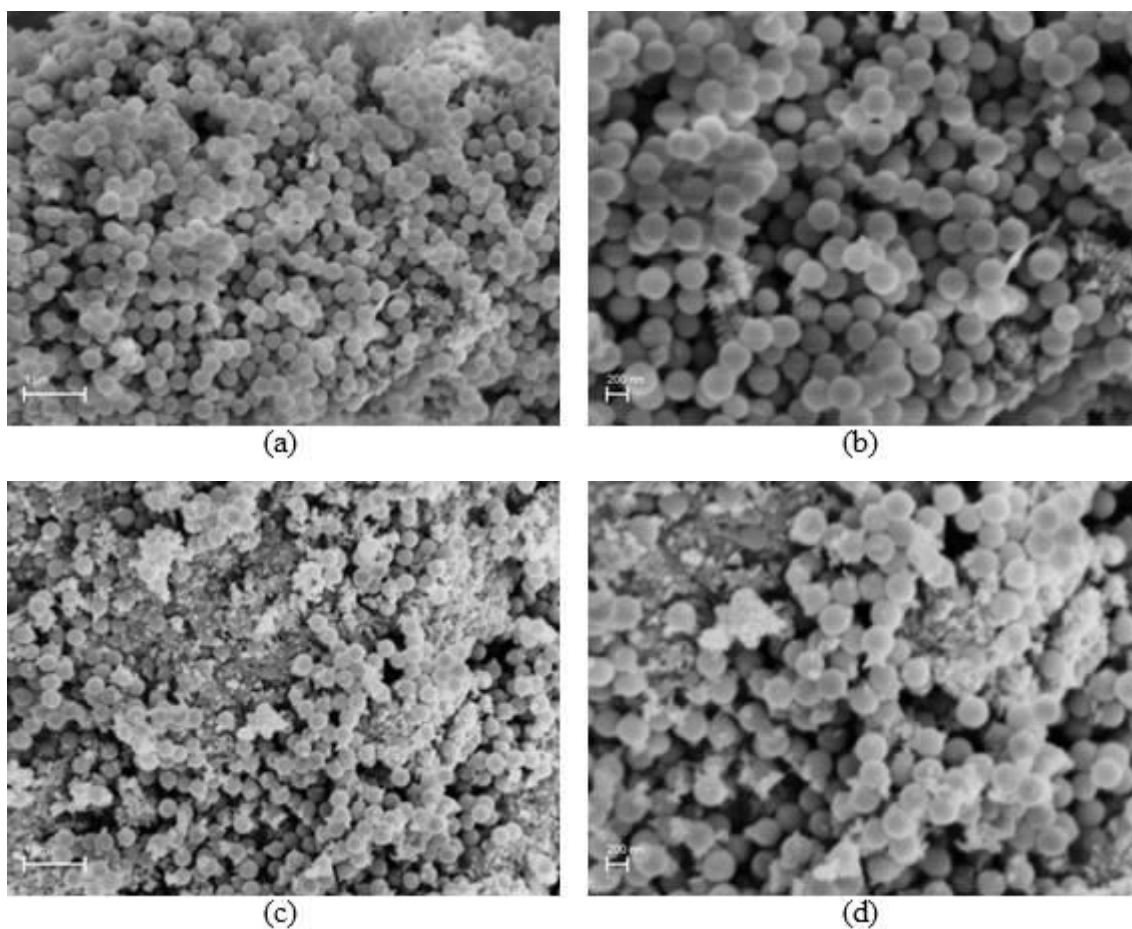


Figura 16. Imagens de MEV dos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  obtidos pela rota 1 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d).

Observa-se pelas imagens que as partículas continuaram lisas, ou seja, os materiais não foram revestidos com  $\text{TiO}_2$ . Há também a formação de aglomerados de pequenas partículas de  $\text{TiO}_2$  em regiões esparsas. Uma possibilidade para a não formação de  $\text{TiO}_2$  em torno dos núcleos seria o impedimento causado pelo surfactante presente na superfície dessas partículas. Logo, a rota sintética 1 não foi eficiente para a formação dos materiais  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  além de favorecer a formação de aglomerados de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.2 Caracterização dos Materiais Revestidos pelas rotas 2 e 3

Tendo em vista que as partículas não foram revestidas utilizando a síntese em uma etapa, optou-se por uma metodologia em duas etapas, sendo a primeira etapa de lavagem e purificação dos núcleos de sílica seguida do revestimento dos mesmos. Assim, na primeira etapa da rota 2 as partículas foram lavadas e secas e na rota 3 as partículas foram lavadas e calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ . Após, as partículas foram revestidas usando meio ácido. Nas Figuras 17 e

18 encontram-se as imagens da sílica revestida após utilização das rotas 2 e 3 para purificação e revestimento, respectivamente.

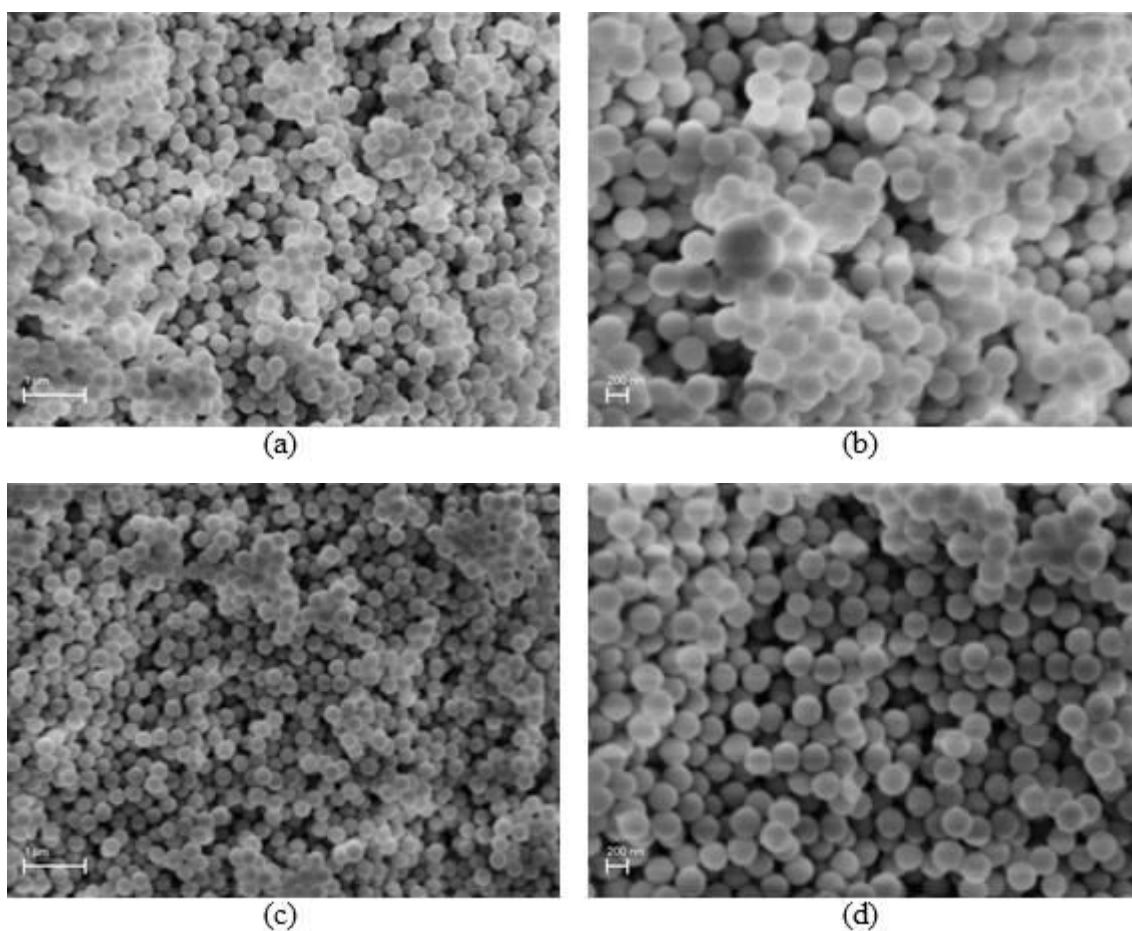


Figura 17. Imagens de MEV dos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  obtidos pela rota 2 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d).

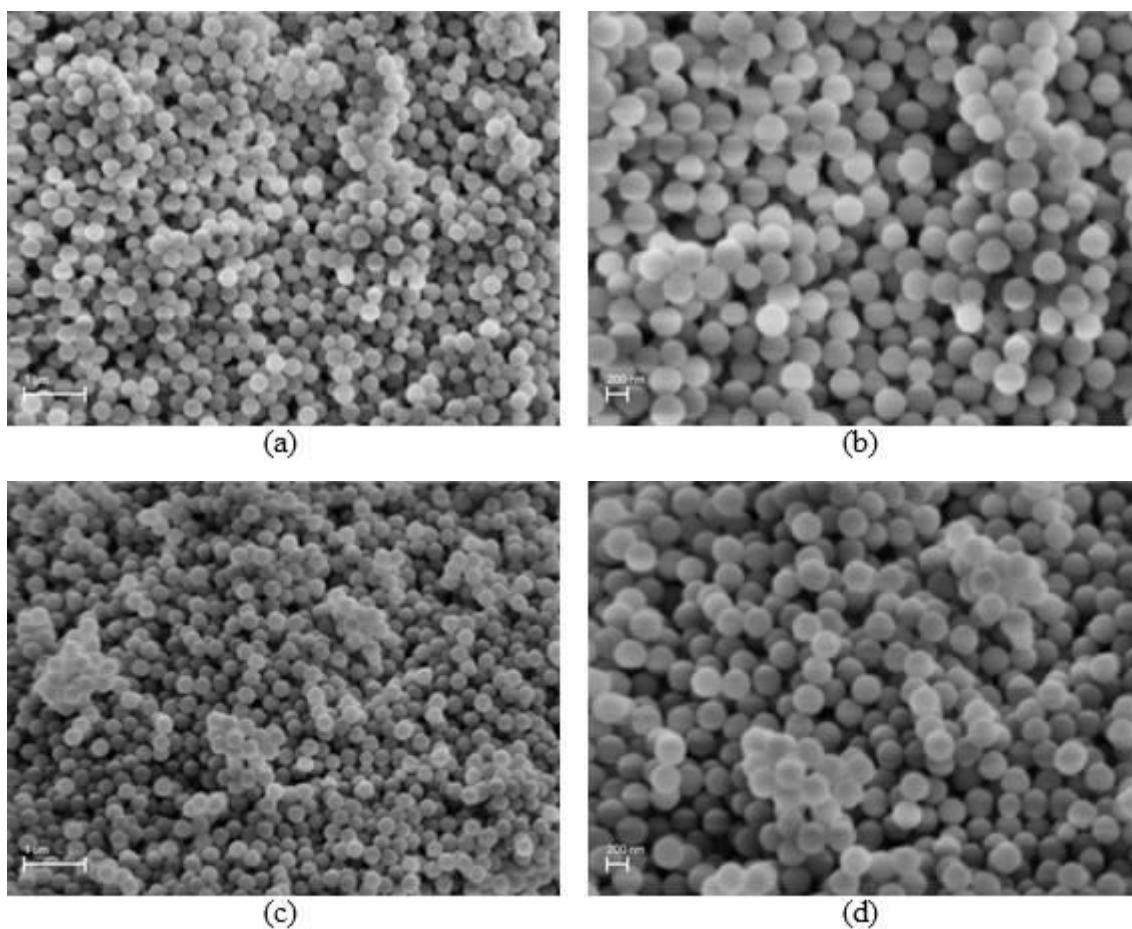


Figura 18. Imagens de MEV dos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  obtidos pela rota 3 na presença do CTAB com magnificação de 30 mil (a) e 50 mil vezes (b) e na presença do TBAB, com magnificação de 30 mil (c) e 50 mil vezes (d).

Pela análise das imagens pode-se inferir que, utilizando-se as rotas 2 e 3, não houve hidrólise e condensação do precursor de  $\text{TiO}_2$  sobre os núcleos de sílica, pois as esferas são lisas e também não foram observados aglomerados de  $\text{TiO}_2$  entre as esferas. Portanto, a presença de ácido em isopropanol não propiciou a formação de  $\text{TiO}_2$  nesse sistema reacional.

### 5.2.3 Caracterização dos Materiais Revestidos pela rota 4

Visto que a presença de ácido em isopropanol não foi suficiente para a formação de  $\text{TiO}_2$ , uma outra rota sintética da literatura foi testada, utilizando somente água em isopropanol para promover a hidrólise. Os autores definiram que em um primeiro período ocorre a aproximação do precursor de  $\text{TiO}_2$  aos grupos silanóis, para depois terem início as reações de hidrólise e condensação do precursor. O tempo e a quantidade de solvente (que afeta a concentração de TiIP) são fatores determinantes para a formação do revestimento.<sup>79</sup> Dessa maneira, foram testados dois tempos de contato, um longo, de 19 horas e outro curto,

de 2,5 horas, e dois volumes de isopropanol – 20 e 30mL. Na Figura 19 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para os materiais sintetizados pela rota 4 com volumes de solvente (20 e 30mL) e tempo (2,5 e 19h) variáveis.

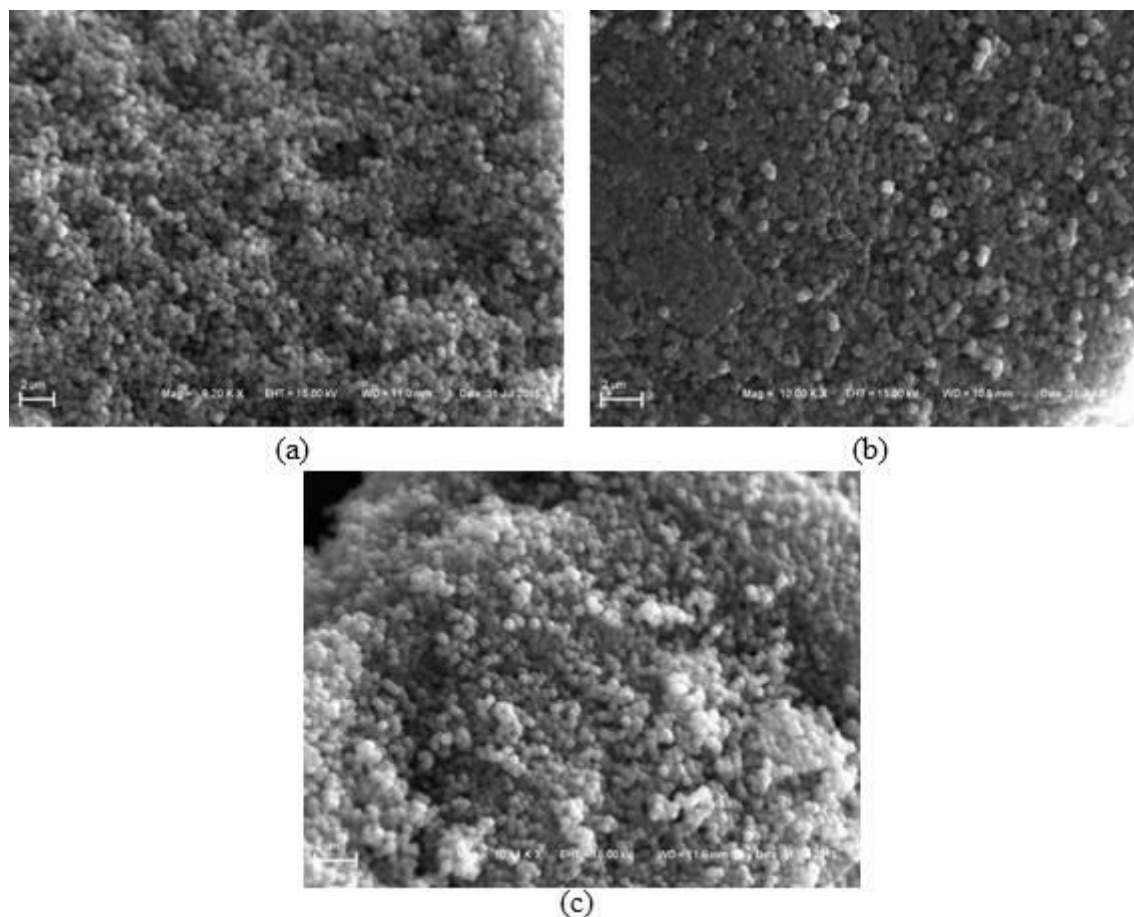


Figura 19. Imagens de MEV com magnificação de 10 mil vezes dos materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  obtidos pela rota 4 com tempo de 19h e 30mL de solvente (a), 19h e 20mL de solvente (b) e 2,5h e 20mL de solvente (c).

Em todas as imagens acima, as partículas mostraram superfície rugosa indicando a presença de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre os núcleos de  $\text{SiO}_2$ . A fim de se certificar da presença de  $\text{TiO}_2$  e quantificar o teor depositado, foi realizado MEV acoplado a EDS cujos resultados são apresentados na Tabela V.

Tabela V. Composição dos materiais de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> obtidos pela rota 4 em átomos %.

Síntese	Condições* <sup>a</sup>	% Oxigênio	% Carbono* <sup>b</sup>	% Silício	% Titânio
<b>Rota 4a</b>	19h, 30mL	45,1 ± 6,3	37,8 ± 4,4	11,7 ± 1,0	5,4 ± 0,6
<b>Rota 4b</b>	19h, 20mL	48,6 ± 7,1	35,1 ± 4,3	11,2 ± 1,0	5,2 ± 0,6
<b>Rota 4c</b>	2,5h, 20mL	46,9 ± 7,8	39,1 ± 5,4	11,66 ± 1,2	2,27 ± 0,3

Massa de núcleos de sílica = 100mg;\*<sup>a</sup> refere-se ao tempo de contato entre a sílica e o TiIP e ao volume de isopropanol. <sup>b</sup> teor proveniente da metalização para análise de EDS.

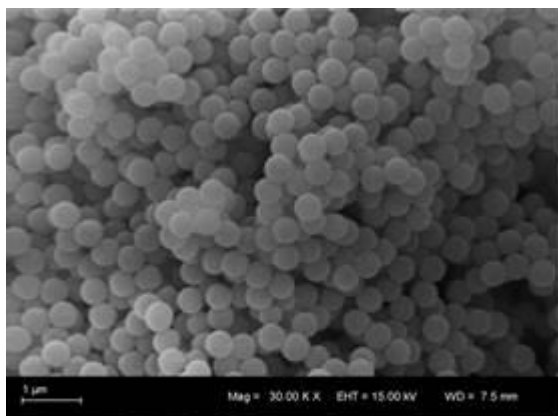
A partir dos dados acima, pode-se observar que os materiais com tempo de aproximação entre SiO<sub>2</sub> e o precursor de TiO<sub>2</sub> de 19h apresentaram composições similares. No entanto, para o material com menor tempo – 2,5 horas – o teor de Ti depositado foi menos da metade do teor dos de 19h; portanto, o menor tempo não foi suficiente para a aproximação efetiva entre os reagentes, hidrólise e condensação resultando em menos TiO<sub>2</sub> no material final. Então, o tempo de 19h com menor quantidade de solvente (20mL) foi escolhido para a produção dos materiais, pela economia de solvente e pelo revestimento adequado.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS *CORE-SHELL*

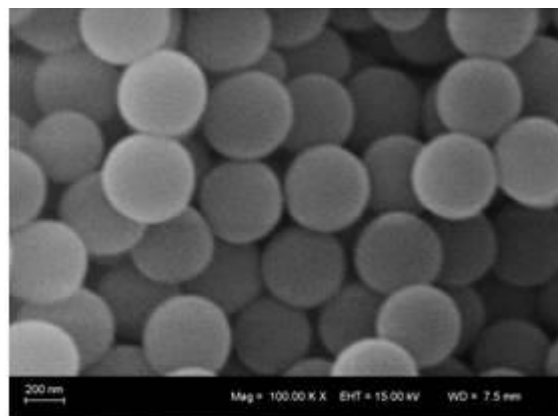
Os materiais de sílica revestidos com titânia foram caracterizados por MEV acoplada a EDS, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raio X, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, potencial zeta e espalhamento de luz. Também foram caracterizados os materiais de sílica pura, titânia pura e os dopados com cobre e platina utilizando algumas das técnicas citadas acima.

#### 5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

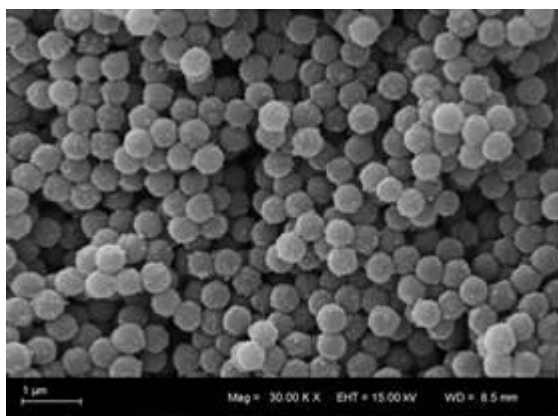
Inicialmente foi realizada MEV acoplada a EDS para avaliar a forma das partículas, tamanho e composição das mesmas. Nas Figuras 20-22 se encontram as imagens obtidas para as partículas *core-shell* SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> com diferentes quantidades de TiO<sub>2</sub> - 0, 9, 15 e 23% em massa - sobre os núcleos de SiO<sub>2</sub> obtidos pelos métodos de Stöber (S) e modificados com CTAB (C) e TBAB (T), respectivamente.



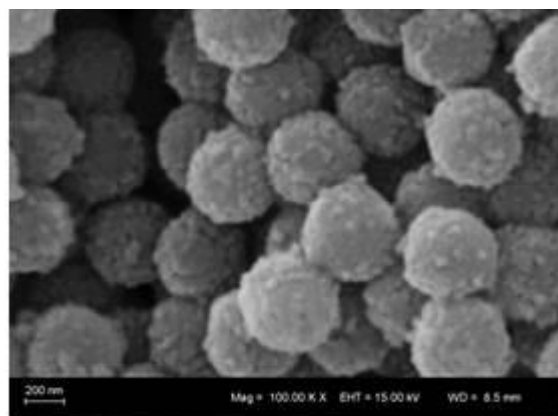
(a)



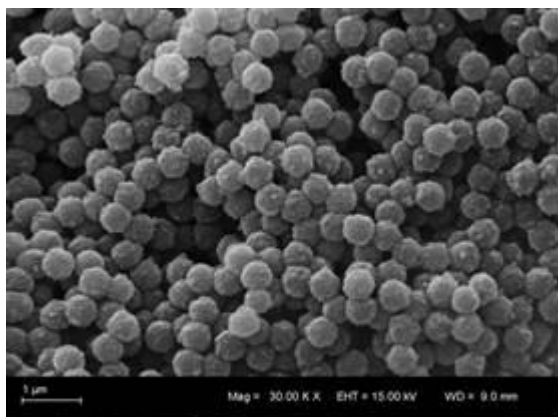
(b)



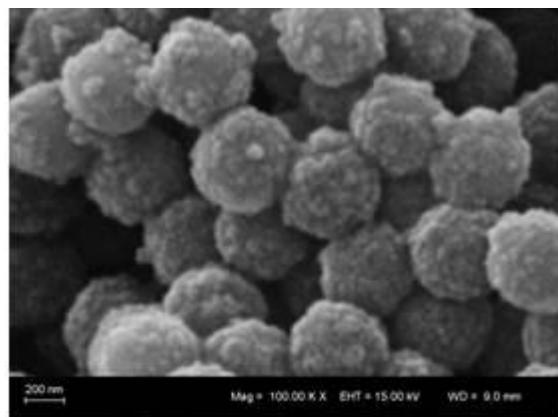
(c)



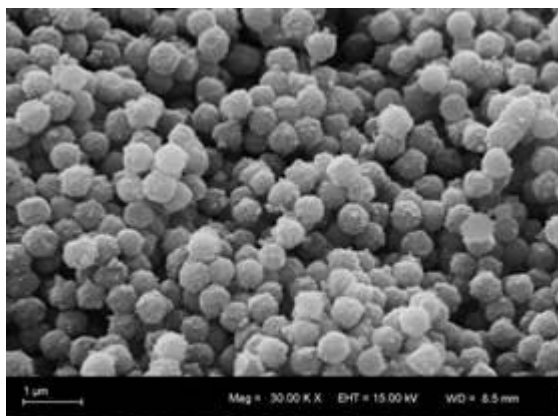
(d)



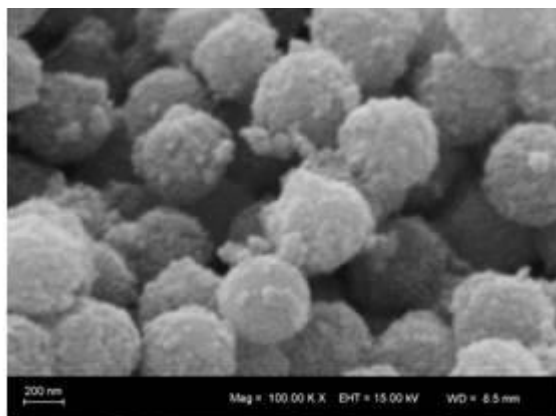
(e)



(f)

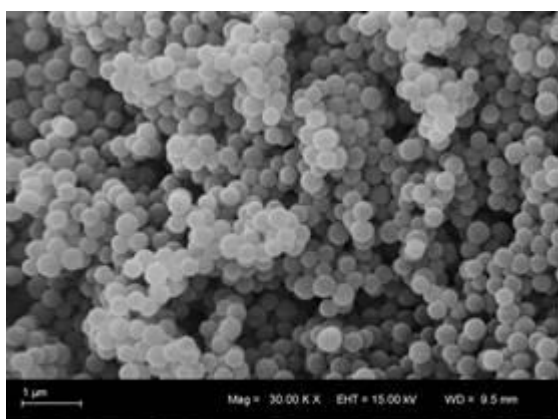


(g)

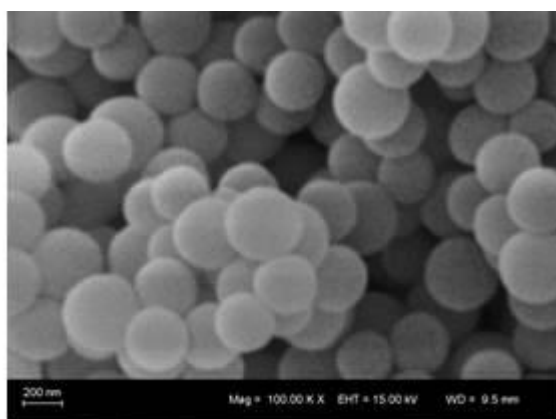


(h)

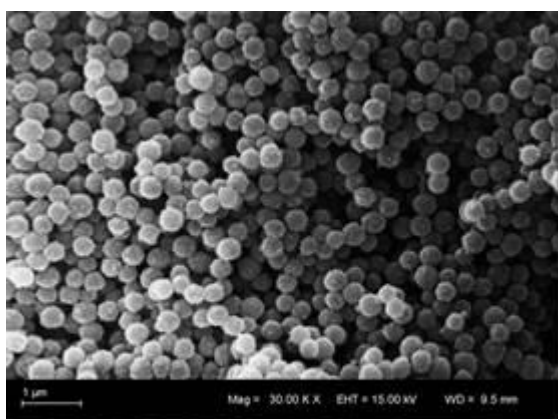
Figura 20. Imagens de MEV dos materiais S0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), S9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), S15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), S23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h).



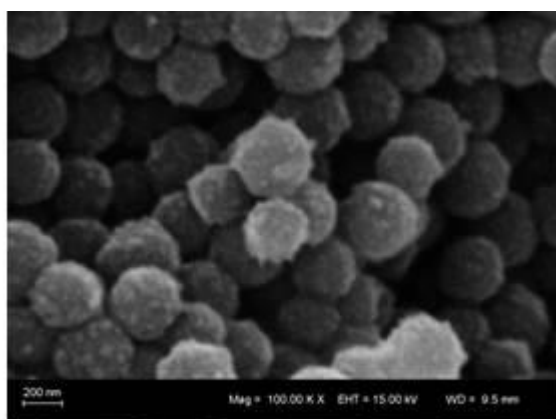
(a)



(b)

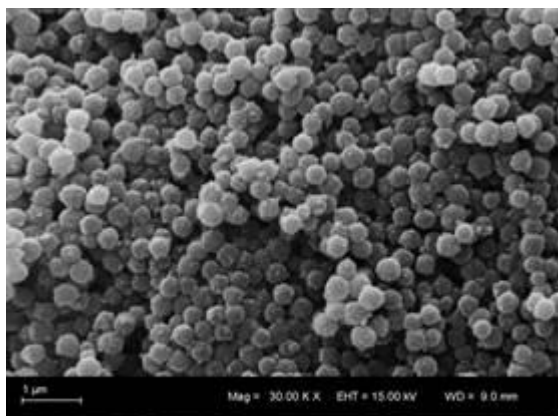


(c)

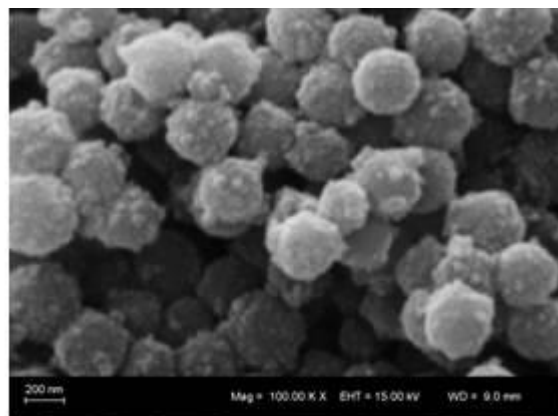


(d)

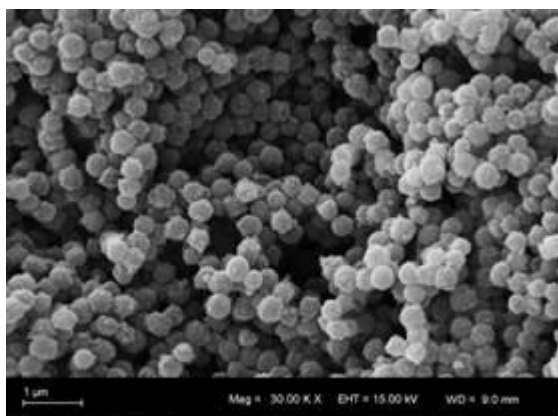




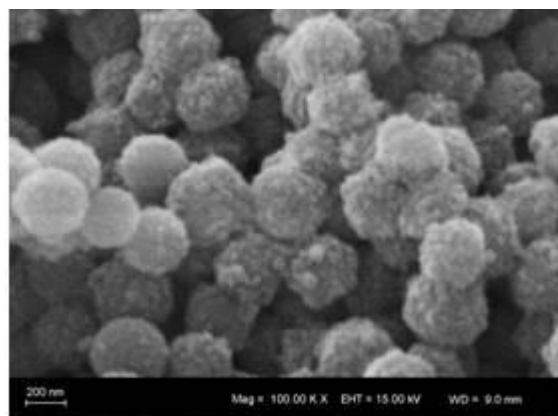
(e)



(f)

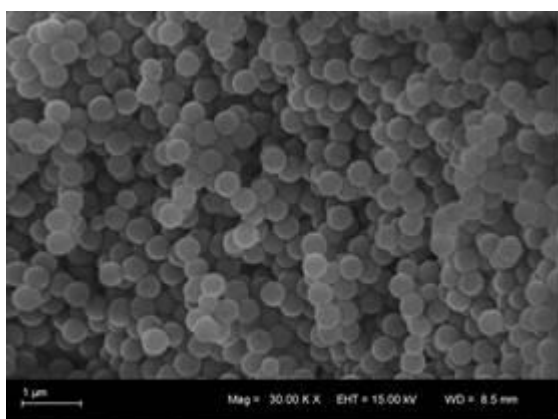


(g)

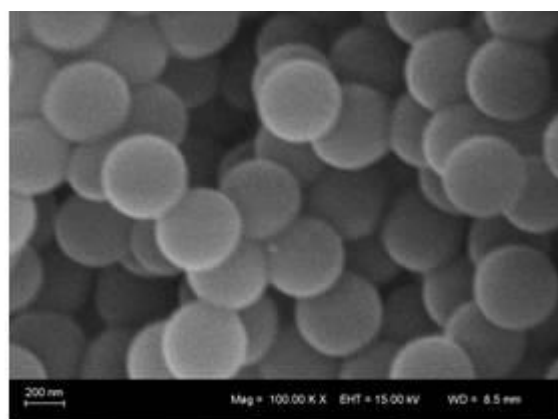


(h)

Figura 21. Imagens de MEV dos materiais C0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), C9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), C15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), C23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h).



(a)



(b)

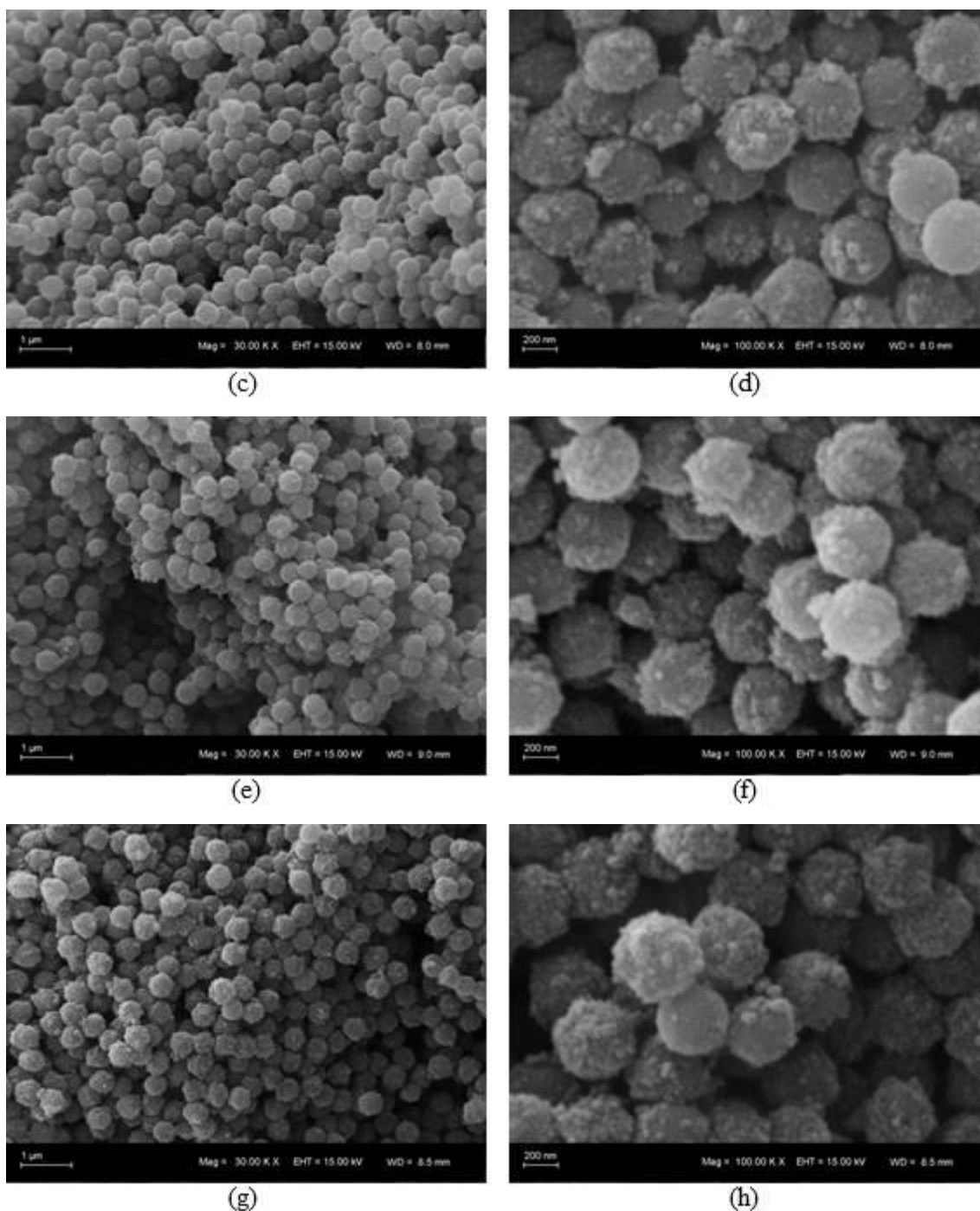


Figura 22. Imagens de MEV dos materiais T0 com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b), T9 com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d), T15 com magnificação de 30 mil vezes (e) e 100 mil vezes (f), T23 com magnificação de 30 mil vezes (g) e 100 mil vezes (h).

Observando os núcleos de sílica obtidos, todos apresentam forma esférica e superfície lisa como discutido anteriormente. À medida que a quantidade de TiO<sub>2</sub> aumenta – de X9 a X23 (X=S, C e T) – notavelmente as partículas tornam-se mais rugosas. Isso demonstra que há deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre as esferas de SiO<sub>2</sub>; portanto a nucleação das

nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nesse caso são homogêneas e não heterogêneas (formação da rede do  $\text{TiO}_2$  diretamente sobre a sílica). No experimento em que não foram utilizados núcleos de sílica (figura 23), houve a formação de aglomerados de  $\text{TiO}_2$  e, a partir desse resultado, pode-se afirmar que a sílica estabiliza as nanopartículas de titânia evitando a formação de aglomerados.

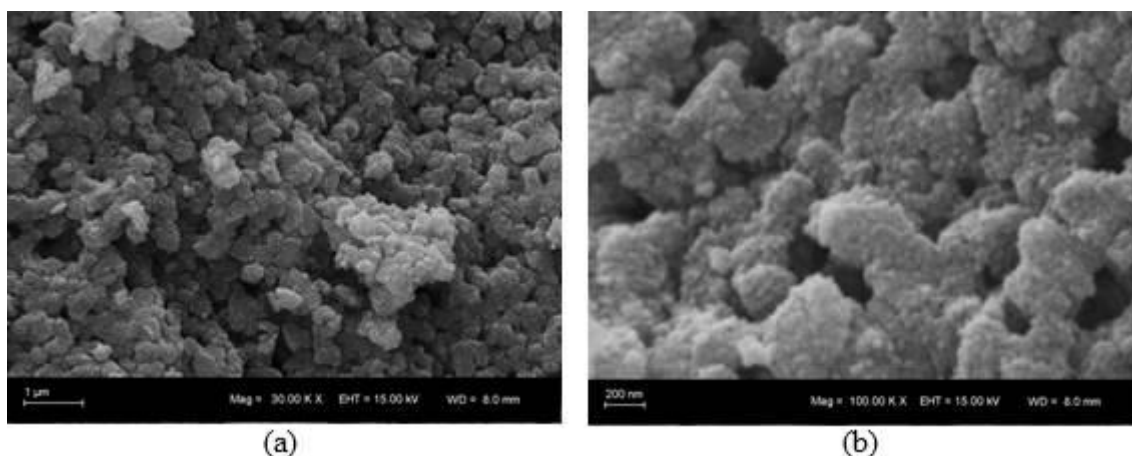


Figura 23. Imagens de MEV do material de  $\text{TiO}_2$  puro com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b).

No anexo 1 encontram-se as imagens obtidas para os materiais S0 e S9 dopados com platina e cobre. Como era esperado para uma análise de morfologia, as partículas são visivelmente iguais as S0 e S9 não dopadas.

Somente com a técnica de MEV, no entanto, não foi possível confirmar a formação de estruturas do tipo *core-shell*. Estudos posteriores através de Microscopia Eletrônica de Transmissão possibilitarão observar se as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estão decorando os núcleos de sílica ou formando uma camada de revestimento sobre todo o núcleos.

A partir das imagens obtidas e utilizando o *software ImageJ*, foi possível estabelecer o tamanho médio de partícula dos materiais  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  (Tabela VI) pela medida do diâmetro de 200 partículas.

Tabela VI. Tamanho de partícula dos materiais de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

<b>Material</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>	<b>Tamanho mínimo medido (nm)</b>	<b>Tamanho máximo medido (nm)</b>
<b>S0</b>	446,1 ± 51,2	146,7	569,7
<b>S9</b>	484,2 ± 31,3	399,1	605,1
<b>S15</b>	502,1 ± 31,0	405,4	621,2
<b>S23</b>	505,8 ± 45,5	350,3	682,6
<b>C0</b>	320,6 ± 35,3	244,6	432,8
<b>C9</b>	346,2 ± 42,2	261,1	474,9
<b>C15</b>	349,7 ± 37,6	259,1	472,8
<b>C23</b>	370,8 ± 40,9	241,3	501,8
<b>T0</b>	411,6 ± 29,1	233,9	490,3
<b>T9</b>	430,2 ± 30,4	286,7	529,6
<b>T15</b>	442,4 ± 33,6	333,3	544,8
<b>T23</b>	462,1 ± 36,5	354,8	558,7

Os tamanhos médios de partícula dos núcleos de sílica foram de 446nm, 320nm e 411nm para os métodos de Stöber e modificados com CTAB e TBAB, respectivamente. Fatores como concentração do surfactante, tipo de álcool utilizado, razão água/álcool e pH têm influencia no tamanho de partícula do material.<sup>40,81,82</sup> Entretanto, como o único parâmetro variado neste estudo foi o surfactante, a diminuição no diâmetro médio das partículas pode ser atribuída à natureza do surfactante. Da tabela VI observa-se que quanto maior o tamanho da cadeia orgânica do surfactante, menor o diâmetro de partícula. Provavelmente, devido à presença da cadeia de surfactante, o crescimento dos núcleos de sílica fica limitado espacialmente. O aumento no tamanho de partícula com a diminuição na cadeia do surfactante corrobora essa hipótese.

A distribuição de tamanho de partícula dos materiais de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> está no anexo 2. Como era esperado, a distribuição de tamanho de partícula mais estreita ocorre para os materiais de sílica e depois do revestimento ocorre um alargamento nessa distribuição.

Também foi utilizada a técnica de espalhamento de luz para determinar a medida do tamanho médio de partícula, mas os resultados não foram coerentes com os obtidos pela MEV, provavelmente porque os materiais de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> produziram soluções turvas que prejudicaram o espalhamento da luz, levando a resultados pouco confiáveis. As soluções

alcoólicas preparadas com os materiais de sílica foram as únicas límpidas, mas provavelmente não houve dispersão o suficiente para fazer uma medição adequada.<sup>87</sup> Os resultados obtidos por espalhamento de luz se encontram no anexo 3.

A avaliação do efeito da adição de TiO<sub>2</sub> como camada de revestimento mostrou que quanto maior a quantidade de TiO<sub>2</sub> adicionado, maior o tamanho médio das partículas para todos os métodos de síntese do núcleo, como era de se esperar. Pela subtração do tamanho de partícula médio do material revestido pelo do tamanho de partícula do núcleo, foi possível estimar a espessura média de revestimento (Tabela VII).

Tabela VII. Espessura média de revestimento das partículas de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

<b>Material</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>	<b>Espessura média do revestimento (nm)</b>
<b>S0</b>	446,1 ± 51,2	0
<b>S9</b>	484,2 ± 31,3	38,1
<b>S15</b>	502,1 ± 31,0	56,0
<b>S23</b>	505,8 ± 45,5	59,7
<b>C0</b>	320,6 ± 35,3	0
<b>C9</b>	346,2 ± 42,2	25,6
<b>C15</b>	349,7 ± 37,6	29,1
<b>C23</b>	370,8 ± 40,9	50,2
<b>T0</b>	411,6 ± 29,1	0
<b>T9</b>	430,2 ± 30,4	18,6
<b>T15</b>	442,4 ± 33,6	30,8
<b>T23</b>	462,1 ± 36,5	50,5

Pela espessura média de revestimento calculada para as partículas de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, nota-se que o aumento do teor de TiO<sub>2</sub> causa o aumento na espessura da camada de revestimento. Porém, a taxa com que a espessura aumenta depende da forma como o núcleo é sintetizado, ou seja, a porosidade e o número de grupos silanóis de superfície - derivados do método de síntese do núcleo - influenciam diretamente na espessura obtida para os materiais revestidos. No geral, os núcleos obtidos na presença de surfactante permitiram uma camada menor de revestimento comparado com as partículas obtidas pelo método clássico,

provavelmente pela formação de núcleos porosos que permitiram a deposição de  $\text{TiO}_2$  dentro dos poros.

Através da MEV acoplada ao EDS foi possível quantificar a quantidade de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  nos materiais, conforme a Tabela VIII.

Tabela VIII. Composição dos materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  puro determinada por MEV-EDS em relação a % normalizada em massa dos elementos (excluído o carbono da metalização).

<b>Material</b>	<b>% Oxigênio</b>	<b>% Silício</b>	<b>% Titânio</b>	<b>Ti/Si</b>
<b>S0</b>	64	36	-	0
<b>S9</b>	45	46	9	0,19
<b>S15</b>	54	37	9	0,24
<b>S23</b>	62	27	11	0,41
<b>C0</b>	59	41	-	0
<b>C9</b>	52	40	8	0,20
<b>C23</b>	57	31	12	0,38
<b>T0</b>	56	44	-	0
<b>T9</b>	52	39	9	0,23
<b>T15</b>	48	41	11	0,27
<b>T23</b>	54	33	13	0,39
<b>TiO<sub>2</sub> puro</b>	51	-	49	-

Como era esperado, os materiais de sílica e de titânia apresentaram somente os dois elementos de sua composição. A partir dos resultados de MEV-EDS, observa-se uma tendência no aumento da razão Ti/Si à medida que se aumentava a quantidade de TiIP na síntese. Quando se aumentou a quantidade de  $\text{TiO}_2$  nos materiais  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  de 9% para 15%, houve um aumento menos significativo do que quando aumentou-se a quantidade de 15% para 23%.

### 5.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nas Figuras 24-26 estão os espectros normalizados obtidos pela análise de IV-ATR dos materiais obtidos pelos métodos de Stöber e modificados com CTAB e TBAB, respectivamente.

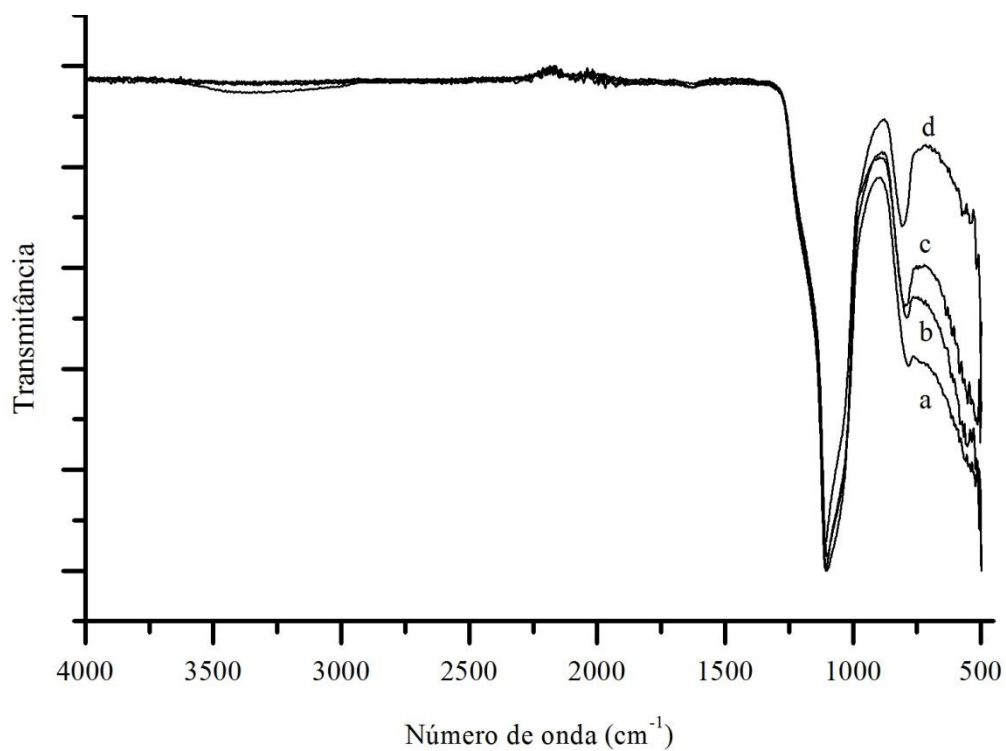


Figura 24. Espectros de IV-ATR dos materiais S0( a ), S9 ( b ), S15 ( c ) e S23 ( d ).

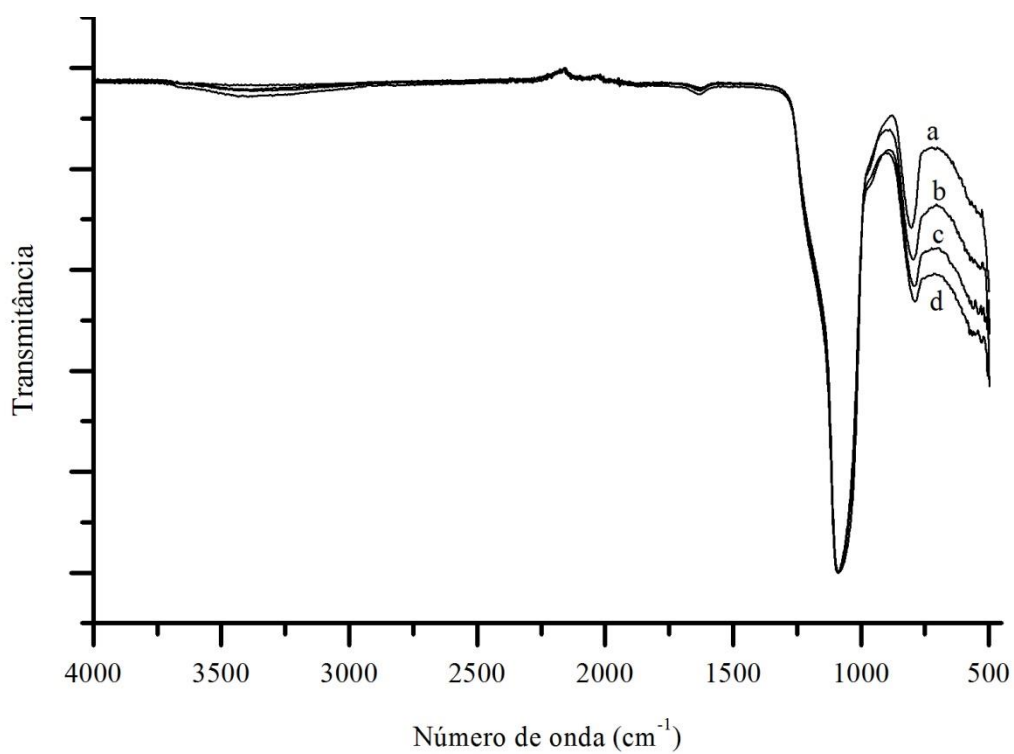


Figura 25. Espectros de IV-ATR dos materiais C0( a ), C9 ( b ), C15 ( c ) e C23 ( d ).

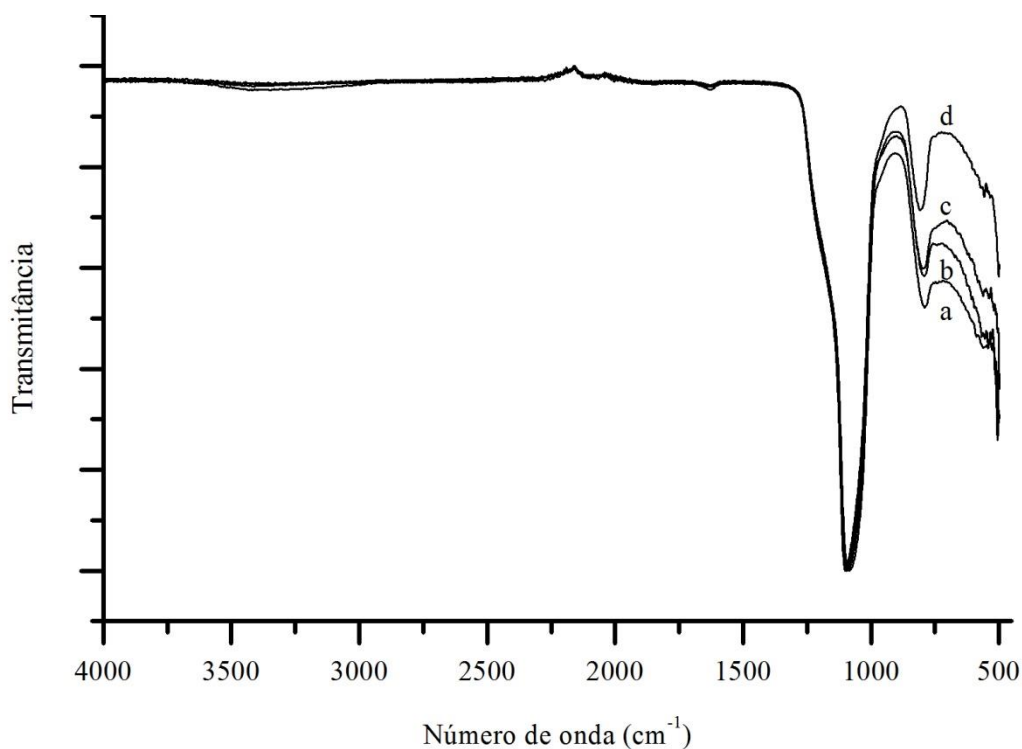


Figura 26. Espectros de IV-ATR dos materiais T0( a ), T9 ( b ), T15 ( c ) e T23 ( d ).

Uma banda larga de pouca intensidade é observada entre 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento O-H de grupos silanóis de superfície e da água adsorvida. Devido à ausência de banda de deformação da água em torno de 1635  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se afirmar que há pouca água adsorvida no material. As bandas mais intensas são referentes ao estiramento de Si-O-Si em torno de 810 e 1090  $\text{cm}^{-1}$  simétrico e assimétrico, respectivamente. Em torno de 450  $\text{cm}^{-1}$  há evidência do estiramento de anéis siloxanos, unidade  $\text{SiO}_4$  tetraédrica. Nenhuma banda característica da rede  $\text{TiO}_2$  pode ser identificadas por essa técnica, o espectro do  $\text{TiO}_2$  puro se encontra no anexo 5. A não observação de uma banda próxima a 950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento Si-O-Ti, sugere que não há formação de rede entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Em relação aos materiais obtidos com surfactantes (Figuras 25 e 26), é possível confirmar a remoção do mesmo pela ausência de bandas características de compostos orgânicos; como entre 3000-3120 $\text{cm}^{-1}$  de estiramento C-H e em 1600  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento C=C e C=N. No anexo 4 são apresentados os espectros dos materiais com suas duplicatas. Como era esperado, os espectros de IV-ATR dos materiais dopados (anexo 6) também não apresentaram bandas referentes aos metais utilizados, pois estes estão presentes em concentrações muito baixas.



### 5.3.3 Difractometria de Raios X

A estrutura cristalina foi estudada por difratometria de raios X. Nas Figuras 27-29 estão os difratogramas dos materiais obtidos pelos métodos de Stöber e modificados com CTAB e TBAB, respectivamente.

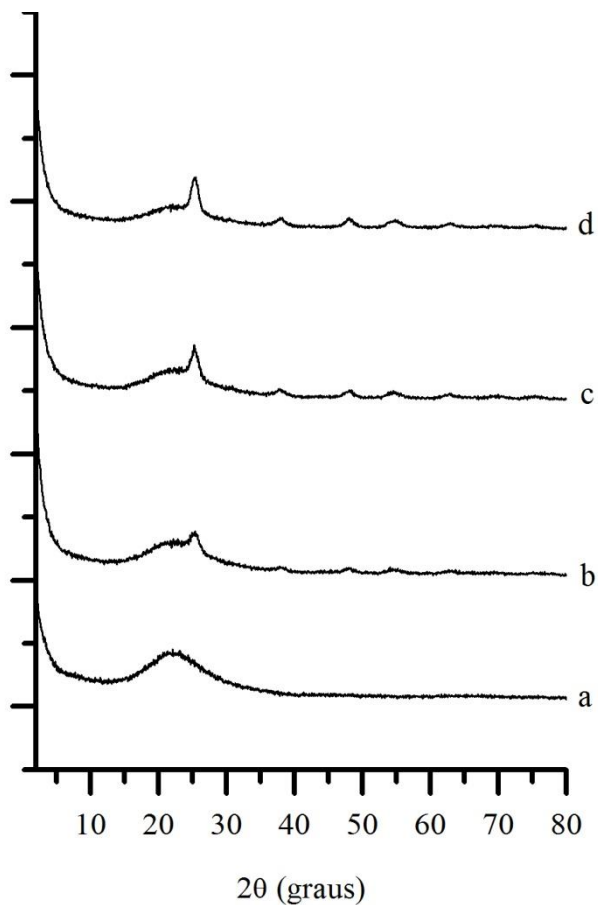


Figura 27. Difratomogramas dos materiais S0 ( a ), S9 ( b ), S15 ( c ) e S23 ( d ).

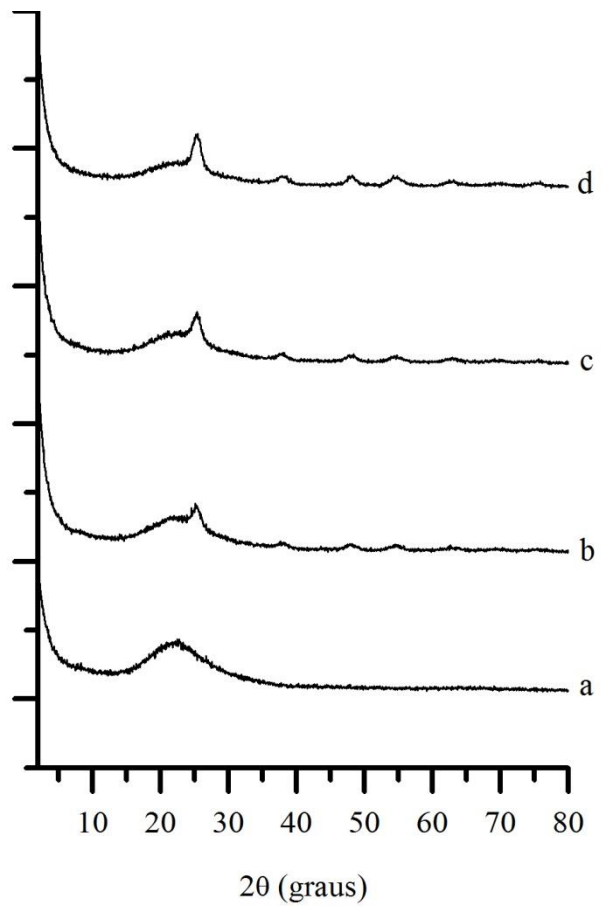


Figura 28. Difratoqramas dos materiais C0 ( a ), C9 ( b ), C15 ( c ) e C23 ( d ).

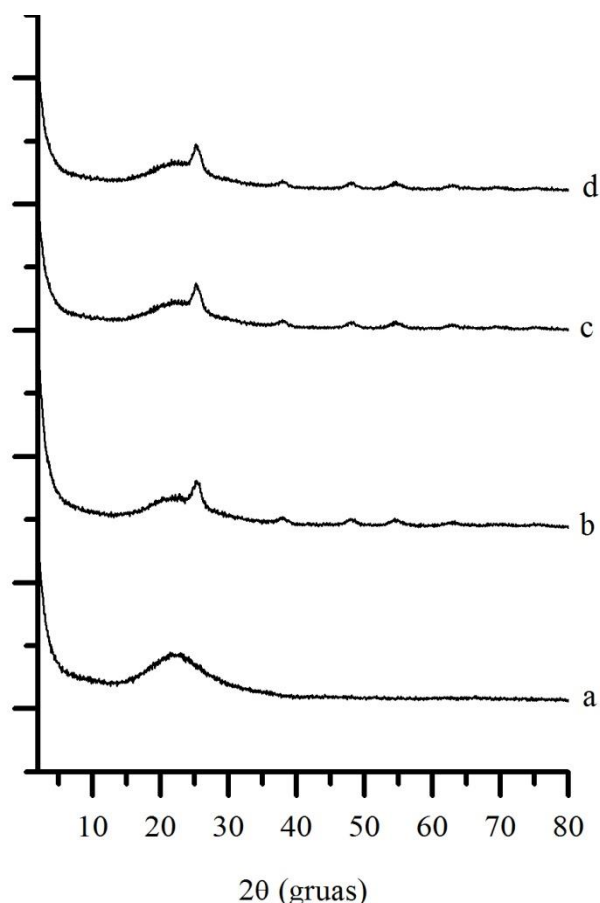


Figura 29. Difratomogramas dos materiais T0( a ), T9 ( b ), T15 ( c ) e T23 ( d ).

Observa-se que os difratogramas dos materiais de sílica obtidos pelos diferentes métodos e dos materiais revestidos apresentam um halo característico da sílica com estrutura amorfa em  $22^\circ$ .<sup>35,67</sup> Em  $2^\circ$  há um pico ascendente que pode indicar mesoporosidade dos materiais, tal propriedade será confirmada por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. Com a introdução de  $\text{TiO}_2$  ao material, a intensidade do pico amorfo da sílica diminui e aparecem novos picos – em aproximadamente  $25^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $75^\circ$  - indicando estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$ . O aumento da quantidade de  $\text{TiO}_2$  no material causa o aumento na intensidade desses picos. No anexo 7 encontra-se uma tabela relacionando o ângulo  $2\theta$  com cada pico de difração para todos os materiais. Utilizando a base de dados RRUFF, todos os picos foram identificados como pertencentes a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (RRUFF ID 11317 no anexo 7). Comparando estes difratogramas com os de óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  calcinados na mesmas condições<sup>37</sup> e com estudos térmicos realizados por Hu e colaboradores;<sup>35</sup> pode-se inferir que a presença de sílica estabilizou quimicamente a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  impedindo a formação de rutilo (RRUFF ID 3181 no anexo 7).

### 5.3.4 Análise por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Análises de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas para determinar a área superficial específica e a porosidade dos materiais. Nas Figuras 30-32 se encontram as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais de  $\text{SiO}_2$  obtidos pelos três métodos sintéticos e  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  com diferentes espessuras de revestimento. Foram determinadas as isotermas para amostras em duplicata, a fim de verificar a reprodutibilidade na síntese dos materiais e pode-se observar que os materiais obtidos pelo método de Stöber clássico não apresentaram reprodutibilidade, mas os materiais em que foram usados o CTAB e TBAB foram reprodutíveis.

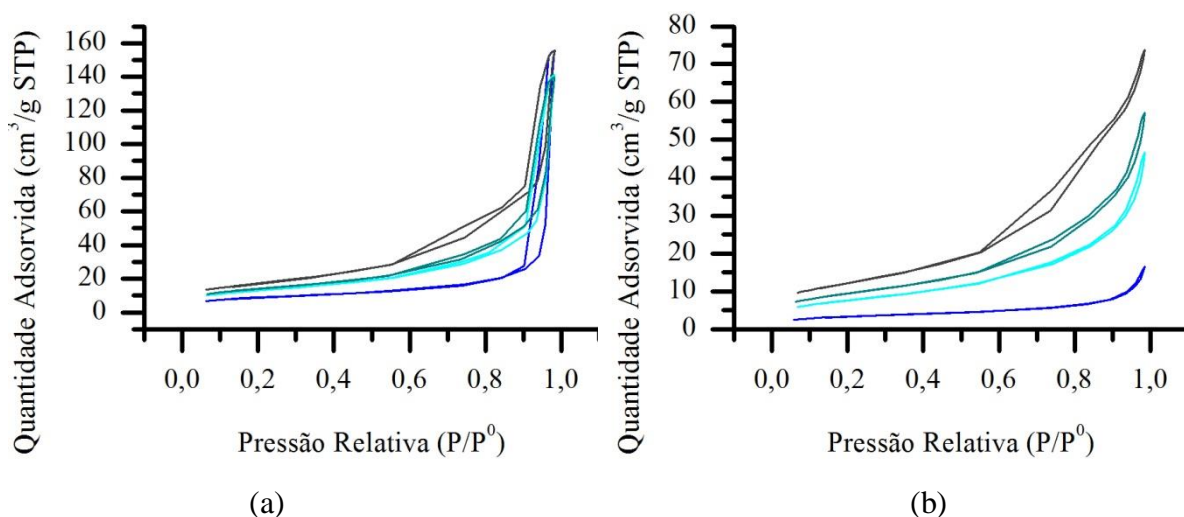


Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais S0 ( - ), S9 ( - ), S15 ( - ) e S23 ( - ) em duplicata (a) e (b).

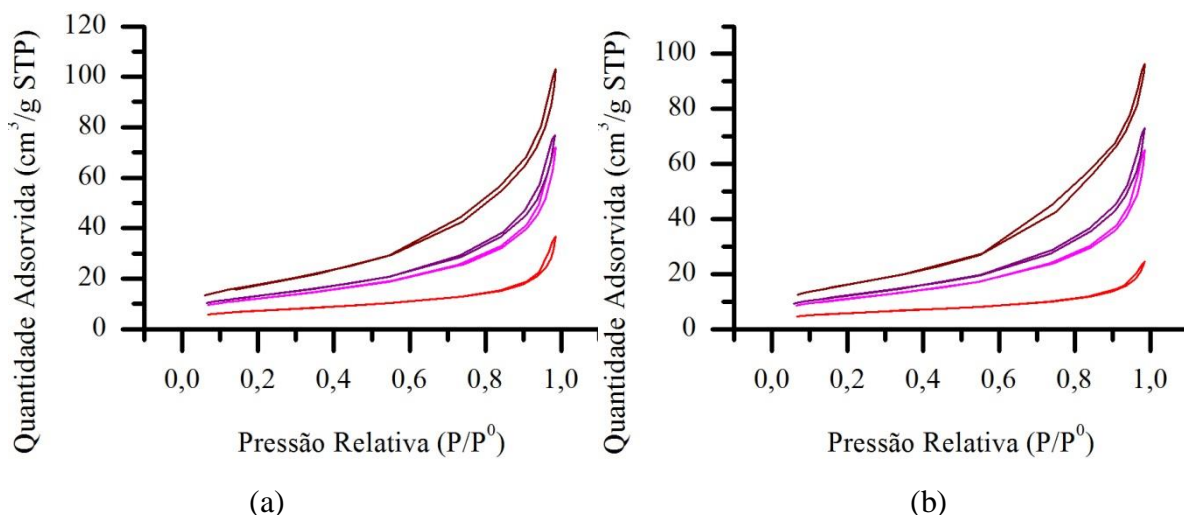


Figura 31. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais C0( - ), C9 ( - ), C15 ( - ) e C23 ( - ) em duplicata (a) e (b).

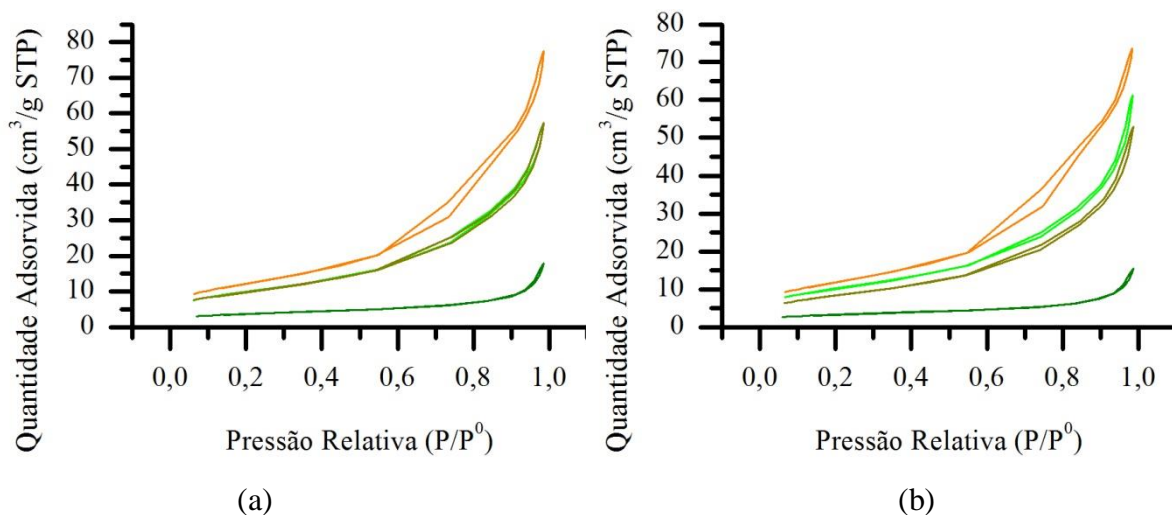


Figura 32. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais T0( - ), T9 ( - ), T15 ( - ) e T23 ( - ) em duplicata (a) e (b).

Os núcleos de sílica, C0 e T0, apresentaram isothermas do tipo II, característicos de partículas de Stöber não porosas.<sup>82</sup> As amostras que foram revestidas com TiO<sub>2</sub> (C9, C15, C23, S9, S15 e S23), as histereses são características do tipo IV, conforme IUPAC, associadas à condensação capilar em mesoporos.<sup>88</sup> Pelas isothermas confirma-se que com o aumento da quantidade de TiO<sub>2</sub>, ou seja, com o aumento do tamanho da partícula, a quantidade de adsorvida de nitrogênio aumenta. Na tabela IX são apresentadas as áreas superficiais específicas dos materiais obtidas pelo método BET com suas respectivas duplicatas, volume e tamanho de poros obtidos pela curva de adsorção pelo método BJH.

Tabela IX. Área superficial específica e porosidade dos materiais e respectivas duplicatas.

Material	Área superficial		Tamanho de poro		Volume de poro	
	específica BET (m <sup>2</sup> /g)		BJH (Å)		BJH (cm <sup>3</sup> /g)	
<b>S0</b>	12,1	32,1	100,5	315,4	0,0251	0,2410
<b>S9</b>	27,9	47,0	90,2	163,6	0,0735	0,2201
<b>S15</b>	34,1	50,1	88,8	150,4	0,0901	0,2178
<b>S23</b>	44,2	62,7	81,4	123,4	0,1157	0,2429
<b>C0</b>	21,0	26,5	81,8	94,4	0,0374	0,0564
<b>C9</b>	40,1	44,0	91,4	93,0	0,1029	0,1141
<b>C15</b>	44,3	47,8	88,5	89,1	0,1154	0,1215
<b>C23</b>	58,9	64,4	80,3	81,7	0,1513	0,1642
<b>T0</b>	13,6	12,1	101,6	103,0	0,0266	0,0230
<b>T9</b>	35,8	37,2	82,9	87,8	0,0901	0,0966
<b>T15</b>	30,5	35,7	87,8	83,3	0,0833	0,0903
<b>T23</b>	42,9	44,2	82,5	85,3	0,1152	0,1216

Avaliando a área superficial específica, observa-se que para todos os três tipos de síntese dos núcleos (S, C e T) houve um aumento na área relacionado ao aumento no tamanho de partícula e quantidade de TiO<sub>2</sub>, de acordo com o observado pelas isotermas. Pelo tamanho de poros conclui-se que todos os materiais obtidos são aparentemente mesoporosos, pois se encontram entre 20 e 500Å conforme definição da IUPAC.<sup>88</sup> Por outro lado, observando as histereses, os materiais de sílica pura não apresentam formato associado à condensação em mesoporos; portanto o tamanho de poros pode ter sido aumentado devido à condensação nos interstícios.<sup>82</sup>

Como mencionado anteriormente, os materiais de sílica obtidos pelo método de Stöber clássico não foram reprodutíveis e, portanto, nada se pode fazer concluir a partir dos valores obtidos. Por outro lado, os materiais obtidos pelos métodos modificados com CTAB e TBAB apresentaram valores muito semelhantes de área superficial específica, tamanho e volume de poros. Logo, os surfactantes foram essenciais para a produção de materiais reprodutíveis. Comparando a área superficial específica dos materiais de sílica, a maior área pertence ao material sintetizado com o surfactante de cadeia mais longa (CTAB) correspondendo praticamente ao dobro da área do material obtido com TBAB. Porém essa diferença entre

áreas diminuí quando os núcleos de sílica são revestido com TiO<sub>2</sub> devido a obstrução dos poros pela camada externa. A mesma interpretação pode ser aplicada para o volume de poros, maior no caso do material sintetizado com CTAB. O tamanho de poros é semelhante entre os materiais com mesmo revestimento, no entanto, o aumento da espessura do mesmo acabar por diminuir o tamanho de poros, como observado na tabela IX. A utilização de surfactante permitiu a indução de mesoporos nos materiais controlados pelo tamanho da cadeia orgânica. O surfactante de maior cadeia (CTAB) produziu materiais com maior área superficial específica e volume de poros. O revestimento dos núcleos de sílica com TiO<sub>2</sub> diminuiu o tamanho de poros por obstrução dos mesmos enquanto aumentou a área superficial específica pelo aumento do tamanho da partícula.

### 5.3.5 Potencial Zeta

Medidas de potencial zeta no pH das reações fotocatalíticas foram realizadas para compreender a interação entre os catalisadores e o poluente e os resultados são apresentados na Tabela X. Lee e colaboradores obtiveram ponto isoelétrico para materiais *core-shell* SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> entre 4,2 e 4,5 e para SiO<sub>2</sub> em 2,5; portanto, no pH de 5,7 estudado, espera-se que o potencial zeta seja negativo.<sup>80</sup>

Tabela X. Potencial Zeta de alguns materiais.

Material	Potencial Zeta (mV)
S0	-26,0
S9	-23,9
S15	-18,1
C0	-35,5
C9	-15,3
C15	-27,0
C23	-22,8
T0	-26,9
T15	-16,6
T23	-17,2

Para todos os materiais, a carga superficial tem módulo negativo em soluções aquosas com pH de 5,71; então, nessas condições, os catalisadores têm os grupos silanóis e titanóis de

superfície desprotonados atraindo mais fortemente moléculas catiônicas. Portanto, as moléculas de azul de metileno (Figura 34), cuja porção orgânica dissociada em meio aquoso possui carga positiva, interagem efetivamente com os catalisadores permitindo sua degradação.

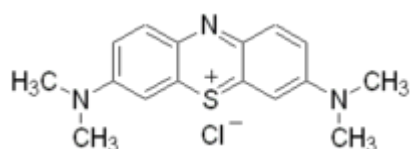


Figura 33. Molécula de azul de metileno.

#### 5.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Testes de fotodegradação do corante azul de metileno foram realizados com intuito de avaliar a aplicabilidade dos fotocatalisadores desenvolvidos nesse trabalho. Em um experimento típico, a degradação de azul de metileno foi monitorada pelos espectros na região do ultravioleta visível (UV-Vis) das alíquotas coletadas nos tempos -30min, 0min (instante em que a lâmpada é ligada), 7min, 14min, 21min, 28min, 35min e 42min. Esse monitoramento está representado na Figura 34.

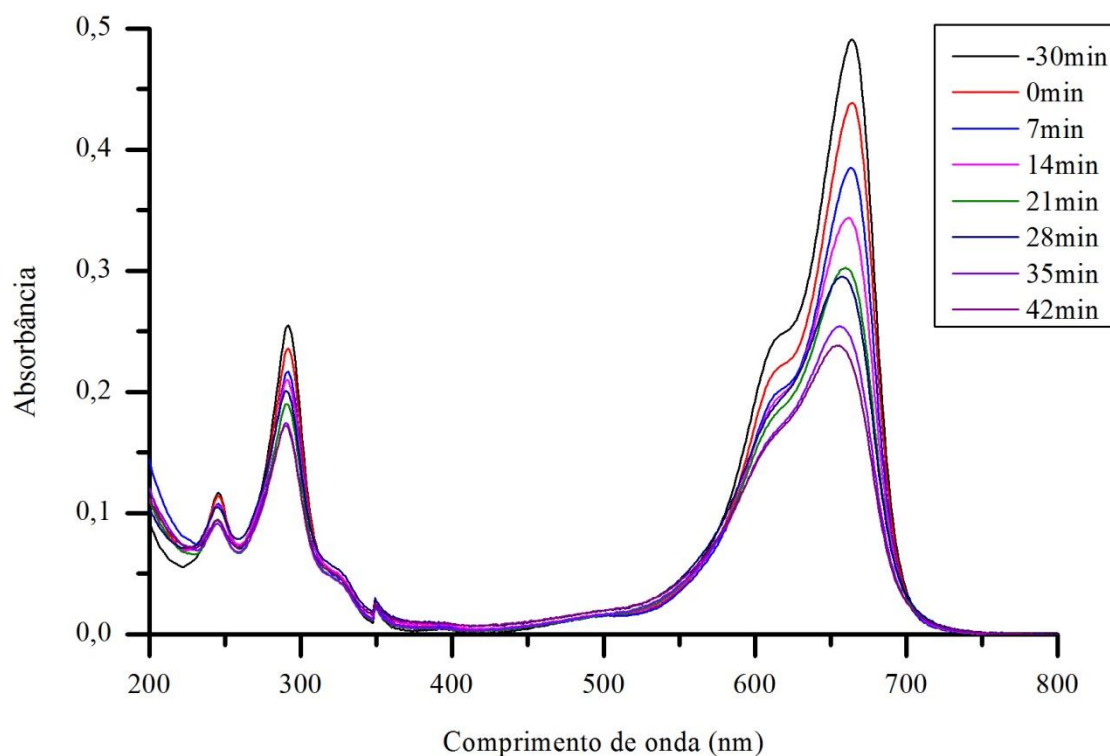


Figura 34. Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T9.



A partir da Figura 34, verifica-se que a banda de absorção mais intensa do azul de metileno ocorre em 664nm. Logo, a concentração de azul de metileno pode ser monitorada por espectroscopia de UV-Vis utilizando uma curva de calibração que se encontra no anexo 8. A regressão linear produziu a equação 25 que correlaciona a concentração de corante (X) em  $\text{mgL}^{-1}$  com a absorção (Y), com coeficiente de regressão de 0,9975.

$$Y = 0,0106 + 0,1271 * X \quad (25)$$

Em todos os experimentos, a solução aquosa de corante e o catalisador foram mantidos em agitação durante 30 min para que fosse atingido o equilíbrio de adsorção. Um experimento foi realizado totalmente no escuro durante 60 minutos para confirmar o estabelecimento do equilíbrio de adsorção em 30 minutos de acordo com a Figura 35.

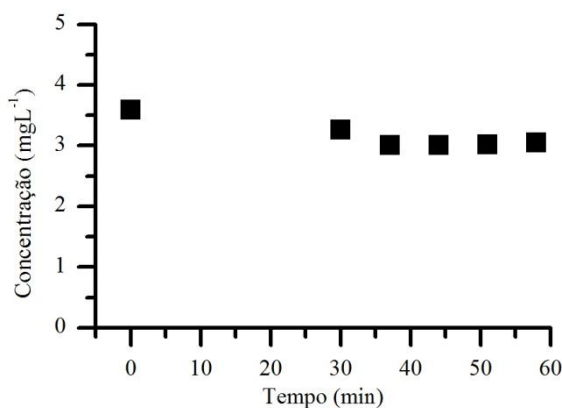


Figura 35. Teste de adsorção do azul de metileno com o material S9.

A partir desse estudo de adsorção, pode-se inferir que, após 30min, não há variação significativa na concentração de azul de metileno, ou seja, o equilíbrio de adsorção é atingido. Logo, todos os materiais foram mantidos 30min no escuro antes de iniciar a fotodegradação pelo acendimento da lâmpada. A atividade dos materiais de  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  foi, então, mensurada pela degradação da solução de corante de azul de metileno e comparada à atividade do catalisador comercial P25 utilizando a mesma quantidade que dos materiais de  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  (20mg) e em quantidade equivalente ao teor máximo de  $\text{TiO}_2$  encontrado nos materiais (5mg). Para fins de comparação, foram realizados testes sem catalisador em presença de luz (fotólise), testes com os núcleos de  $\text{SiO}_2$  e com o material de  $\text{TiO}_2$  puro. Todos os espectros obtidos nos testes catalíticos dos materiais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

P25 e fotólise são apresentados no anexo 9 e os gráficos da concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo, no anexo 10. Considerando que estes testes fotocatalíticos seguem uma cinética de *pseudo* primeira ordem, foram calculadas as constantes de velocidade para cada experimento através da diminuição da concentração de azul de metileno. Na Tabela XI, são apresentadas as constantes de velocidade e algumas das propriedades dos materiais que influenciam na fotodegradação.

Tabela XI. Constantes de velocidades das reações fotocatalíticas e características estruturais dos materiais de SiO<sub>2</sub>, de SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub> e do P25.

<b>Material</b>	<b>Constante de velocidade (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho médio de partícula (nm)</b>	<b>Espessura média do revestimento (nm)</b>	<b>Razão Ti/Si*</b>	<b>Área específica média (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho médio de poros (Å)</b>
<b>S0</b>	0,0022	446,1 ± 51,2	0	0	22,1	208,0
<b>S9</b>	0,0224	484,2 ± 31,3	38,1	0,19	37,4	126,9
<b>S15</b>	0,0213	502,1 ± 31,0	56,0	0,24	42,1	119,6
<b>S23</b>	0,0214	505,8 ± 45,5	59,7	0,41	53,4	102,4
<b>C0</b>	0,0025	320,6 ± 35,3	0	0	23,8	81,2
<b>C9</b>	0,0252	346,2 ± 42,2	25,6	0,20	42,1	92,2
<b>C15</b>	0,0176	349,7 ± 37,6	29,1	-	46,0	88,8
<b>C23</b>	0,0133	370,8 ± 40,9	50,2	0,38	61,6	81,5
<b>T0</b>	0,0018	411,6 ± 29,1	0	0	12,9	102,3
<b>T9</b>	0,0175	430,2 ± 30,4	18,6	0,23	36,5	85,3
<b>T15</b>	0,0206	442,4 ± 33,6	30,8	0,27	33,1	85,5
<b>T23</b>	0,0110	462,1 ± 36,5	50,5	0,39	43,6	83,9
<b>Fotólise</b>	0,0034	-	-	-	-	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,0051	-	-	-	-	-
<b>P25 20mg</b>	0,0371	-	-	-	-	-
<b>P25 5mg</b>	0,0177	-	-	-	-	-

\*obtida pelos dados de EDS.

Primeiramente comparando os materiais de sílica (S0, C0 e T0) com a fotólise, verificou-se que as constantes de velocidade foram semelhantes e próximas à zero; portanto, pode-se concluir que nem a fotólise nem os núcleos de sílica possuem atividade na

fotodegradação do azul de metileno. Confirma-se então a necessidade de desenvolvimento de um fotocatalisador que utilize a radiação para a produção de radicais capazes de levar esse poluente aos seus produtos de decomposição. O material de  $\text{TiO}_2$  puro apresentou atividade levemente superior a da fotólise evidenciando que a formação de aglomerados prejudica o acesso das moléculas de corante aos sítios ativos e a absorção de radiação, resultando em uma baixa eficiência na fotodegradação. Para melhorar a atividade das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é essencial a presença de um suporte que evite a formação de aglomerados.

Os materiais revestidos com núcleo obtido pelo método de Stöber clássico (S9, S15 e S23) apresentaram atividades similares. Porém, como já mostrado pelas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, como os materiais não apresentaram reprodutibilidade, esses resultados não puderam ser correlacionados às propriedades do material.

Por outro lado, os materiais revestidos com núcleos obtidos pelos métodos de Stöber modificado com CTAB (C9, C15 e C23) e TBAB (T9, T15 e T23), apresentaram atividade estritamente dependente do tamanho de partícula e teor de  $\text{TiO}_2$ . Observa-se pela tabela XI que para os materiais sintetizados com TBAB, a atividade aumenta de 9 para 15% e então diminui em 23% enquanto para os materiais sintetizados com CTAB - que possuíam menor tamanho de partícula - a atividade diminuiu com o aumento no teor de titânia. No entanto, não se observa uma correlação entre a atividade dos materiais e a área superficial específica ou porosidade. Portanto, existe uma espessura ótima de  $\text{TiO}_2$  que depende do tamanho de partícula do material. Na Figura 36 está representado o que ocorre quando se aumenta o teor de titânia no material. Inicialmente há deposição das nanopartículas de titânia sobre a sílica e então, com o aumento do teor de titânia, ocorre à extensão do recobrimento até atingir um teor ótimo. Ao exceder o teor ótimo de recobrimento, se formam aglomerados de nanopartículas sobre a sílica, facilitando a recombinação do par elétron-lacuna e diminuindo o número de sítios ativos disponíveis e a absorção de luz causando a diminuição da atividade. Nesse caso, um maior tamanho de partícula necessitaria mais  $\text{TiO}_2$  para atingir o teor ótimo. Correlacionando essa hipótese com o observado no MEV (Figuras 20-22), para os materiais com maior teor de titânia pode-se observar a formação de aglomerados sobre a sílica. Tais aglomerados são mais evidentes nas partículas de sílica de menor tamanho, sintetizadas com CTAB.

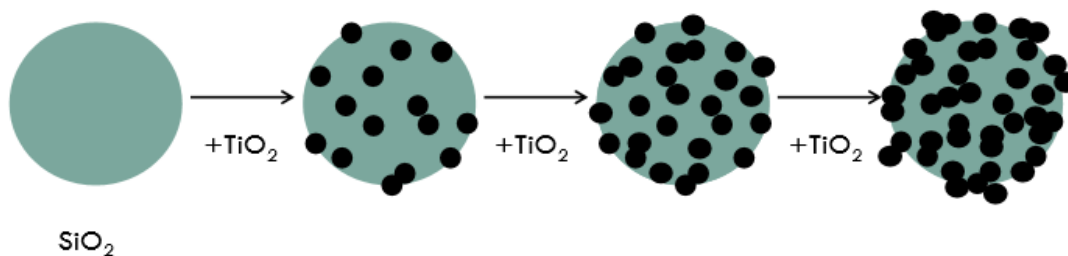


Figura 36. Esquema do revestimento com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre os núcleos de  $\text{SiO}_2$ .

Com a finalidade de mostrar as potencialidades de aplicação desses materiais, foram realizados testes comparativos com o catalisador comercial P25 Evonik. A partir da Tabela XI, pode-se observar que a constante de velocidade de 0,0371, corresponderia a uma atividade 50% maior do que as dos materiais produzidos. Como, nos testes catalíticos foram utilizados 20 mg de catalisador (P25 ou os materiais), a atividade do P25 estaria superestimada, já que o teor de  $\text{TiO}_2$  é 10 vezes maior do que o teor do material mais ativo. Assim quando a massa de P25 foi reduzida quatro vezes (5mg), a constante de velocidade decaiu a 0,0177, sendo menor que a dos materiais S9 e C9 que possuíam em torno de 2mg de  $\text{TiO}_2$  na sua composição. Este resultado mostra que os materiais produzidos são mais eficientes que o catalisador comercial P25. Salienta-se a possibilidade de recuperação e reutilização dos materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  produzidos enquanto o mesmo não pode ser realizado quando utilizado o catalisador comercial P25.

Os materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  mais ativos apresentaram constantes de velocidade de 0,0214; 0,0252 e 0,0206 referentes aos materiais S9, C9 e T15, respectivamente. Estes foram eleitos dentre outros com atividade semelhante devido ao menor teor de  $\text{TiO}_2$  utilizado.

O material de S9 foi dopado com 1% em massa de cobre ou 1% em massa de platina a fim de estudar o efeito dos metais como capturadores de elétrons. No entanto, como demonstrado na tabela XII, estes não apresentaram atividade substancialmente maior que dos materiais não dopados.

Tabela XII. Constante de velocidade (em  $\text{min}^{-1}$ ) na reação de degradação do azul de metileno dos materiais dopados com platina ou cobre e dos equivalentes sem dopagem.

<b>Material</b>	<b>Material não Dopado</b>	<b>Material Dopado com Cobre</b>	<b>Material Dopado com Platina</b>
<b>S0</b>	0,0022	0,0046	0,0051
<b>S9</b>	0,0224	0,0217	0,0154

As atividades dos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  dopados com cobre foram semelhantes aos análogos não dopados demonstrando que essa quantidade de dopante não foi suficiente para produzir efeito sobre o material. No caso da platina, a atividade do material dopado foi inferior à do material não dopado; a platina pode ter facilitado a recombinação de cargas. Todos os espectros obtidos para os testes catalíticos dos materiais dopados se encontram no anexo 11 bem como os gráficos da concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo, no anexo 12. Sabe-se que existe um teor ótimo de dopante que dependerá do tipo e concentração do mesmo, do método de preparação, das propriedades físico-químicas do catalisador, distribuição de dopante, intensidade da luz, entre outros.<sup>14,18</sup> Nos materiais produzidos, provavelmente, não houve uma distribuição homogênea de dopante, o que refletiu na baixa atividade dos mesmos. Maiores estudos envolvendo métodos de preparação e teor de dopante devem ser realizados para se obter conclusões consistentes.

## 6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram produzidos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  através dos métodos de Stöber e Stöber modificado com CTAB e TBAB. Para a obtenção de um núcleo homogeneamente esférico, realizou-se um estudo exploratório variando a quantidade de CTAB na síntese *sol-gel*. Durante esse estudo, não se obteve partículas com forma definida, mas pode-se observar que menores quantidades de surfactante tendem a formar partículas menores e mais homogêneas. Então, os núcleos puderam ser obtidos pelo método de Stöber clássico e modificados com  $0,5\text{mmolL}^{-1}$  de CTAB ou  $0,5\text{mmolL}^{-1}$  de TBAB; produzindo partículas de 446, 321 e 412nm de diâmetro, respectivamente.

Também foram testadas rotas sintéticas para o revestimento com  $\text{TiO}_2$  – *one pot* e mistura ácido/isopropanol/TiIP – sendo que, somente a rota que empregava água/isopropanol/TiIP, produziu nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em torno do núcleos de  $\text{SiO}_2$  sem formar aglomerados isolados. A partir da análise das imagens de MEV calculou-se as espessuras de revestimento que foram maiores para os materiais com mais  $\text{TiO}_2$ .

Por espectroscopia IV-ATR foi possível identificar as bandas referentes às ligações da sílica, mas nenhuma banda pertencente ao  $\text{TiO}_2$ . A utilização de sílica como *core* estabilizou a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  impedindo a formação de fase rutilo, como demonstrado pelo difratograma de raios X. O pontencial zeta demonstrou que a carga superficial das partículas é negativa no pH de 5,7; confirmando uma interação efetiva entre o catalisador e as moléculas de corante catiônico.

Pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, conclui-se que a presença de surfactante foi essencial para a reprodutibilidade do material. Além disso, o surfactante de maior cadeia (CTAB) produziu materiais com maior área superficial específica e volume de poros. Com o revestimento ocorreu diminuição no tamanho de poros por obstrução dos mesmos, enquanto aumentou a área superficial específica pelo aumento do tamanho da partícula.

A atividade dos materiais foi mensurada através da fotodegradação do corante azul de metileno e controlada por espectroscopia no UV-Vis. Os materiais mais ativos foram  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  com 9% de revestimento quando obtidos pelos métodos de Stöber e Stöber modificado com CTAB e com 15% de revestimento quando obtido pelo método de Stöber modificado com TBAB cujas constantes de velocidade são 0,0214; 0,0252 e 0,0206 referentes aos materiais S9, C9 e T15, respectivamente. Não se encontrou relação entre a atividade e a área superficial específica e porosidade. No entanto, a atividade está essencialmente

relacionada com o tamanho de partícula e a quantidade ótima de  $\text{TiO}_2$  necessária para revestir o núcleo de  $\text{SiO}_2$  sem formar aglomerados em sua superfície.

Observando a constante de velocidade do P25 (0,0371), este apresenta atividade cerca de 50% maior do que as dos materiais produzidos com o teor de  $\text{TiO}_2$  dez vezes maior do que o do material mais ativo. Diminuindo a quantidade de P25 para se igualar a do material com maior teor de  $\text{TiO}_2$ , a velocidade decaiu para 0,0177, menor que a dos melhores materiais. Sendo assim, os materiais de  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  com núcleo produzido pelo método de Stöber modificado com CTAB e TBAB e 9% ou 15%, respectivamente, em massa de  $\text{TiO}_2$  apresenta boa reprodutibilidade e maior atividade comparada à do catalisador comercial P25.

Os materiais dopados não apresentaram eficiência na fotodegradação do azul de metileno, provavelmente pelos metais atuarem como centros de recombinação do par elétron-lacuna ou pela distribuição não homogênea dos metais.

## 7 PERSPECTIVAS

Para complementar o trabalho realizado a fim de compreender melhor a correlação entre as propriedades dos materiais e atividade, alguns estudos adicionais podem ser realizados:

- Avaliar o efeito da concentração dos surfactantes CTAB e TBAB acima da CMC na síntese dos núcleos de sílica, que possivelmente resultarão em materiais com forma bastão;
- Obter imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais para que haja uma medida mais confiável do tamanho das partículas e espessura do revestimento e se confirme a formação da estrutura *core-shell*;
- Estudar as características de superfície dos materiais pelo uso de técnicas como molhabilidade e força atômica;
- Determinar a energia do *GAP* por refletância difusa e correlacionar a mudança na absorção com tamanho de partícula e razão Ti/Si;
- Realizar a análise de carbono orgânico total das soluções de azul de metileno após 42min de fotodegradação a fim de se certificar que o corante é mineralizado pela ação dos catalisadores na presença de luz;
- Estudar o teor ótimo de dopante nos materiais de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  obtidos pelos métodos de Stöber modificado com CTAB e TBAB;
- Avaliar a distribuição de dopante na amostra, que provavelmente ocorre por um processo coloidal, a partir da análise de quimissorção;
- Realizar testes com luz emitindo na região do visível para os materiais dopados com cobre e platina.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

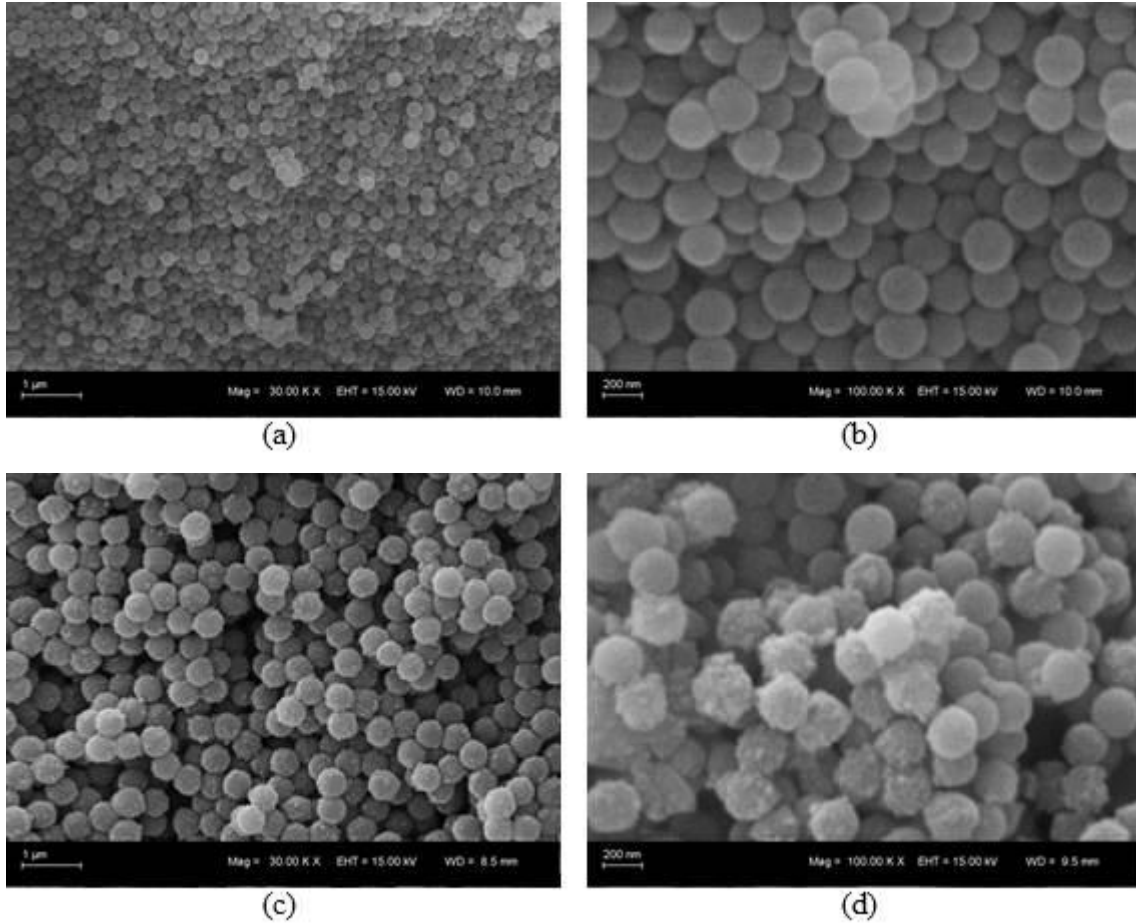
1. Vilani, R. M.; *Revista Brasileira de Pos-Graduação* **2013**, *10* (21), 817.
2. International, W. In *Living Planet Report*; WWF International, 2014.
3. Gallo, E.; Setti, A. F. F.; Magalhães, D. D. P.; Machado, J. M. H.; Buss, D. F.; Netto, F. D. A. F.; Buss, P. M.; *Ciência & Saúde Coletiva* **2012**, *17* (6), 1457.
4. Jardim, W. F.; *Química Nova* **1992**, *15* (2), 3.
5. Moraes, D. S. D. L.; Jordão, B. Q.; *Revista de Saúde Pública* **2002**, *36* (3), 370.
6. Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T.; *Environment International* **2015**, *75*, 33.
7. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P.; *Química Nova* **2000**, *23* (4), 504.
8. Asghar, A.; Abdul Raman, A. A.; Wan Daud, W. M. A.; *Journal of Cleaner Production* **2015**, *87*, 826.
9. Gadipelly, C.; Yadav, G. D.; Rathod, V. K.; Marathe, K. V.; Pérez-González, A.; Ortiz, I.; Ibáñez, R.; *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (29), 11571.
10. Ashrafi, O.; Yerushalmi, L.; Haghghat, F.; *Journal of Environmental Management* **2015**, *158*, 146.
11. Ioannou, L. A.; Puma, G. L.; Fatta-Kassinos, D.; *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *286*, 343.
12. Britto, J. M.; Rangel, M. d. C.; *Química Nova* **2008**, *31* (1), 114.
13. Marcelino, R.; Queiroz, M.; Amorim, C.; Leão, M.; Brites-Nóbrega, F.; *Environ Sci Pollut Res* **2015**, *22* (2), 762.
14. Ahmed, S.; Rasul, M.; Martens, W.; Brown, R.; Hashib, M. A.; *Desalination* **2010**, *261* (1-2), 3.
15. Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chemical Reviews* **1993**, *93* (1), 341.
16. Wachs, I. E.; Phivilay, S. P.; Roberts, C. A.; *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2606.
17. Ziolli, R. L.; Jardim, W. F.; *Química Nova* **1998**, *21* (3), 319.
18. Mohamed, R. M.; McKinney, D. L.; Sigmund, W. In *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **2012**; *73*, 1.
19. Liu, B. S.; Nakata, K.; Liu, S.; Sakai, M.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Takagi, K.; Fujishima, A.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (13), 7471.
20. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chemical Reviews* **1995**, *95* (1), 69.
21. Nogueira, R., F. P.; Jardim, W. F.; *Química Nova* **1998**, *21* (1), 69.
22. Diesen, V.; Jonsson, M.; *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (19), 10083.
23. Braham, R. J.; Harris, A. T.; *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (19), 8890.
24. Rajh, T.; Dimitrijevic, N.; Bissonnette, M.; Koritarov, T.; Konda, V. In *Chem. Rev.*, **2014**; *114* (19), 10177.
25. Cargnello, M.; Gordon, T.; Murray, C. In *Chem. Rev.*, **2014**; *114* (19), 9319.
26. Chen, X.; Mao, S. S. In *Chem. Rev.*, **2007**; *107*, 2891.
27. Jiang, X.; Wang, T.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (12), 4441.
28. Li, W.; Bai, Y.; Liu, C.; Yang, Z.; Feng, X.; Lu, X.; van Der Laak, N.; Chan, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (14), 5423.
29. Sang, L. X.; Zhao, Y.; Burda, C. In *Chem. Rev.*, **2014**; *114*, 9283.
30. Leshuk, T.; Parviz, R.; Everett, P.; Krishnakumar, H.; Varin, R.; Gu, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (6), 1892.

31. Folli, A.; Bloh, J.; Strom, M.; Madsen, T. P.; Henriksen, T.; Macphee, D.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (5), 830.
32. Daghbir, R.; Drogui, P.; Robert, D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 130226090752004.
33. Damato, T. C.; de Oliveira, C. C. S.; Ando, R.; Camargo, P. A.; *Langmuir* **2013**, *29* (5), 1642.
34. Guo, H.; Zhao, X.; Guo, H. L.; Zhao, Q.; *Langmuir* **2003**, *19* (23), 9799.
35. Hu, J. L.; Qian, H. s.; Li, J. J.; Hu, Y.; Li, Z. Q.; Yu, S. H.; *Particle & Particle Systems Characterization* **2013**, *30* (4), 306.
36. Taqui Khan, M. M.; Bhardwaj, R. C.; Bhardwaj, C.; *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *130* (2), 153.
37. Galdino, N. M. Catalisadores SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> dopados com (Fe(bpy)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> para fotodegradação de fenol. **2013**.
38. Aragay, G.; Pino, F.; Merkoci, A. In *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5317.
39. Hayes, R.; Ahmed, A.; Edge, T.; Zhang, H.; *Journal of Chromatography A* **2014**, *1357*, 36.
40. Chaudhuri, R. G.; Paria, S. In *Chem. Rev.*, 2012; Vol. 112.
41. Tong, H.; Enomoto, N.; Inada, M.; Tanaka, Y.; Hojo, J.; *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 329.
42. González-Ruiz, V.; Olives, A. I.; Martín, M. A.; *Trends in Analytical Chemistry* **2015**, *64*, 17.
43. Ramli, R. A.; Laftah, W. A.; Hashim, S.; *RSC Adv.* **2013**, *3* (36), 15543.
44. Zhang, Q.; Zaera, F.; Joo, J. B.; Yin, Y.; Lee, I.; *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (8), 1816.
45. He, D.; Wang, S.; Lei, L.; Hou, Z.; Shang, P.; He, X.; Nie, H.; *Chemical Engineering Science* **2015**, *125*, 108.
46. Guo, X.; Kim, Y.; Kim, G.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (19), 8313.
47. Wang, D.; Hisatomi, T.; Takata, T.; Pan, C.; Katayama, M.; Kubota, J.; Domen, K.; *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (43), 11252.
48. Bahadur, N. M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Kurayama, F.; Suzuki, N.; *Materials Research Bulletin* **2010**, *45* (10), 1383.
49. Li, S. C.; Yu, K.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Song, C.; Yin, H.; Ren, Q.; Zhu, Z.; *Crystengcomm* **2013**, *15* (9), 1753.
50. Perera, D.; Lorek, R.; Khnayzer, R.; Moroz, P.; Connor, T.; Khon, D.; Diederich, G.; Kinder, E.; Lambright, S.; Castellano, F. et al.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (43), 22786.
51. Deng, Y.; Qi, D.; Deng, C.; Zhang, X.; Zhao, D.; *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (1), 28.
52. Chen, W.; Ruan, H.; Hu, Y.; Li, D.; Chen, Z.; Xian, J.; Chen, J.; Fu, X.; Shao, Y.; Zheng, Y.; *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14* (19), 6295.
53. Linley, S.; Leshuk, T.; Gu, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (7), 2540.
54. Zhou, J.; Chen, M.; Qiao, X.; Wu, L.; *Langmuir* **2006**, *22* (24), 10175.
55. Wang, R. H.; Wang, X.; Xin, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (1), 82.
56. Zhang, X.; Zhu, Y.; Yang, X.; Wang, S.; Shen, J.; Lin, B.; Li, C.; *Nanoscale* **2013**, *5* (8), 3359.
57. Li, J.; Cushing, S.; Bright, J.; Meng, F.; Senty, T.; Zheng, P.; Bristow, A. D.; Wu, N.; *ACS Catal.* **2013**, *3* (1), 47.
58. Liu, H.; Shao, G.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Liang, J.; Liu, X.; Jia, H.; Xu, B. S.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (30), 16182.
59. Tom, R.; Nair, A.; Singh, N.; Aslam, M.; Nagendra, C.; Philip, R.; Vijayamohan, K.; Pradeep, T.; *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3439.

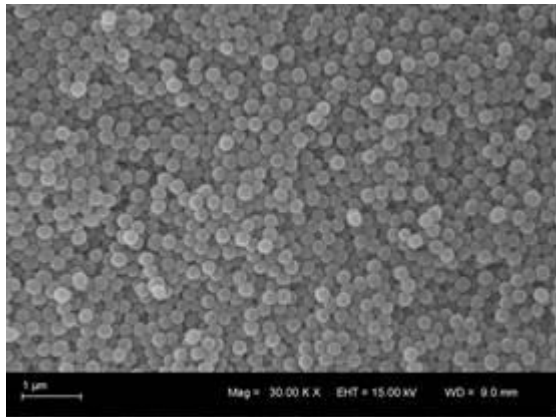
60. Kuai, L.; Yu, X.; Wang, S.; Sang, Y.; Geng, B.; *Langmuir* **2012**, 28 (18), 7168.
61. Li, W.; Wu, Z.; Wang, J.; Elzatahry, A. A.; Zhao, D.; *Chem. Mat.* **2014**, 26 (1), 287.
62. Bernardes, A. A.; Bulhosa, M. C. S.; Gonçalves, F. F.; D'Oca, M., G. Montes; Wolke, S. I.; Dos Santos, J. H. Z.; *Química Nova*, **2011**, 34 (8), 1343.
63. Bahadur, J.; Sen, D.; Mazumder, S.; Sastry, P.; Paul, B.; Bhatt, H.; Singh, S. G.; *Langmuir* **2012**, 28 (31), 11343.
64. Lee, D.; Omolade, D.; Cohen, R.; Rubner, M.; *Chem. Mat.* **2007**, 19 (6), 1427.
65. Liu, C.; Yang, D.; Jiao, Y.; Tian, Y.; Wang, Y.; Jiang, Z.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (9), 3824.
66. Hu, Y.; Li, C.; Gu, F.; Zhao, Y.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 432, 15.
67. Gholami, T.; Bazarganipour, M.; Salavati-Niasari, M.; Bagheri, S.; *J Mater Sci: Mater Electron* **2015**, 26 (8), 6170.
68. Qu, H.; Tong, S.; Song, K.; Ma, H.; Bao, G.; Pincus, S.; Zhou, W.; Connor, C.; *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, 29 (33), 10573.
69. Zhang, J.; Liu, Z.; Han, B.; Li, Z.; Yang, G.; Li, J.; Chen, J.; *The Journal of Supercritical Fluids* **2006**, 36 (3), 194.
70. Wang, W.; Sa, Q. N.; Chen, J.; Wang, Y.; Jung, H.; Yin, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (14), 6478.
71. Wang, S.; Wang, T.; Chen, W.; Hori, T.; *Chemical Communications* **2008**, (32), 3756.
72. Resende, S. F.; Nunes, E. H. M.; Houmard, M.; Vasconcelos, W. L.; *Journal of Colloid And Interface Science* **2014**, 433, 211.
73. Guo, N.; Liang, Y.; Lan, S.; Liu, L.; Ji, G.; Gan, S.; Zou, H.; Xu, X.; *Applied Surface Science* **2014**, 305, 562.
74. Li, G.; Kang, E.; Neoh, K.; Yang, X. L.; *Syntheses. Langmuir* **2009**, 25 (8), 4361.
75. Ohno, T.; Numakura, K.; Itoh, H.; Suzuki, H.; Matsuda, T.; *Advanced Powder Technology* **2011**, 22 (3), 390.
76. Wang, T.; Su, Q.; Xu, Y.; Shen, S.; Yang, R.; Wang, L.; Liu, B.; Jiang, G.; Chen, W.; Wang, S.; *Materials Letters* **2013**, 109, 243.
77. Zhao, L.; Yu, J.; Cheng, B.; *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178 (6), 1818.
78. Son, S.; Hwang, S. H.; Kim, C.; Yun, J. Y.; Jang, J.; *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 5 (11), 4815.
79. Ullah, S.; Ferreira-Neto, E. P.; Pasa, A. A.; Alcântara, C. C. J.; Acuña, J. J. S.; Bilmes, S. A.; Ricci, M. L. M.; Landers, R.; Fermino, T. Z.; Rodrigues-Filho, U. P.; *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 179, 333.
80. Lee, J.-W.; Kong, S.; Kim, W.-S.; Kim, J.; *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 106 (1), 39.
81. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *Journal of Colloid And Interface Science* **1968**, 26 (1), 62.
82. Plumeré, N.; Ruff, A.; Speiser, B.; Feldmann, V.; Mayer, H. A.; *Journal of colloid and interface science* **2012**, 368 (1), 208.
83. Cirne, M. F. d. R.; Wolke, S. I.; UFRGS, Ed., 2012.
84. Cho, Y.-J.; Kim, H.-i.; Lee, S.; Choi, W.; *Journal of Catalysis* **2015**, 330, 387.
85. Park, H.; Ou, H.-H.; Colussi, A. N. J.; Hoffmann, M. R.; *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119 (19), 4658.
86. Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J.; *Applied Catalysis B-Environmental* **1998**, 18 (3-4), 281.
87. Lim, J.; Yeap, S.; Che, H.; Low, S.; *Nanoscale Res Lett* **2013**, 8 (1), 1.
88. Sing, K. S.; *Pure and applied chemistry* **1985**, 57 (4), 603.

## 9 ANEXOS

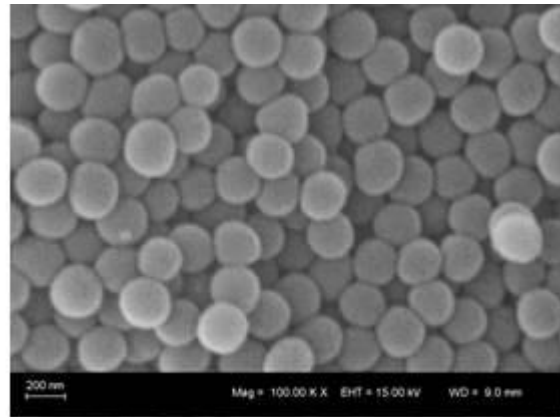
### 9.1 IMAGENS DE MEV DOS MATERIAIS DOPADOS



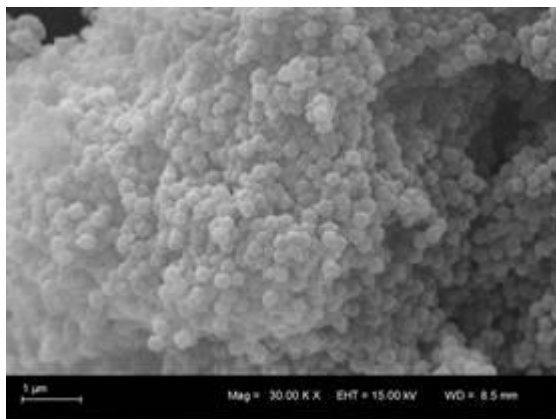
Imagens de MEV dos materiais S0 dopado com 1% em massa de cobre com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b) e S9 dopado com 1% em massa de cobre com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d).



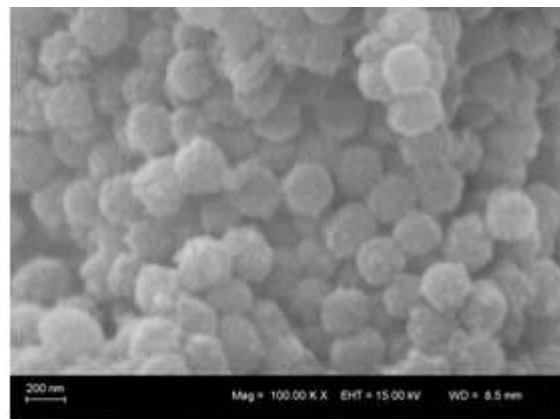
(a)



(b)



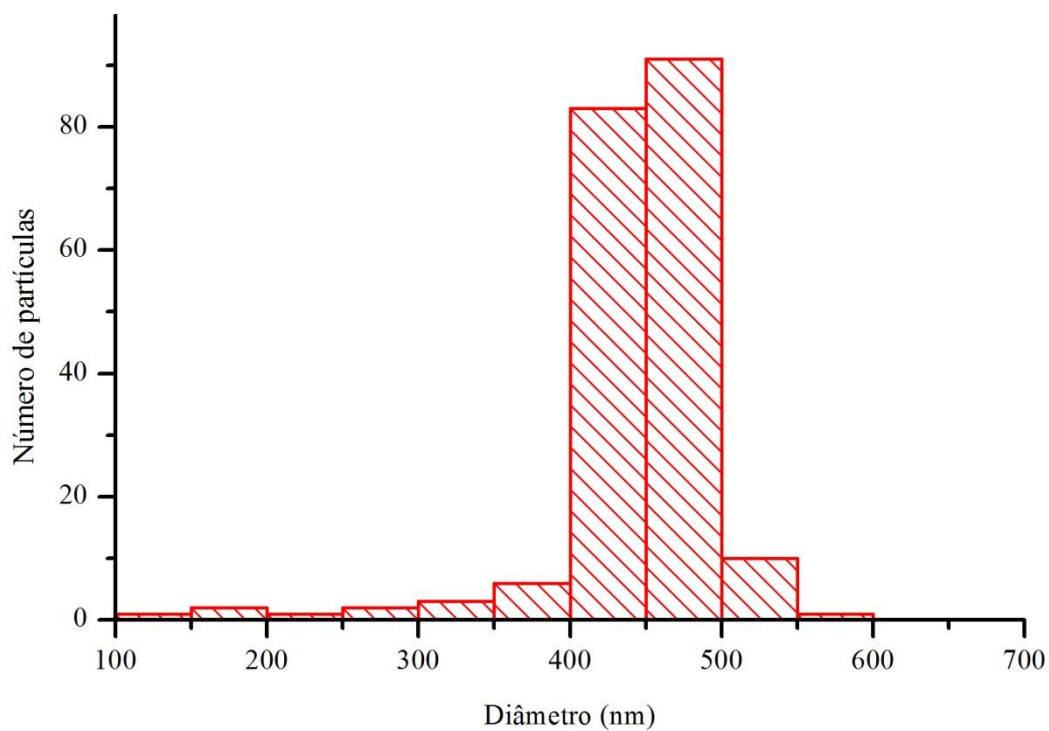
(c)



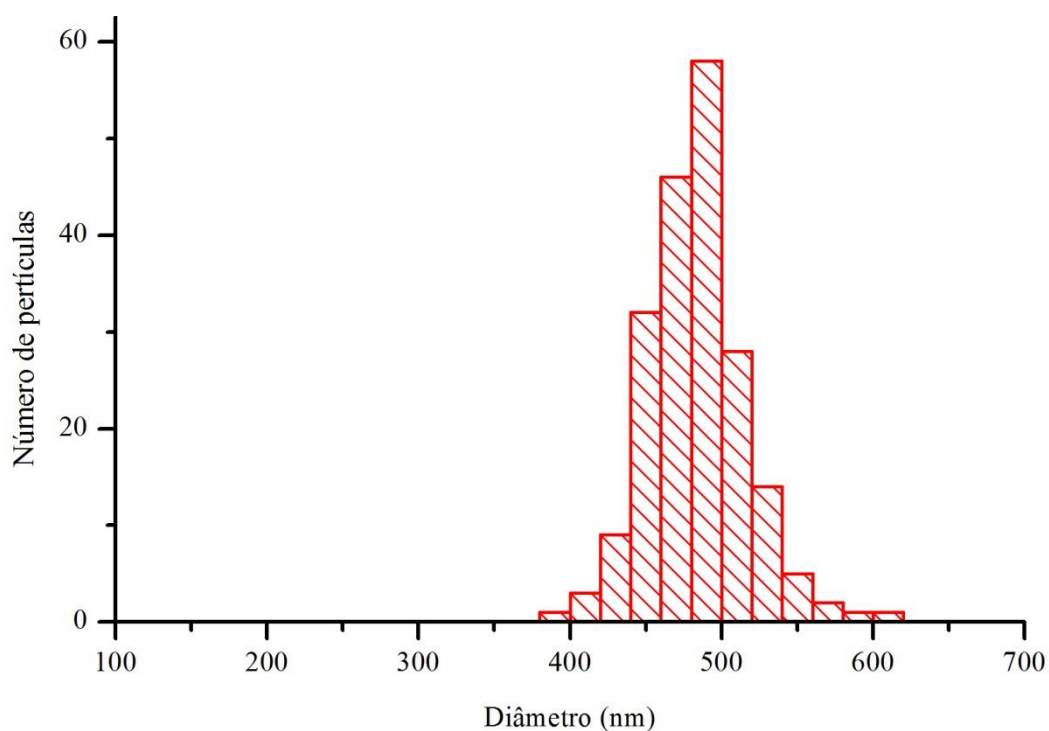
(d)

Imagens de MEV dos materiais S0 dopado com 1% em massa de platina com magnificação de 30 mil vezes (a) e 100 mil vezes (b) e S9 dopado com 1% em massa de platina com magnificação de 30 mil vezes (c) e 100 mil vezes (d).

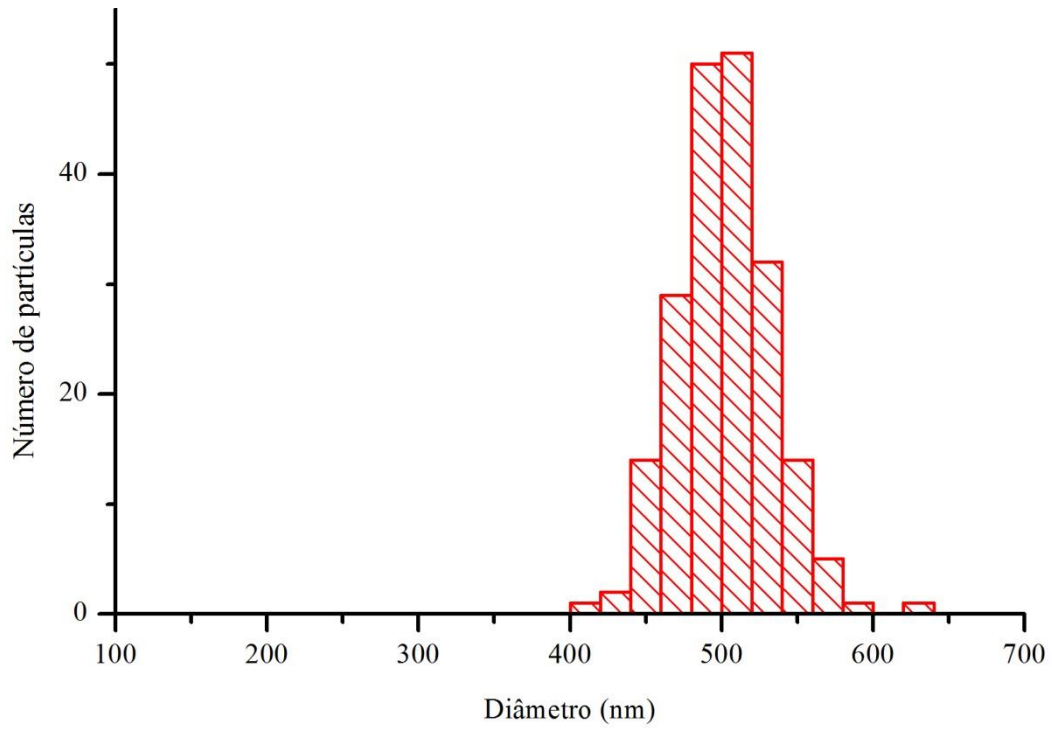
## 9.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA



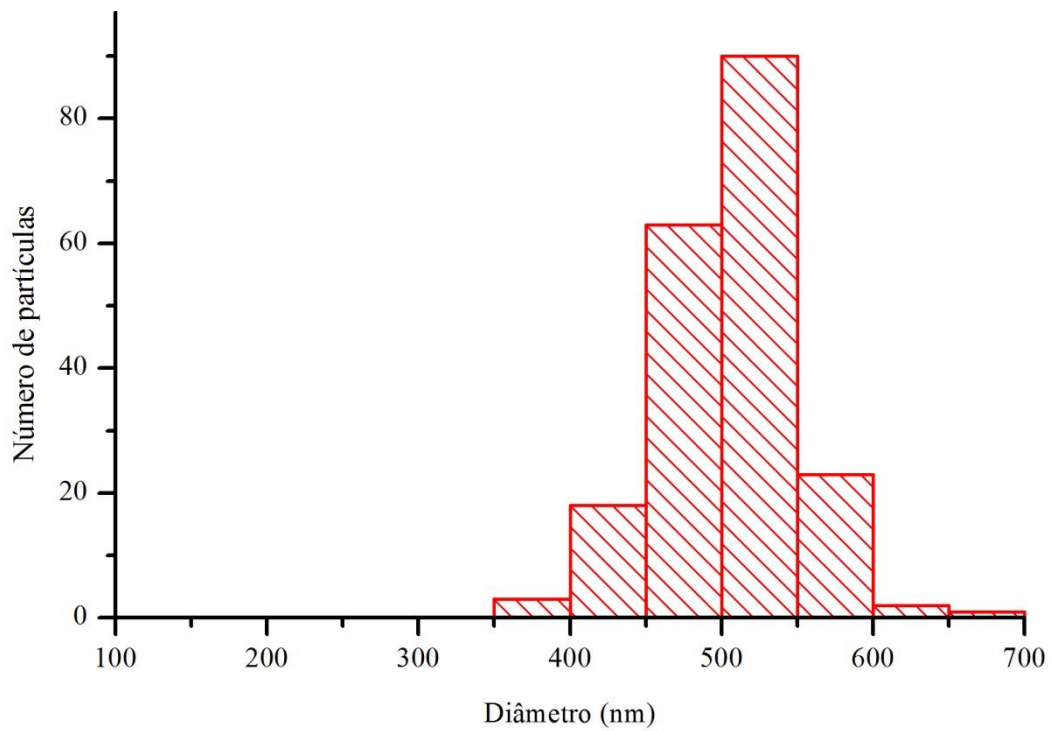
Distribuição de tamanho de partícula do material S0.



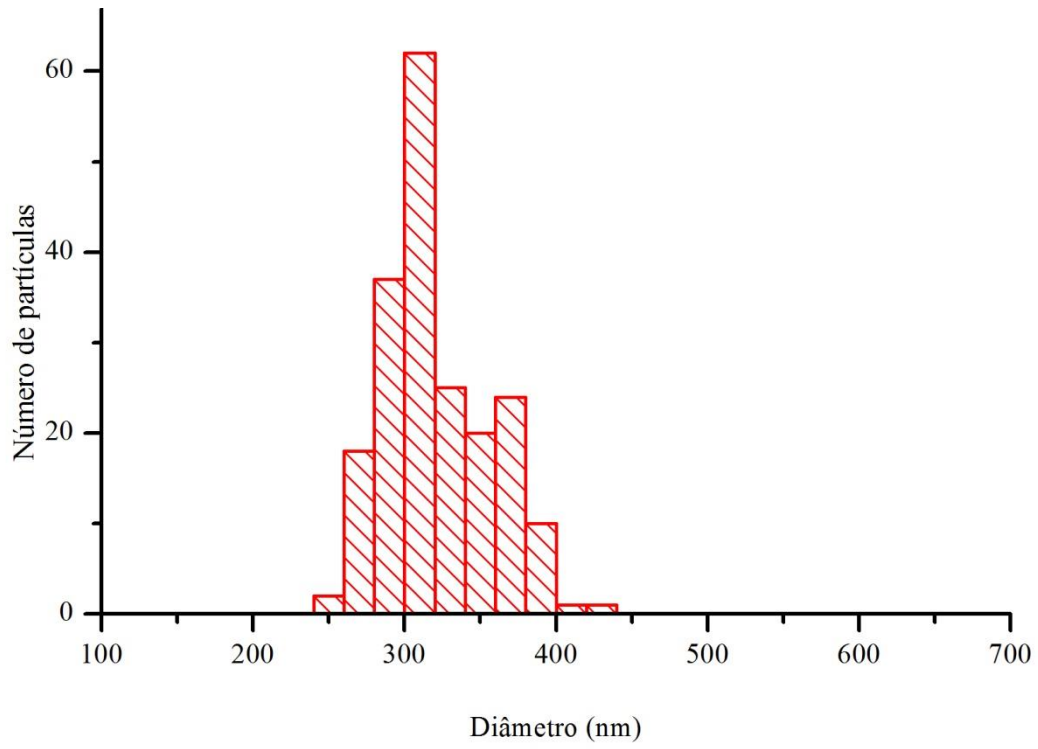
Distribuição de tamanho de partícula do material S9.



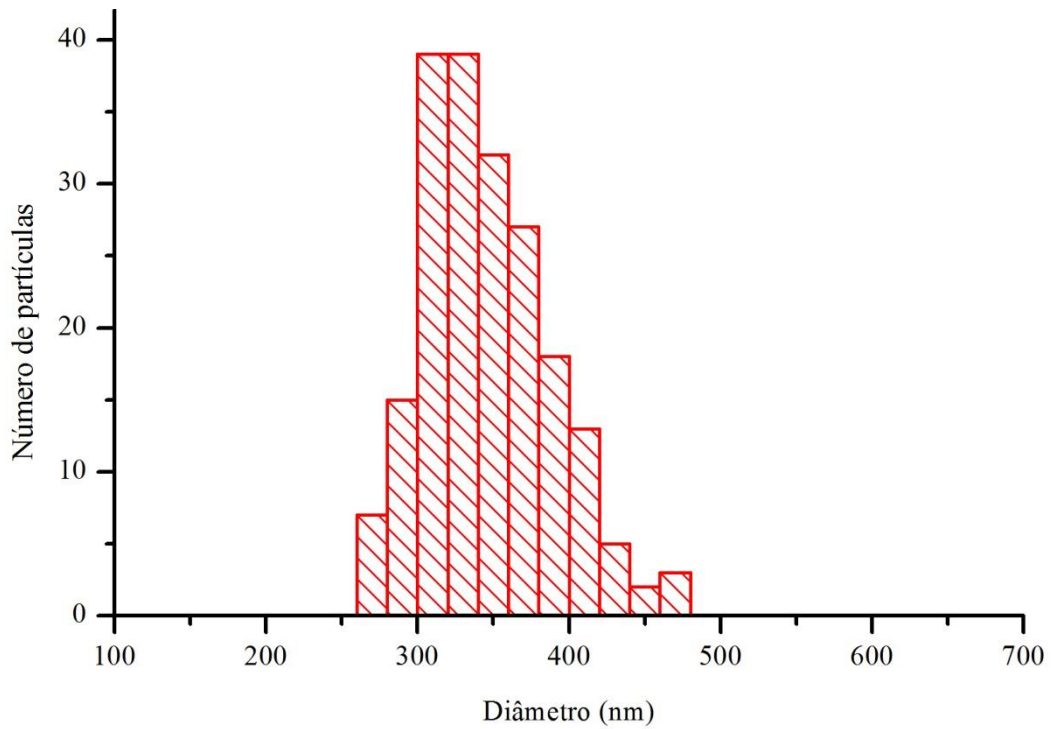
Distribuição de tamanho de partícula do material S15.



Distribuição de tamanho de partícula do material S23.

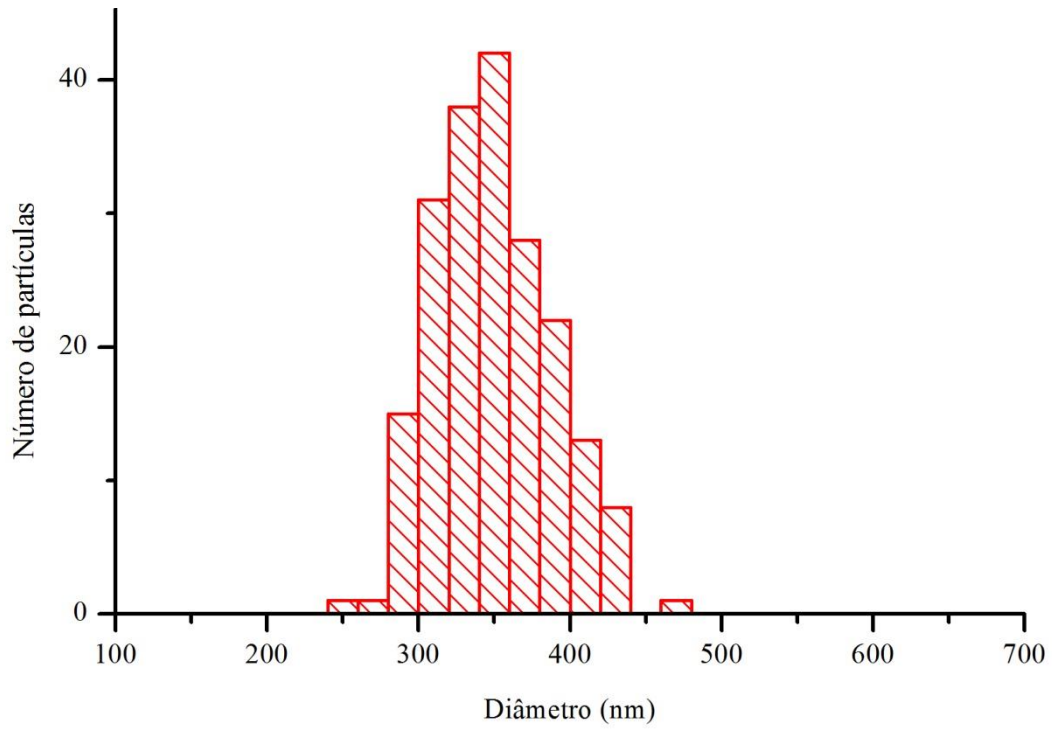


Distribuição de tamanho de partícula do material C0.

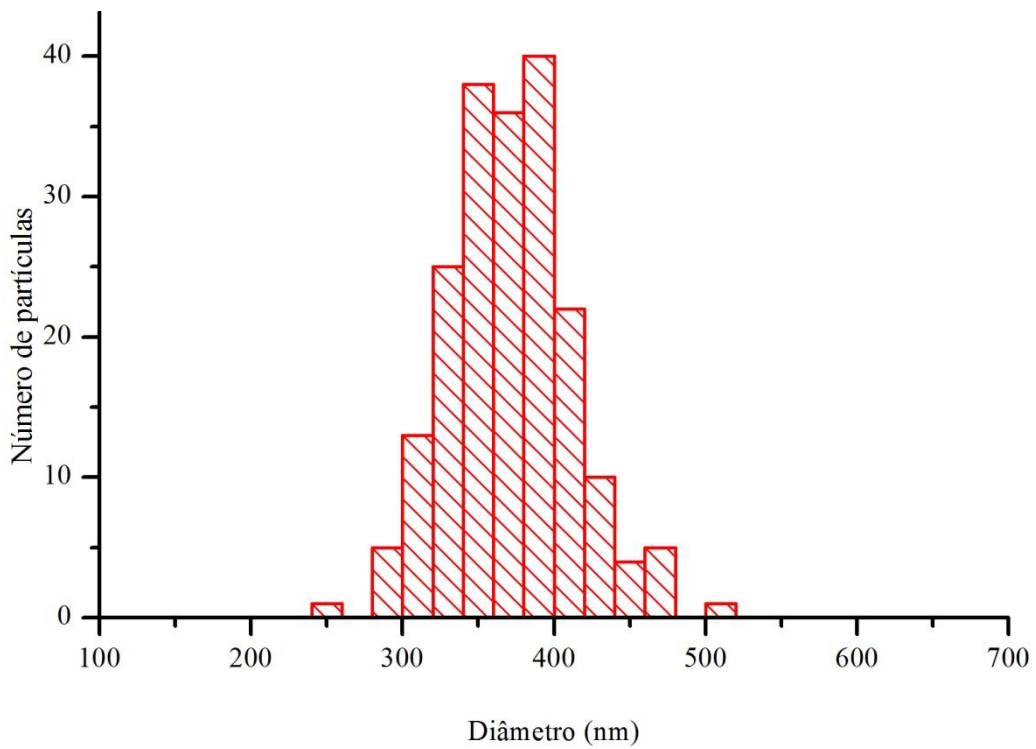


Distribuição de tamanho de partícula do material C9.

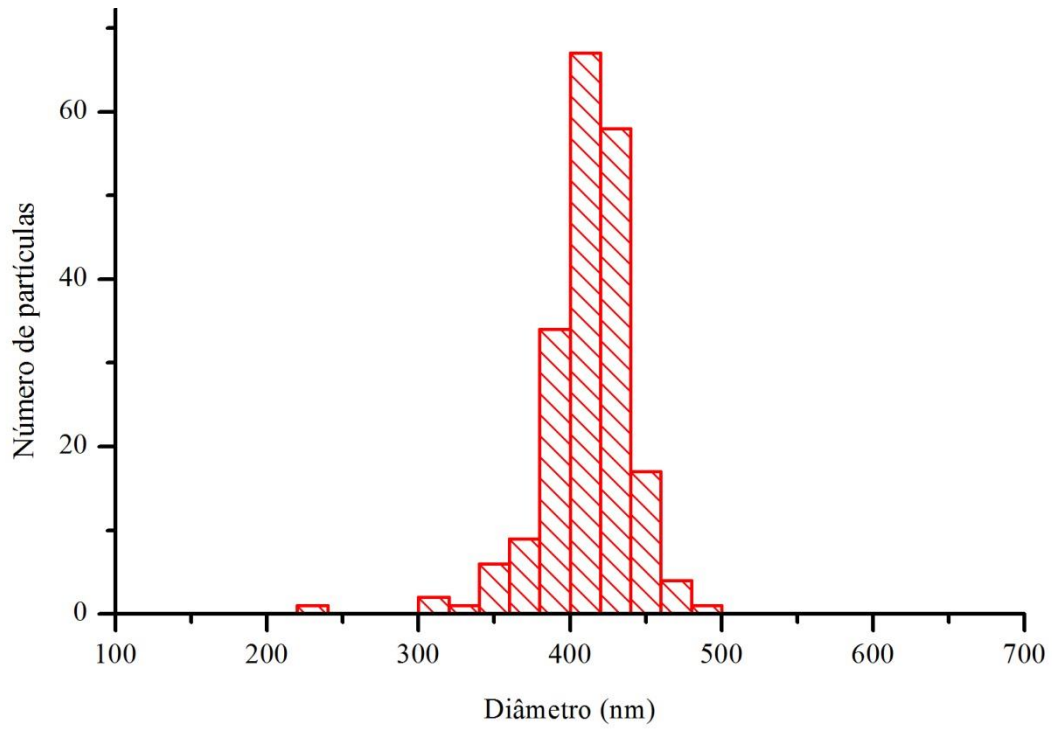




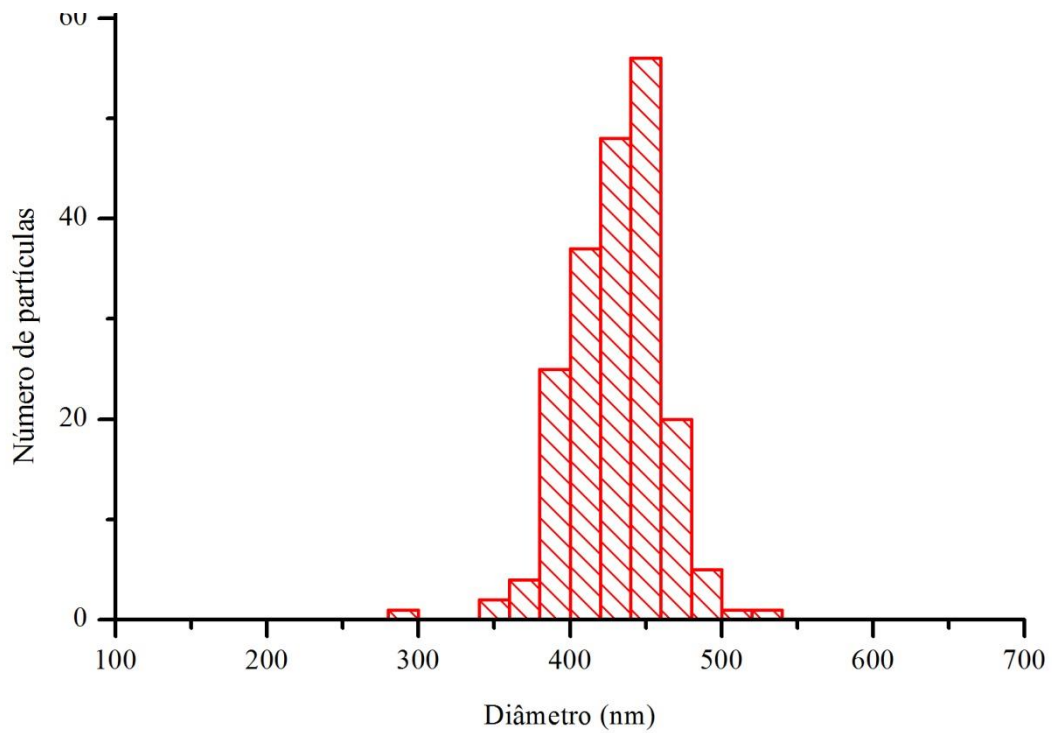
Distribuição de tamanho de partícula do material C15.



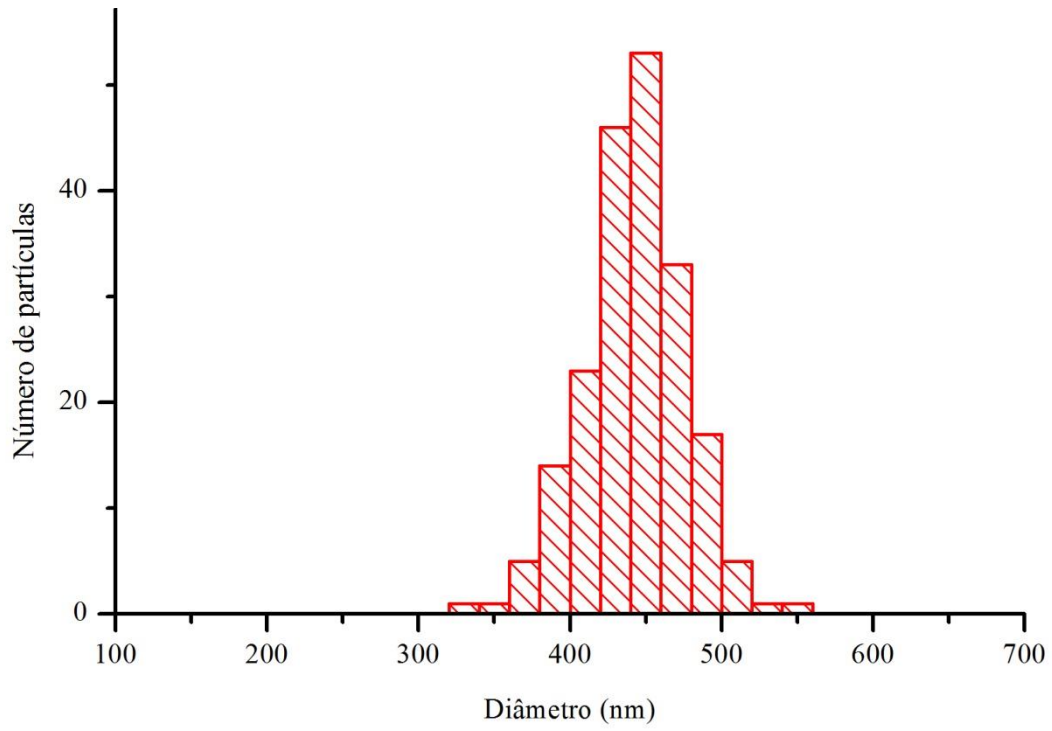
Distribuição de tamanho de partícula do material C23.



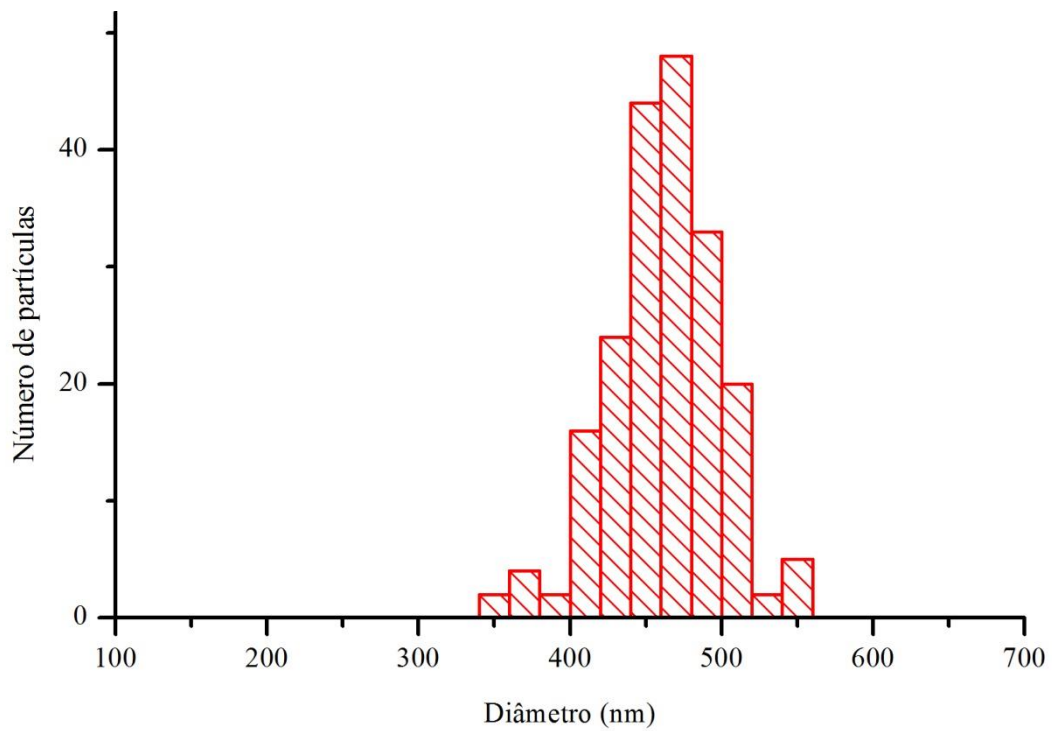
Distribuição de tamanho de partícula do material T0.



Distribuição de tamanho de partícula do material T9.



Distribuição de tamanho de partícula do material T15.



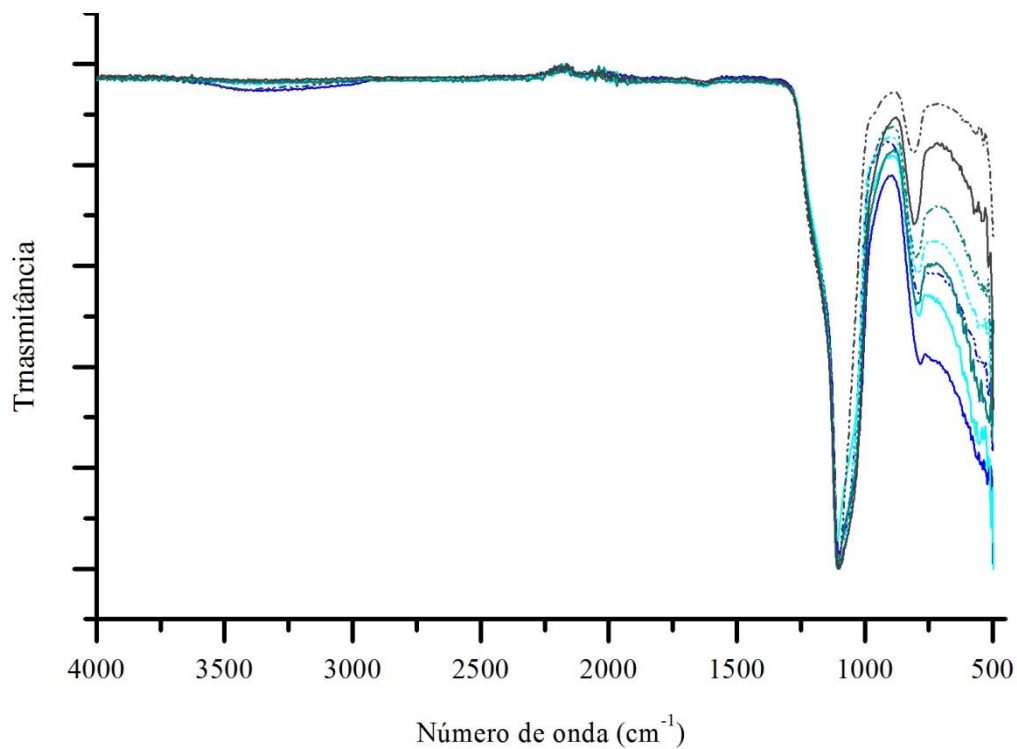
Distribuição de tamanho de partícula do material T23.

### 9.3 TAMANHO DE PARTÍCULA OBTIDO POR ESPALHAMENTO DE LUZ

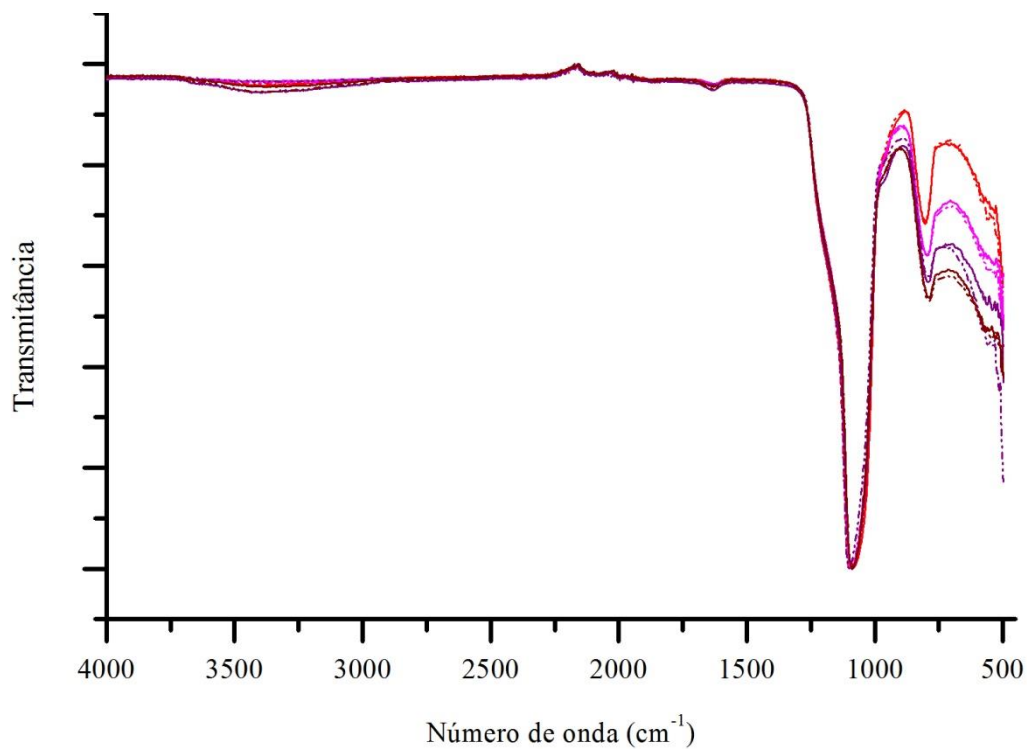
Material	Tamanho de partícula (nm)	
	A*	B*
S0	75534,7	-
S9	40,8	427,5
S15	414,0	489,8
S23	364,6	337,3
C0	288,5	223,6
C9	324,2	285,4
C15	452,7	1328,7
C23	305,0	284,9
T0	428,8	473,8
T9	2605,2	17,5
T15	11438,2	274,4
T23	1334,5	388,5

\*A e B são duplicatas do mesmo material.

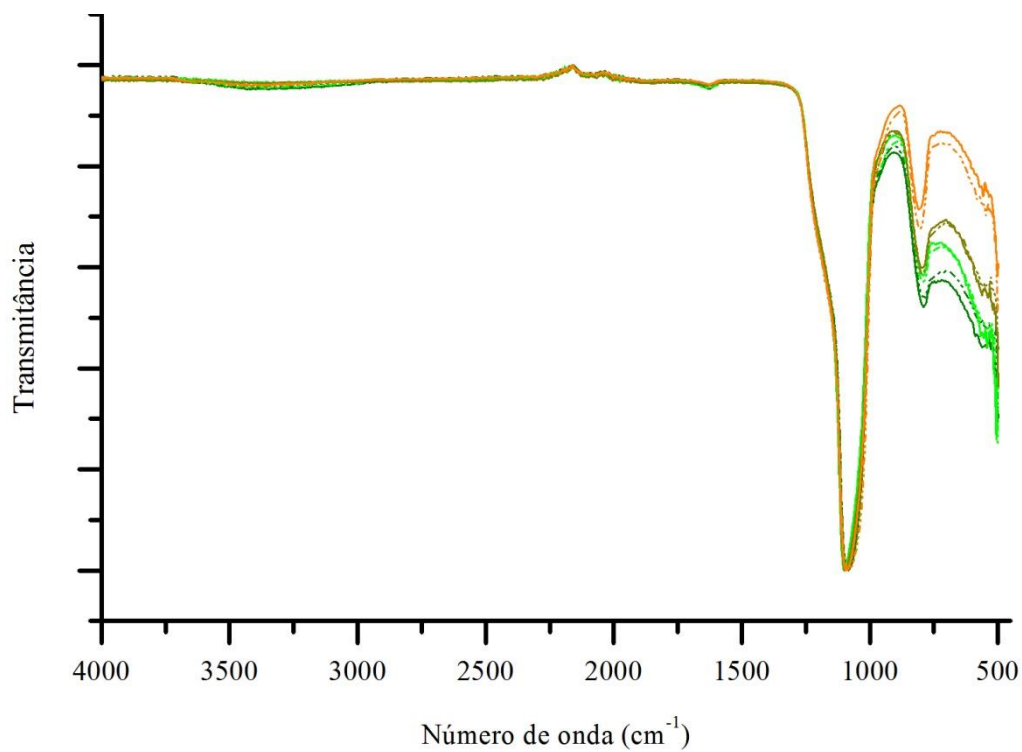
#### 9.4 ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS E SUAS DUPLICATAS



Espectros de IV-ATR dos materiais S0( - ), S9 ( - ), S15 ( - ) e S23 ( - ) e duplicatas nas linhas pontilhadas de mesma cor.

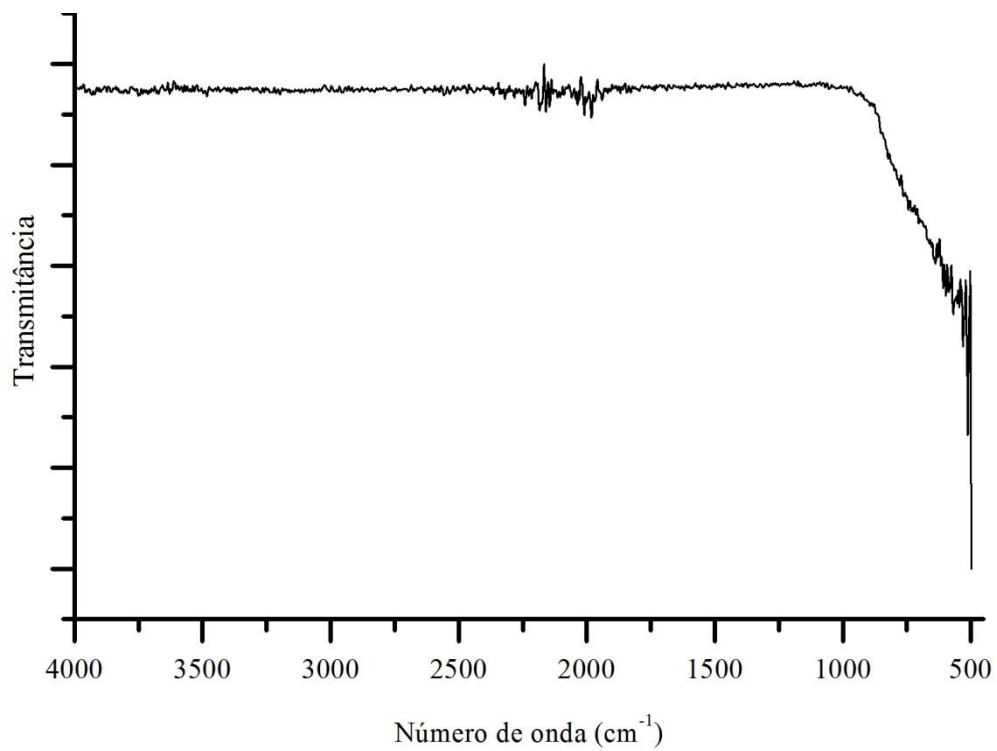


Espectros de IV-ATR dos materiais C0( - ), C9 ( - ), C15 ( - ) e C23 ( - ) e duplicatas nas linhas pontilhadas de mesma cor.



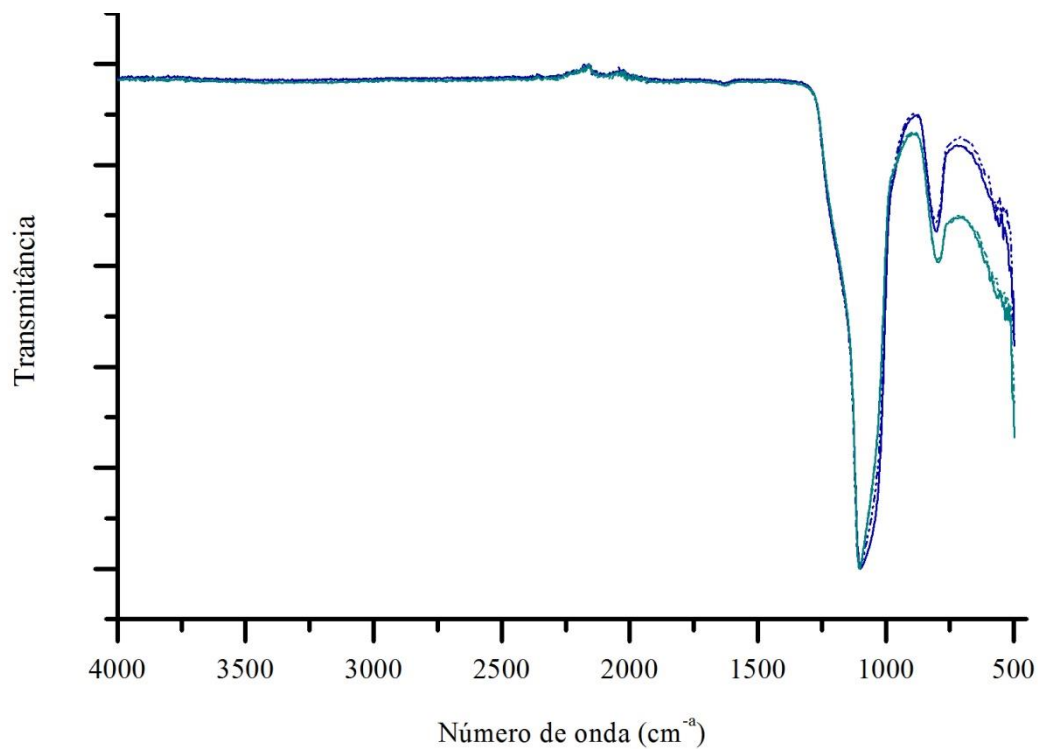
Espectros de IV-ATR dos materiais T0( - ), T9 ( - ), T15 ( - ) e T23 ( - ) e duplicatas nas linhas pontilhadas de mesma cor.

## 9.5 ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO $\text{TiO}_2$



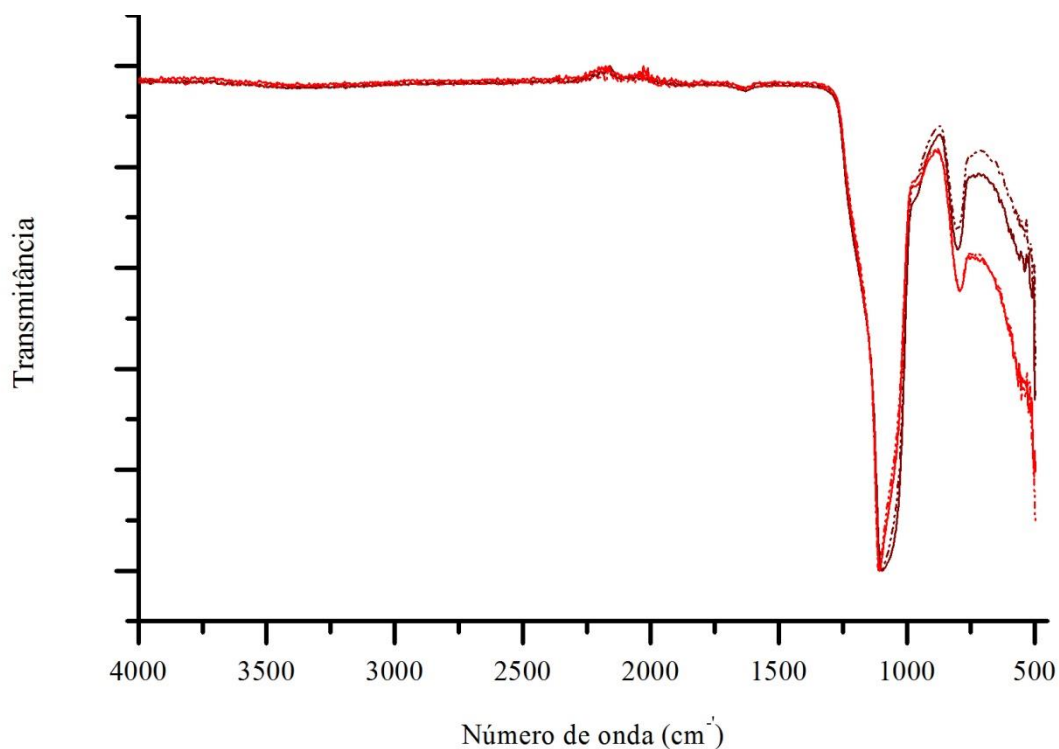
Espectro de IV-ATR do material de  $\text{TiO}_2$  puro.

## 9.6 ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS DOPADOS



Espectros de IV-ATR dos materiais S0( - ) e S9 ( - ) dopados com cobre e duplicatas nas linhas pontilhadas de mesma cor.





Espectros de IV-ATR dos materiais S0( - ) e S9 ( - ) dopados com platina e duplicatas nas linhas pontilhadas de mesma cor.

### 9.7 DADOS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS

Material	2θ do pico do SiO <sub>2</sub> (graus)	2θ dos picos do TiO <sub>2</sub> (graus)
S0	22,0	-
S9	22,6	25,6/ 37,9/ 48,0/ 54,5/ 62,9
S15	22,1	25,5/ 37,8/ 48,2/ 54,3/ 62,6/ 70,0/ 75,4
S23	22,2	25,4/ 37,8/ 47,8/ 54,7/ 62,8/ 69,6/ 75,5
C0	22,6	-
C9	21,6	21,6/ 25,3/ 38,1/ 48,2/ 54,7/ 62,9
C15	22,0	25,6/ 37,8/ 47,7/ 54,8/ 62,5
C23	22,2	25,2/ 38,1/ 48,0/ 54,7/ 62,9/ 69,8/ 75,5
T0	22,2	-
T9	21,9	25,6/ 37,8/ 48,1/ 54,7/ 62,9/ 69,2/ 75,5
T15	22,4	25,3/ 38,3/ 47,9/ 54,7/ 63,0/ 69,5/ 75,3
T23	22,4	25,5/ 38,1/ 48,0/ 54,5/ 63,0/ 69,4/ 75,0

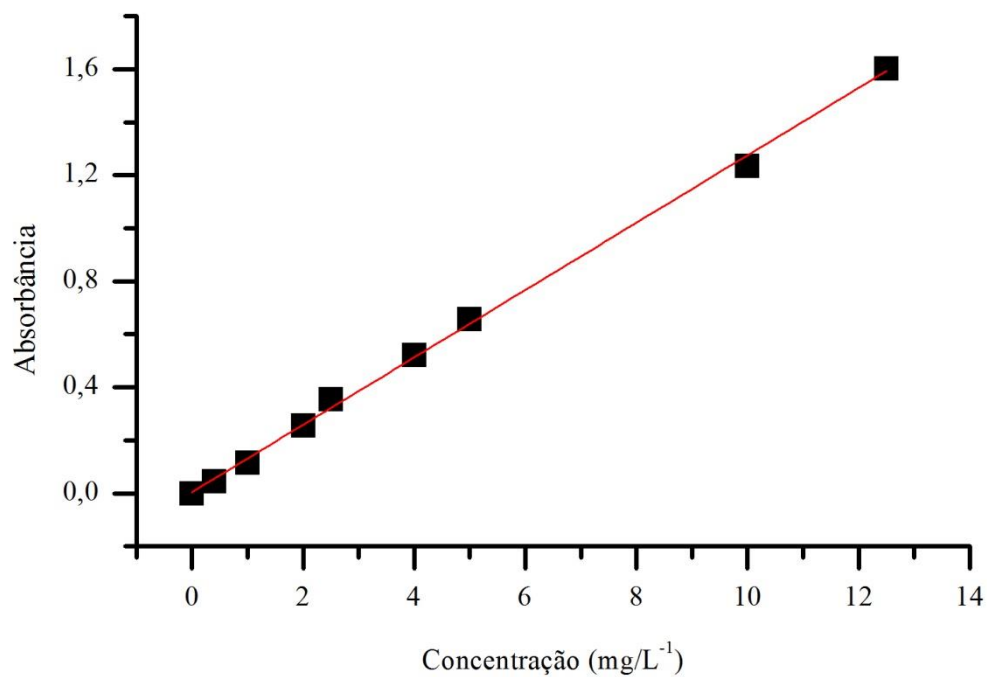
Relação dos Picos Característicos da Fase Anatase do TiO<sub>2</sub> (RUFF ID 11317)

2θ	Intensidade relativa	Distância d (Å)	Índices de Miller		
			h	k	l
25,36	100	3,5115	1	0	1
37,03	6,32	2,4276	1	0	3
37,87	20,47	2,3758	0	0	4
38,66	7,18	2,3291	1	1	2
48,16	28,81	1,8895	2	0	0
54,01	18,56	1,6979	1	0	5
55,20	18,18	1,6639	2	1	1
62,27	3,07	1,4911	2	1	3
62,84	14,34	1,4788	2	0	4
68,92	6,39	1,3625	1	1	6
70,48	7,08	1,3361	2	2	0
75,24	11,01	1,2629	2	1	5
76,25	2,96	1,2487	3	0	1
82,90	5,64	1,1646	2	2	4
83,39	2,12	1,1589	3	1	2

Relação dos Picos Característicos da Fase Rutilo do TiO<sub>2</sub> (RUFF ID 3181)

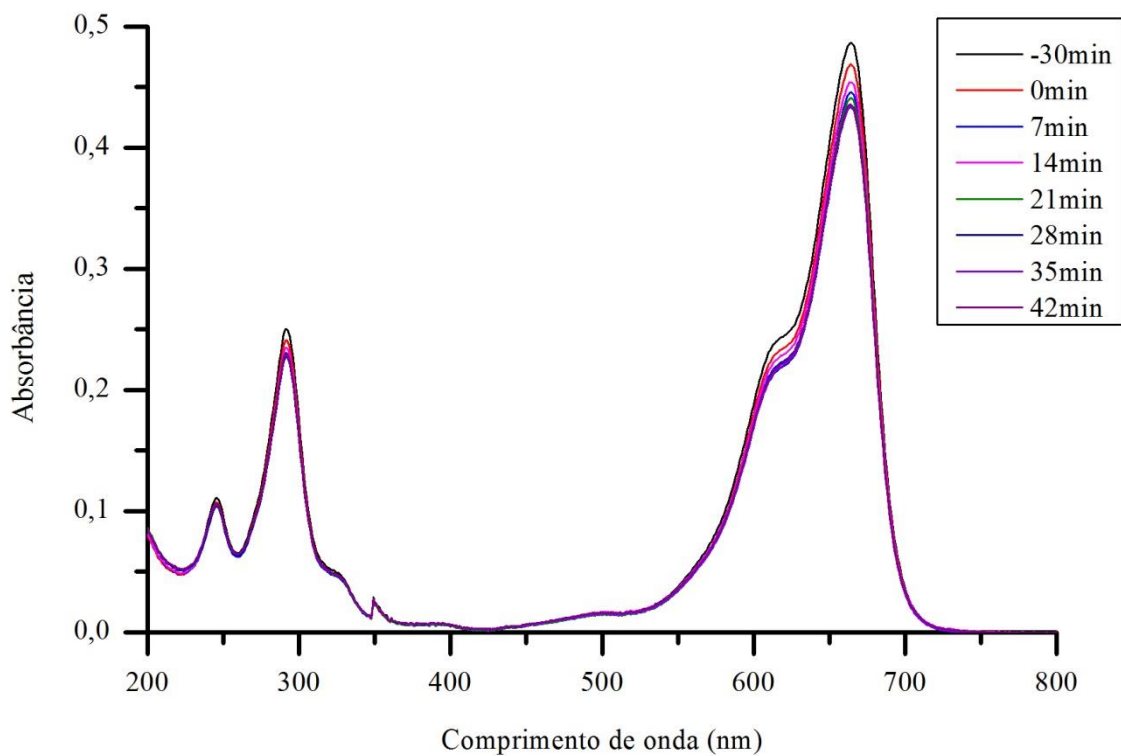
2θ	Intensidade relativa	Distância d (Å)	Índices de Miller		
			h	k	l
27,45	100,00	3,2495	1	1	0
36,10	44,70	2,4884	1	0	1
39,21	6,43	2,2977	2	0	0
41,26	19,12	2,1882	1	1	1
44,06	6,84	2,0552	2	1	0
54,35	55,51	1,6881	2	1	1
56,65	16,60	1,6248	2	2	0
62,79	7,86	1,4799	0	0	2
64,08	7,75	1,4532	3	1	0
69,04	19,69	1,3604	3	0	1
69,84	9,53	1,3468	1	1	2
72,45	1,12	1,3045	3	1	1
76,58	1,96	1,2442	2	0	2
79,87	1,19	1,2009	2	1	2
82,38	3,93	1,1706	3	2	1
84,29	2,78	1,1489	4	0	0
87,53	1,04	1,1146	4	1	0
89,60	6,81	1,0941	2	2	2

## 9.8 CURVA DE CALIBRAÇÃO

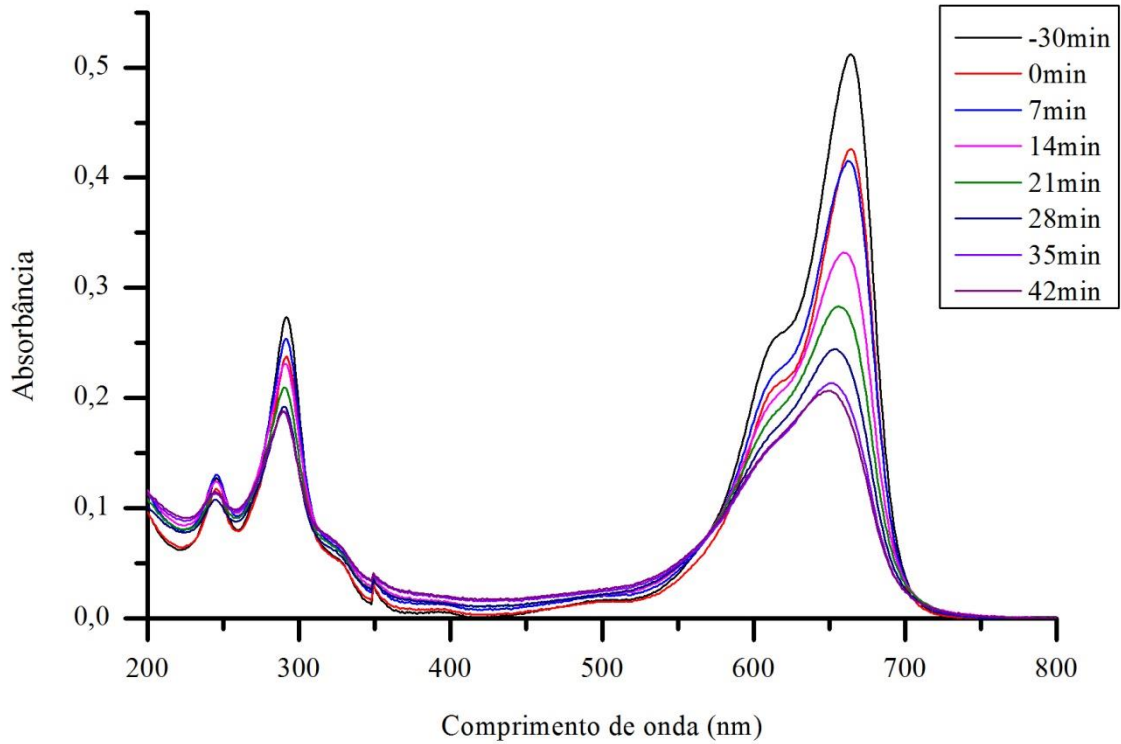


Curva de calibração da concentração de azul de metileno pela absorbância no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível.

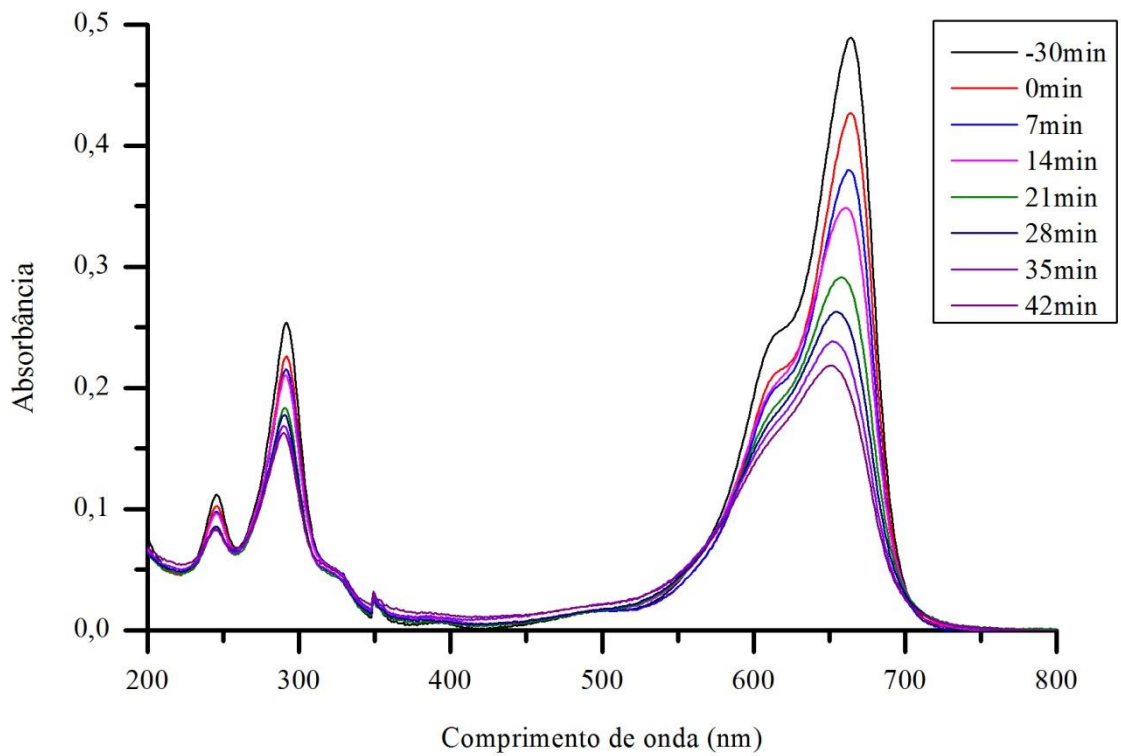
### 9.9 ESPECTROS DE UV-VIS DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO



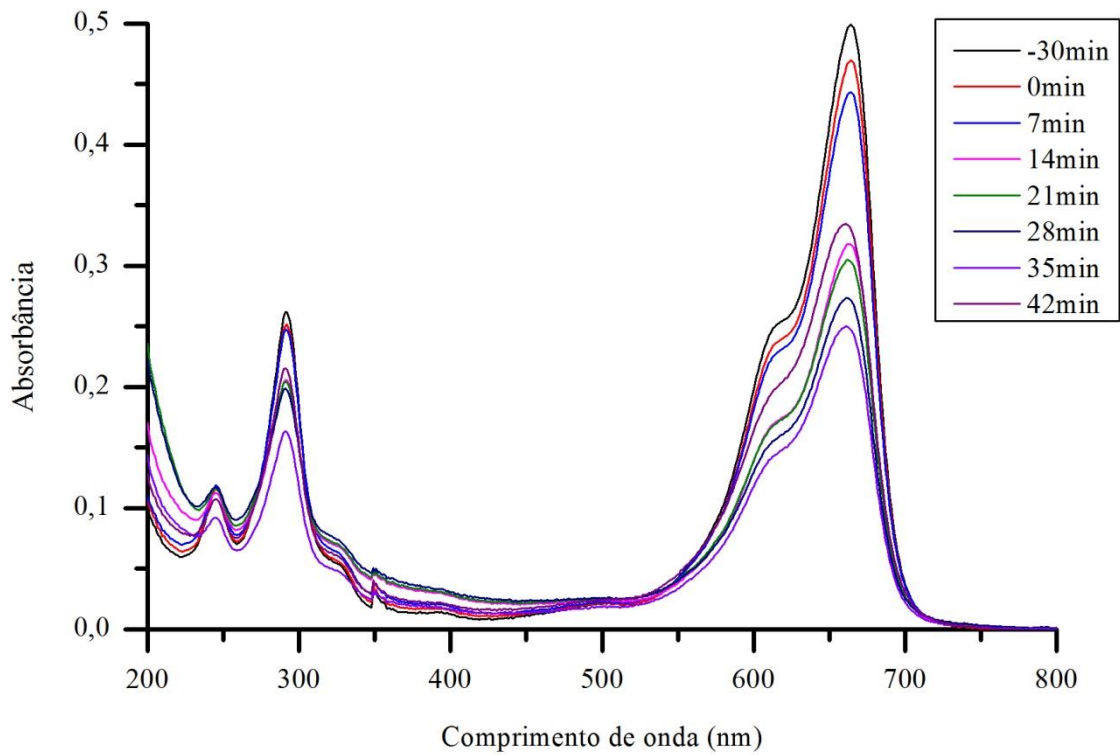
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S0.



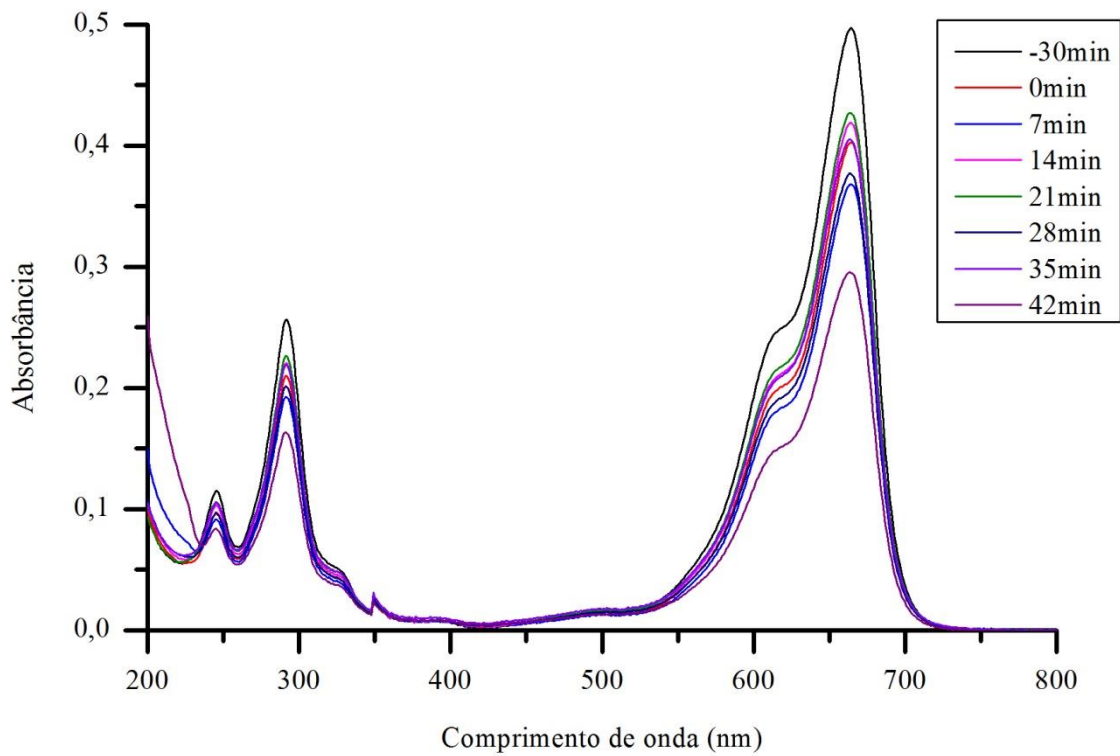
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S9.



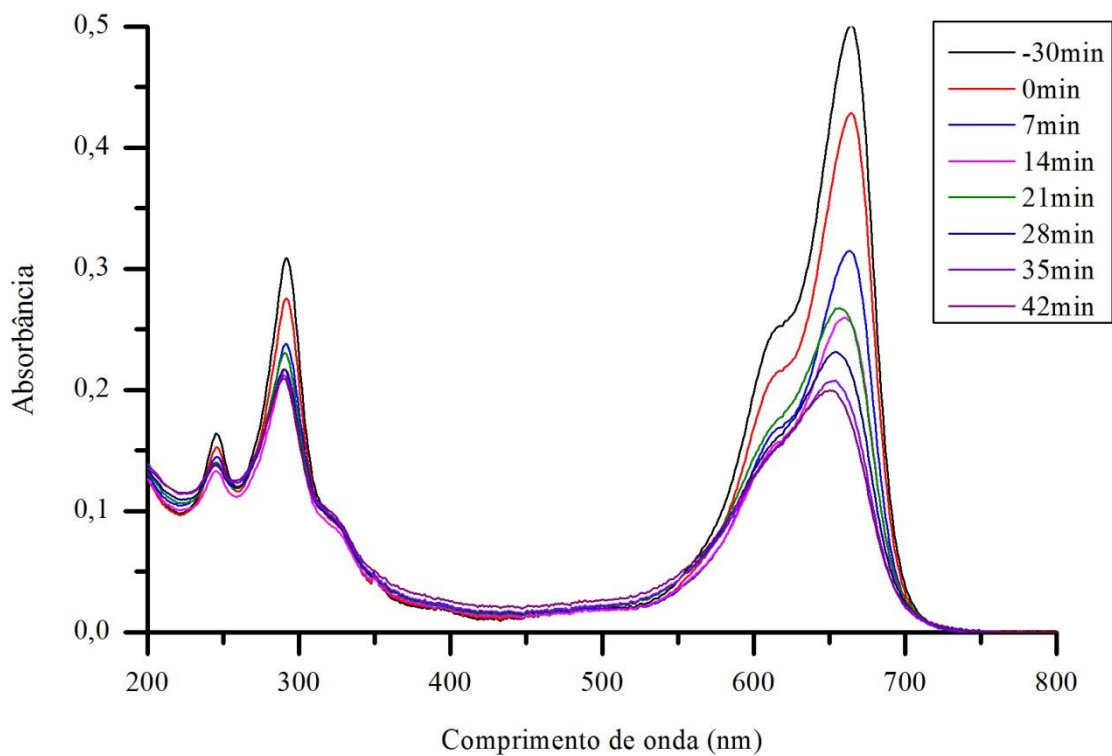
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S15.



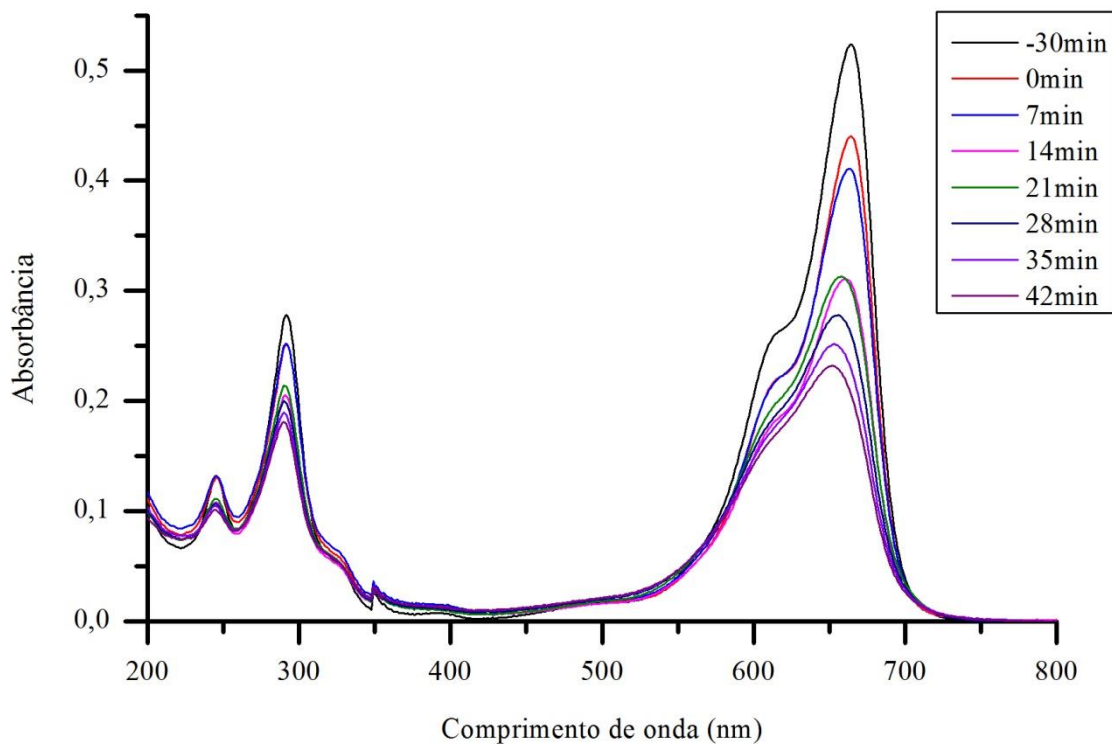
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S23.



Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material C0.

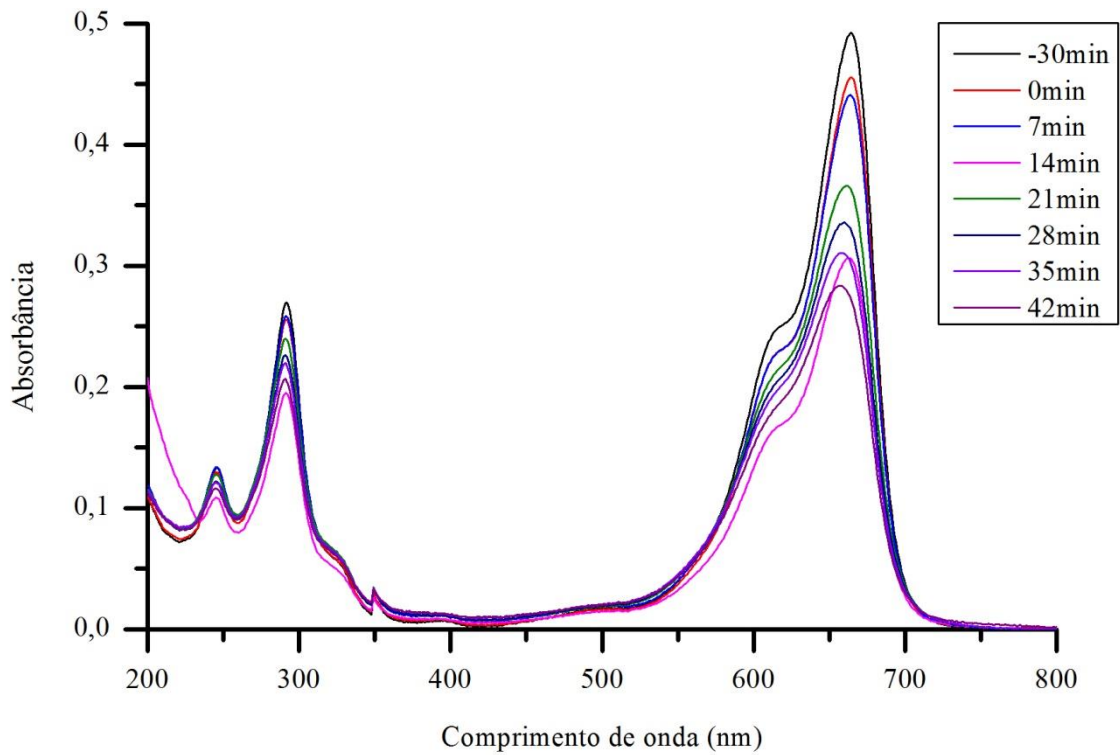


Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material C9.

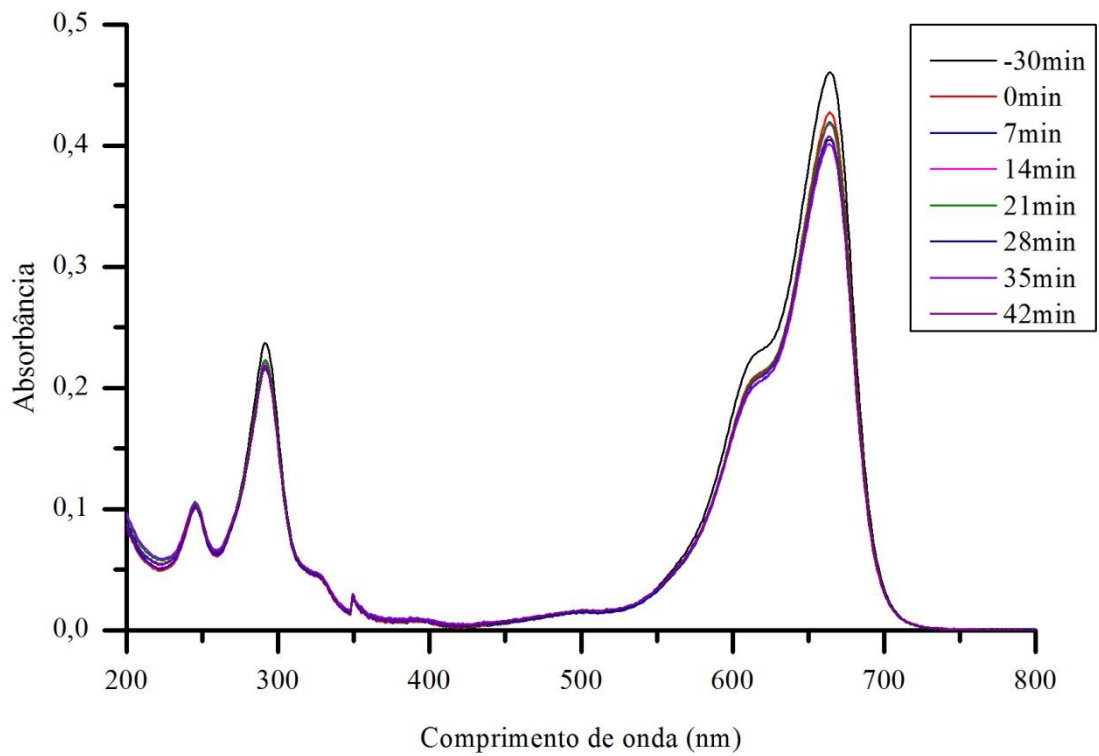


Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material C15.

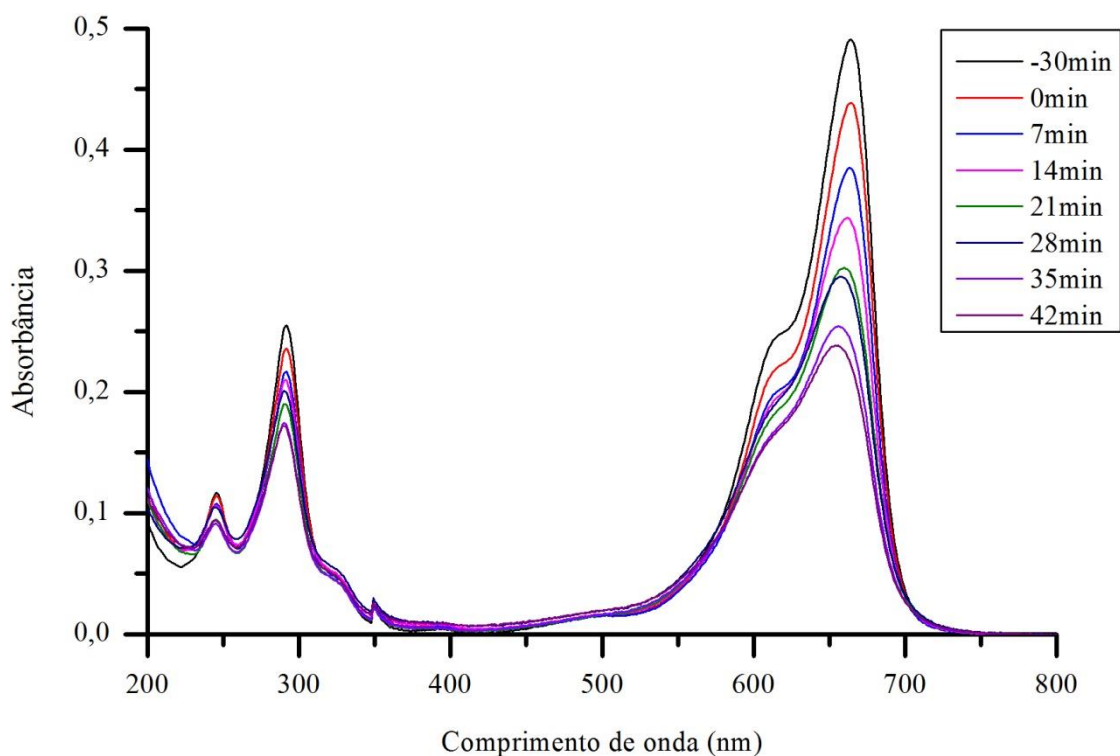




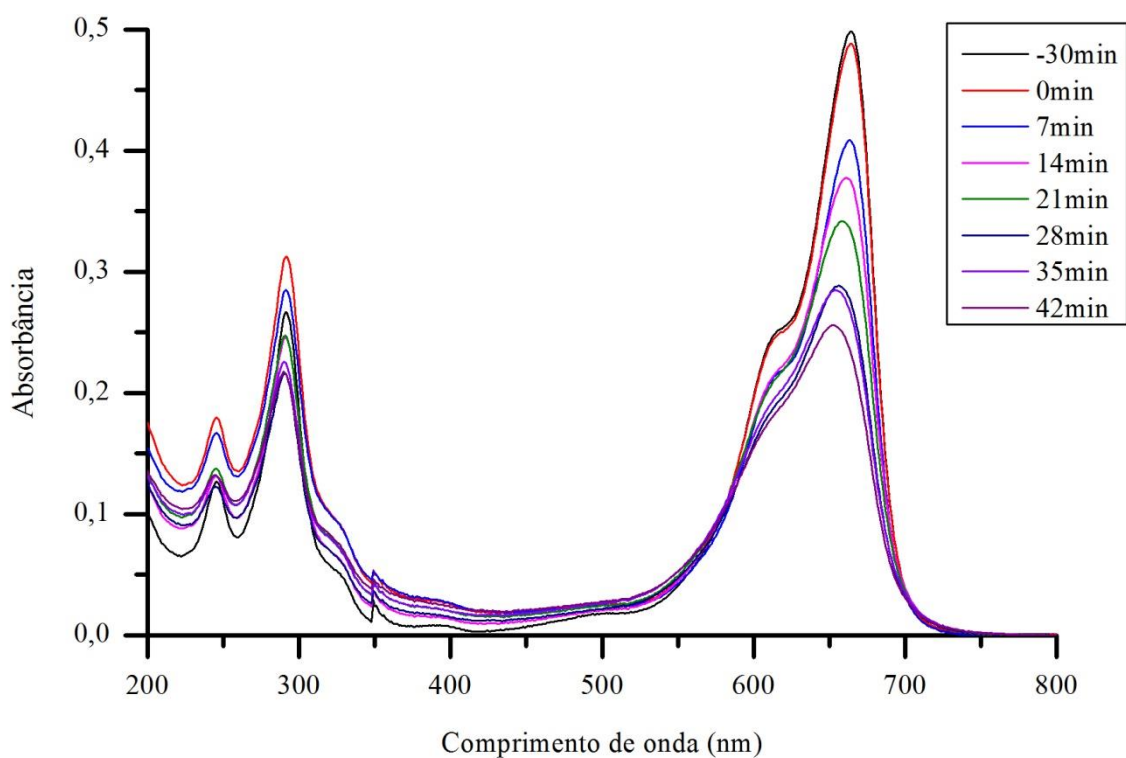
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material C23.



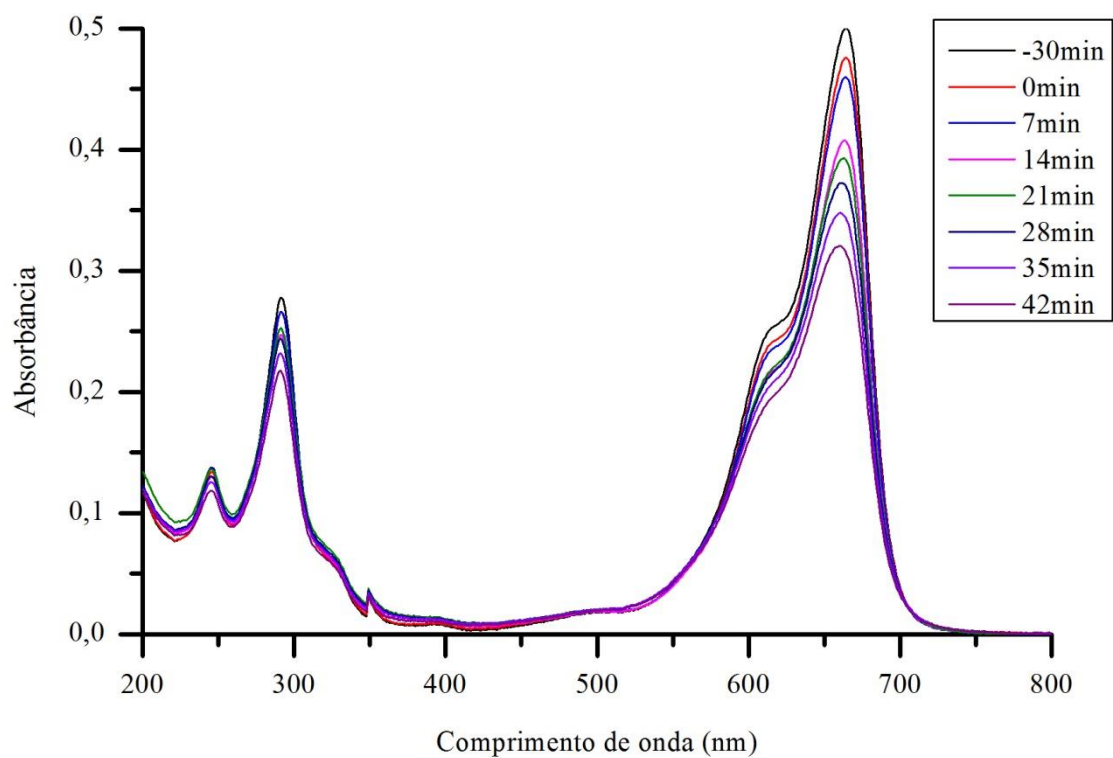
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T0.



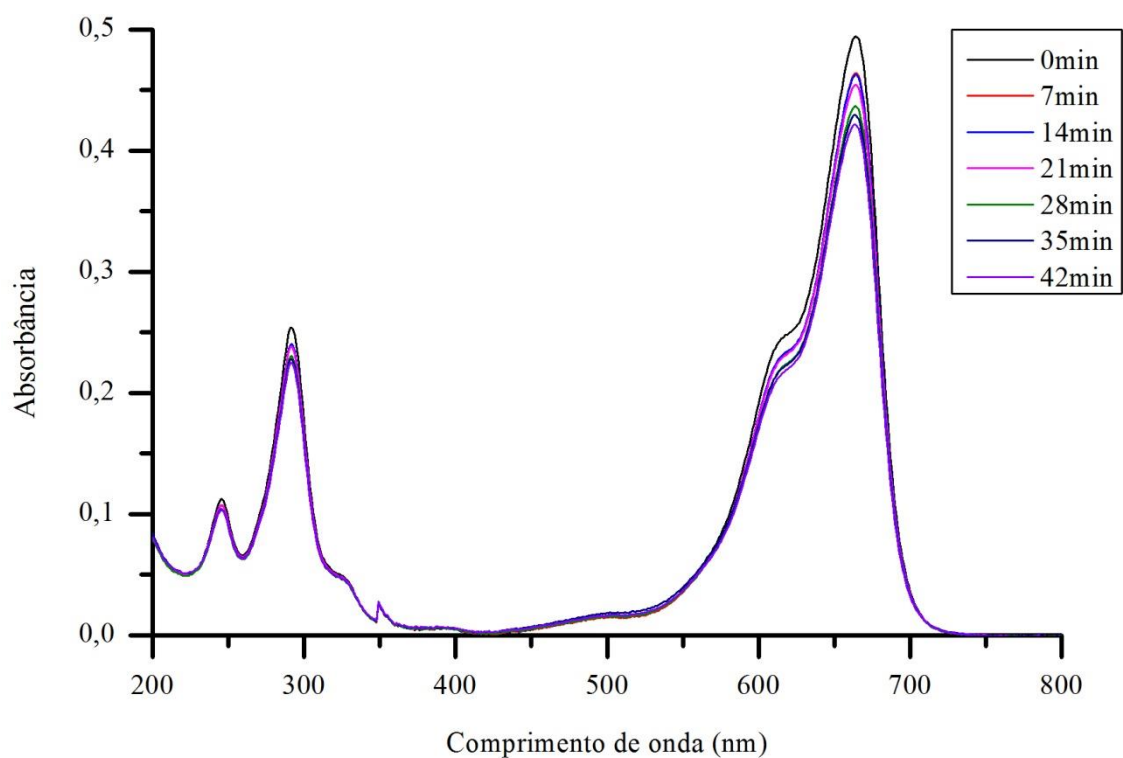
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T9.



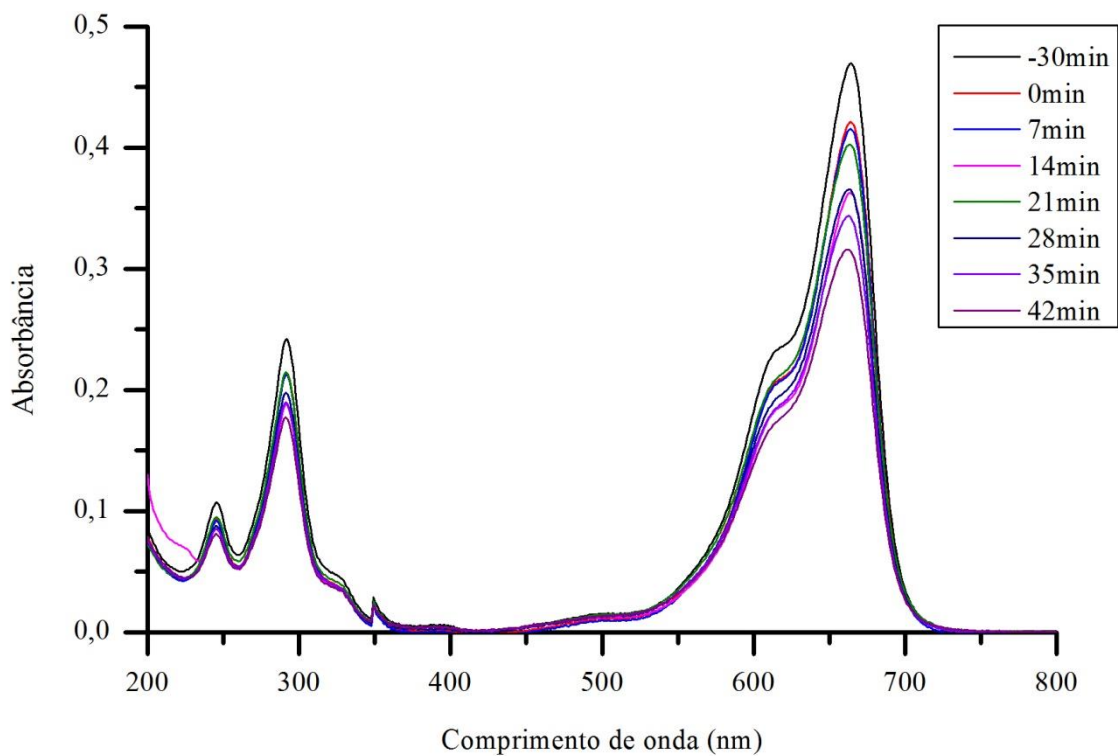
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T15.



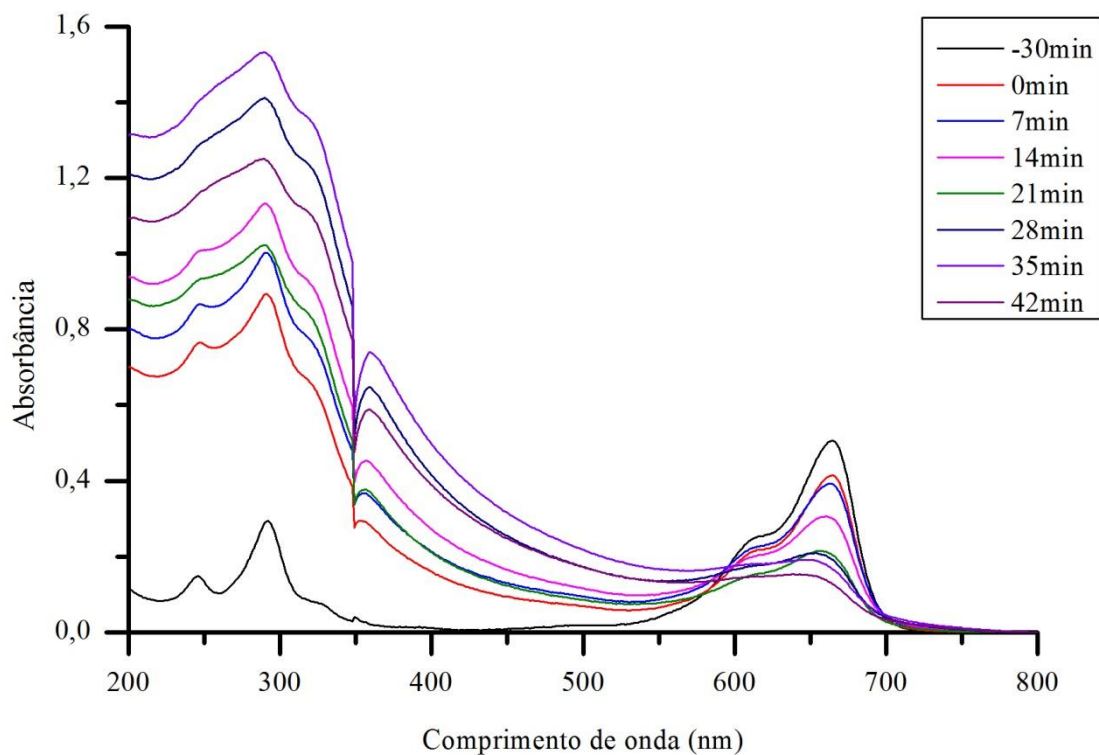
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material T23.



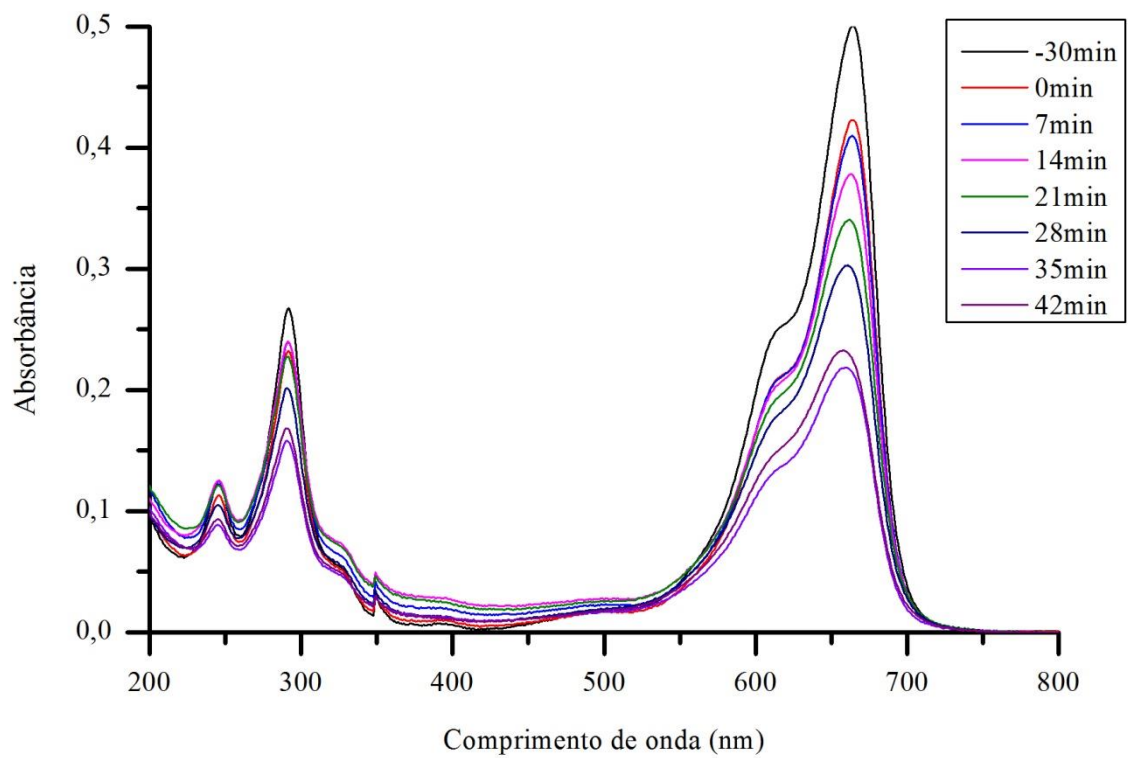
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotólise.



Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material TiO<sub>2</sub> puro.

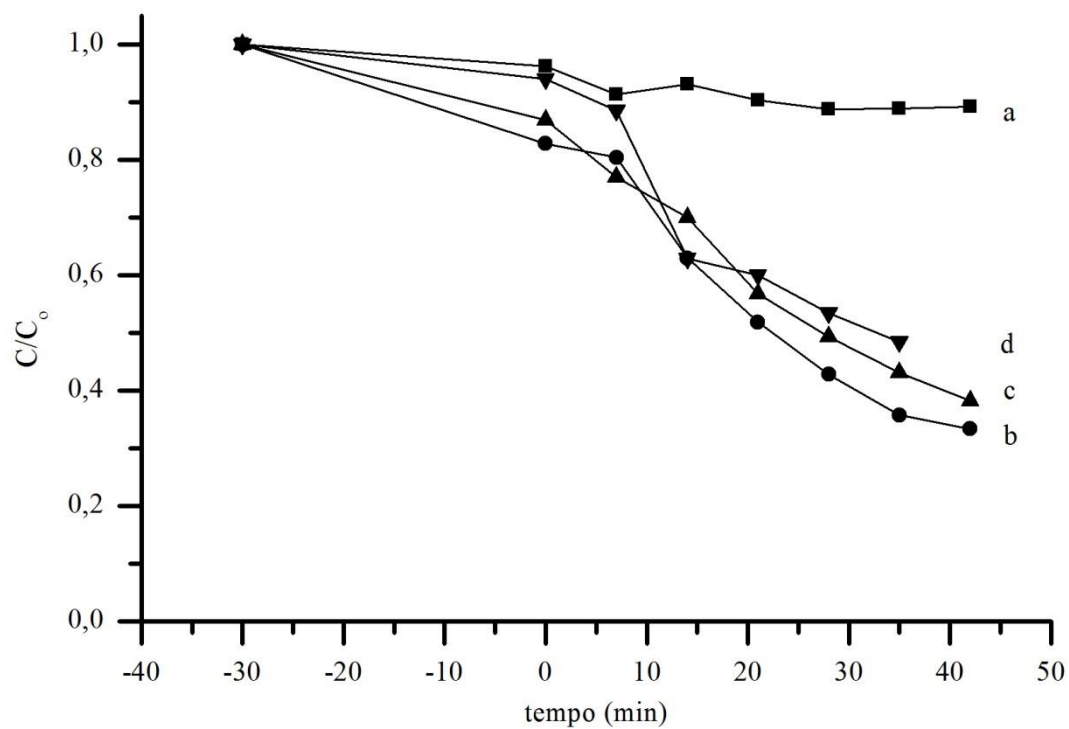


Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o catalisador comercial P25 com 20mg.

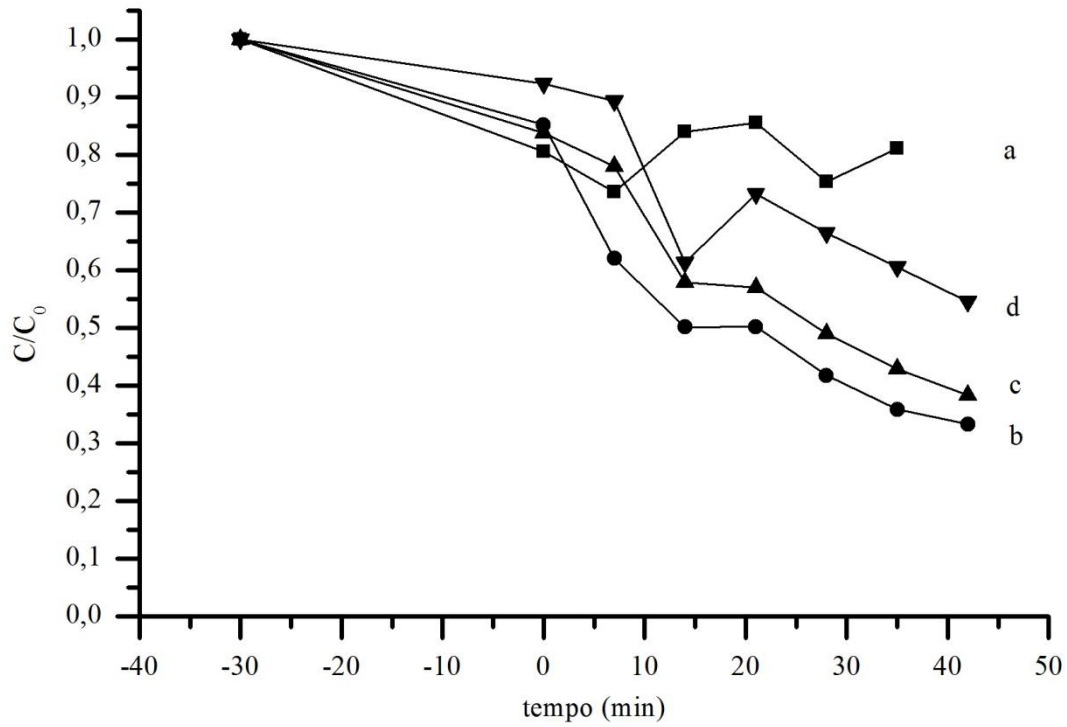


Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o catalisador comercial P25 com 5mg.

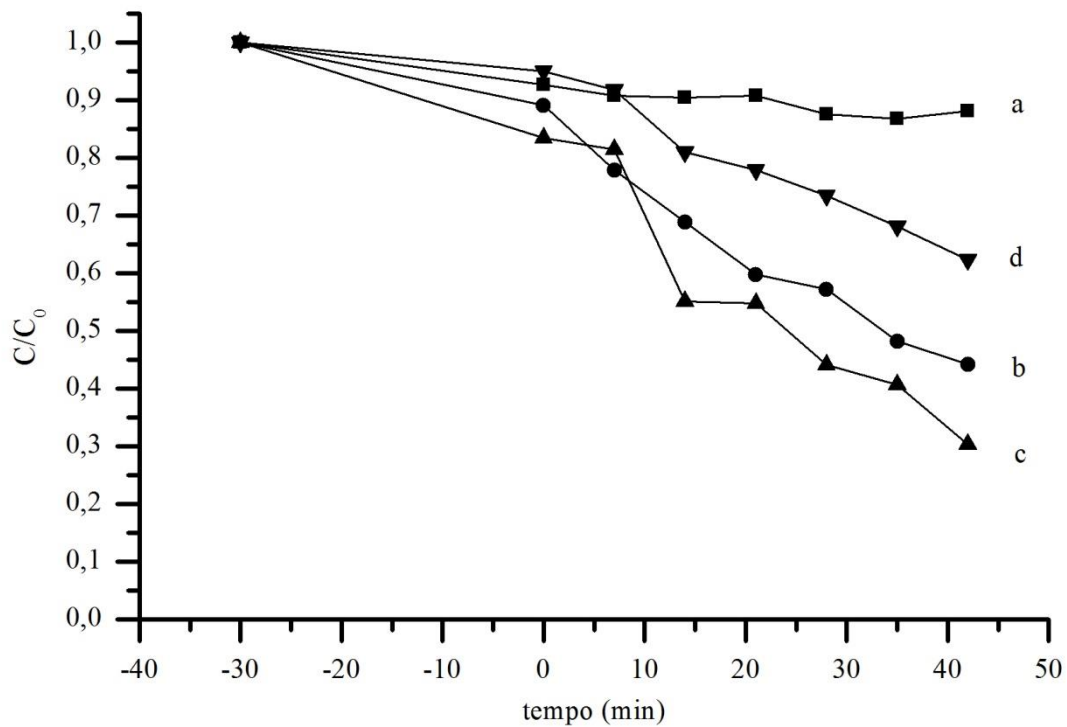
### 9.10 CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA DE AZUL DE METILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO



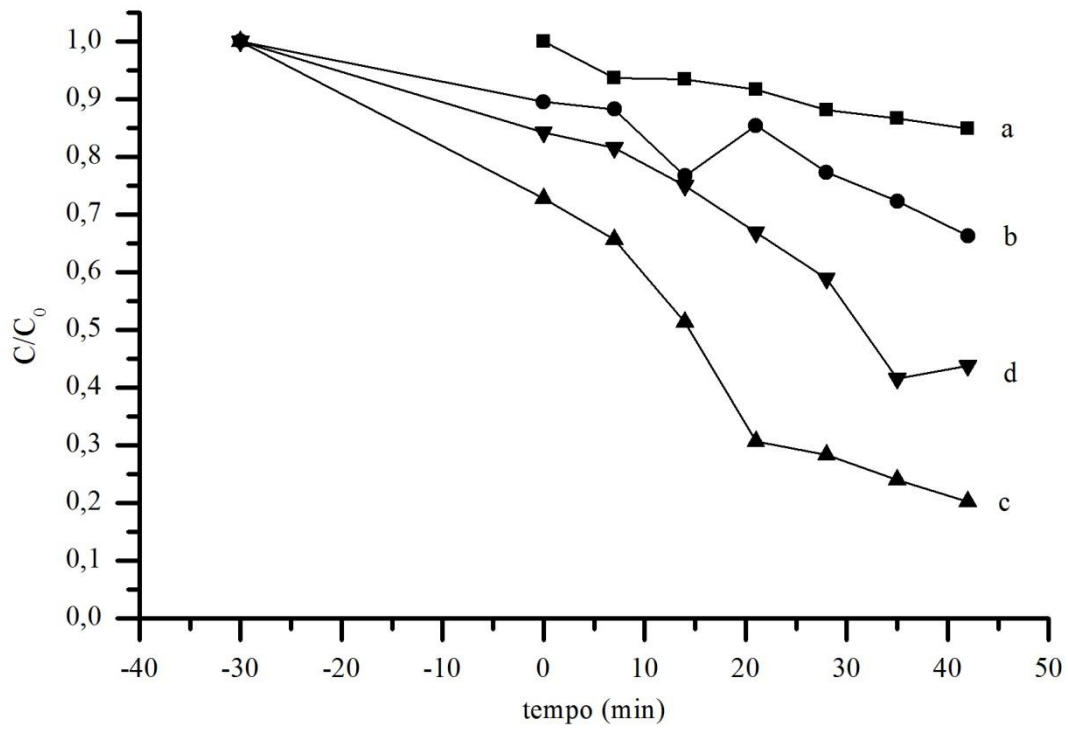
Concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo para os materiais S0 (a), S9 (b), S15 (c) e S23 (d). ( $C$ = concentração no tempo  $t$  e  $C_0$ =concentração no tempo inicial)



Concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo para os materiais C0 (a), C9 (b), C15 (c) e C23 (d). (C= concentração no tempo t e C<sub>0</sub>=concentração no tempo inicial)



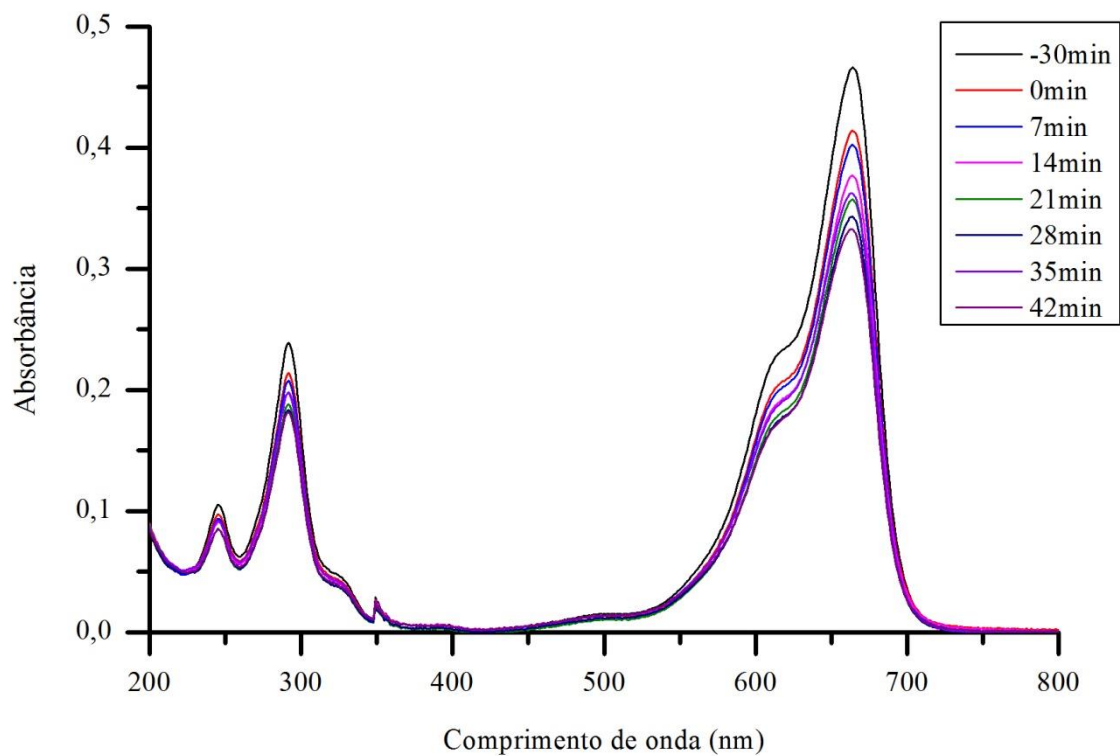
Concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo para os materiais T0 (a), T9 (b), T15 (c) e T23 (d). (C= concentração no tempo t e C<sub>0</sub>=concentração no tempo inicial)



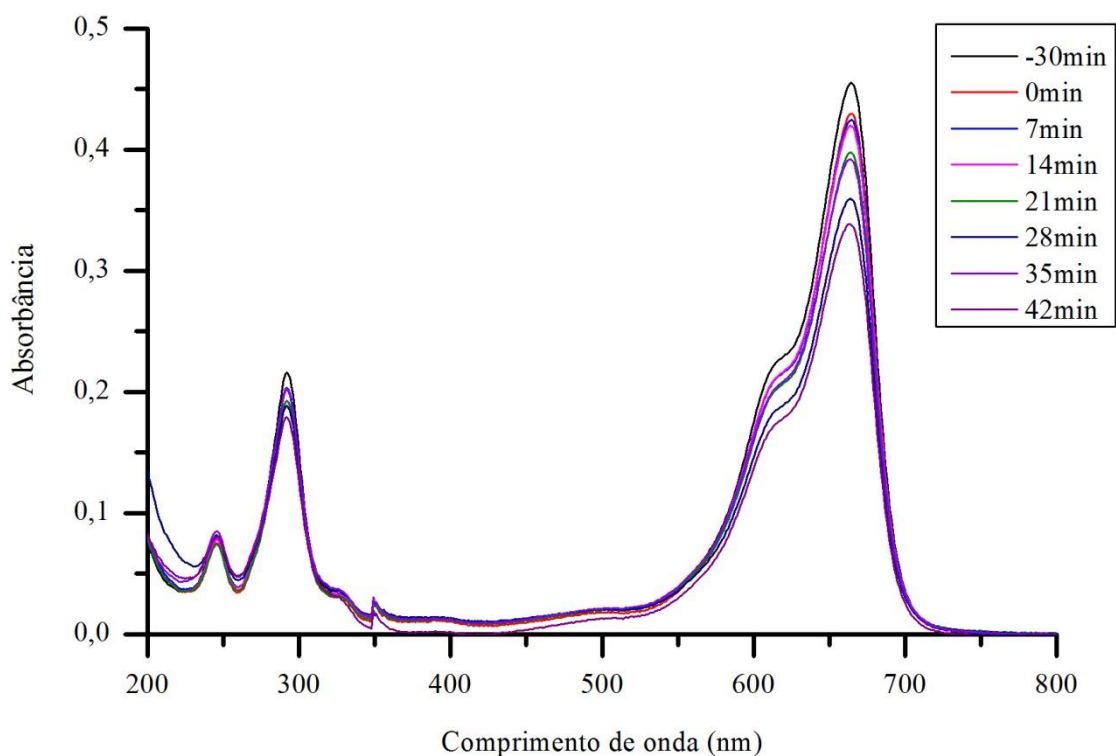
Concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo para fotólise (a), material de TiO<sub>2</sub> puro (b), P25 com 20mg (c) e P25 com 5mg (d). (C= concentração no tempo t e C<sub>0</sub>=concentração no tempo inicial)



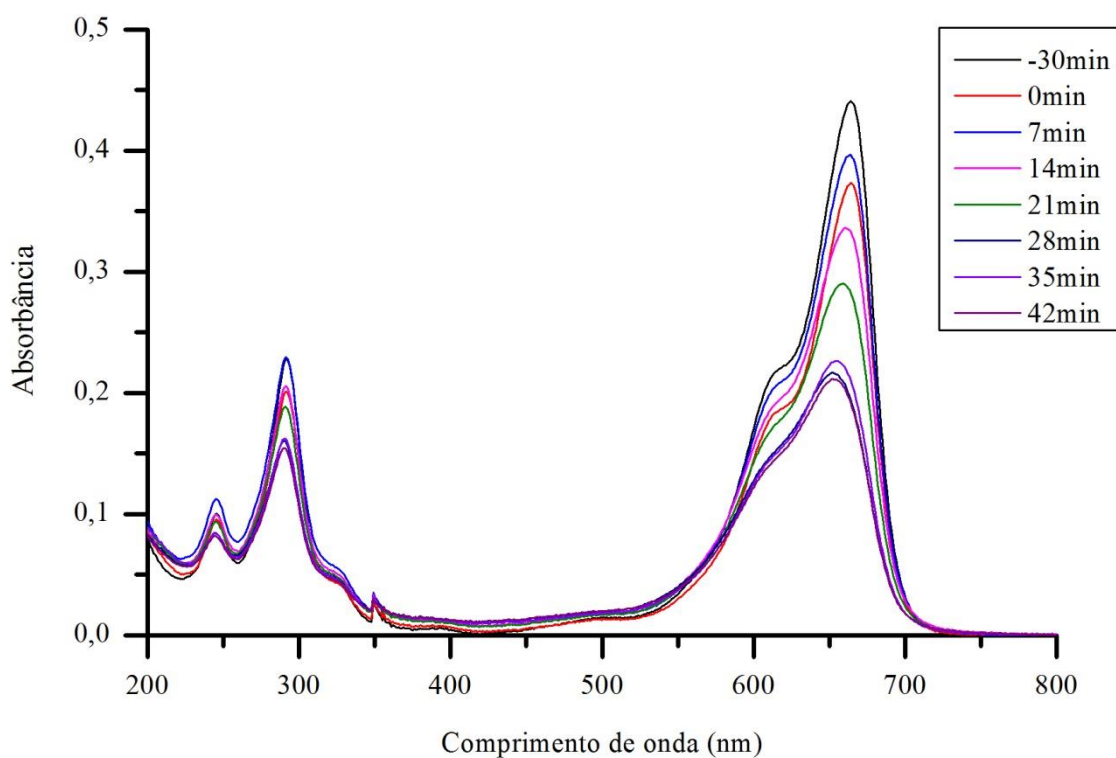
### 9.11 ESPECTROS DE UV-VIS DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS NOS DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO COM OS MATERIAIS DOPADOS



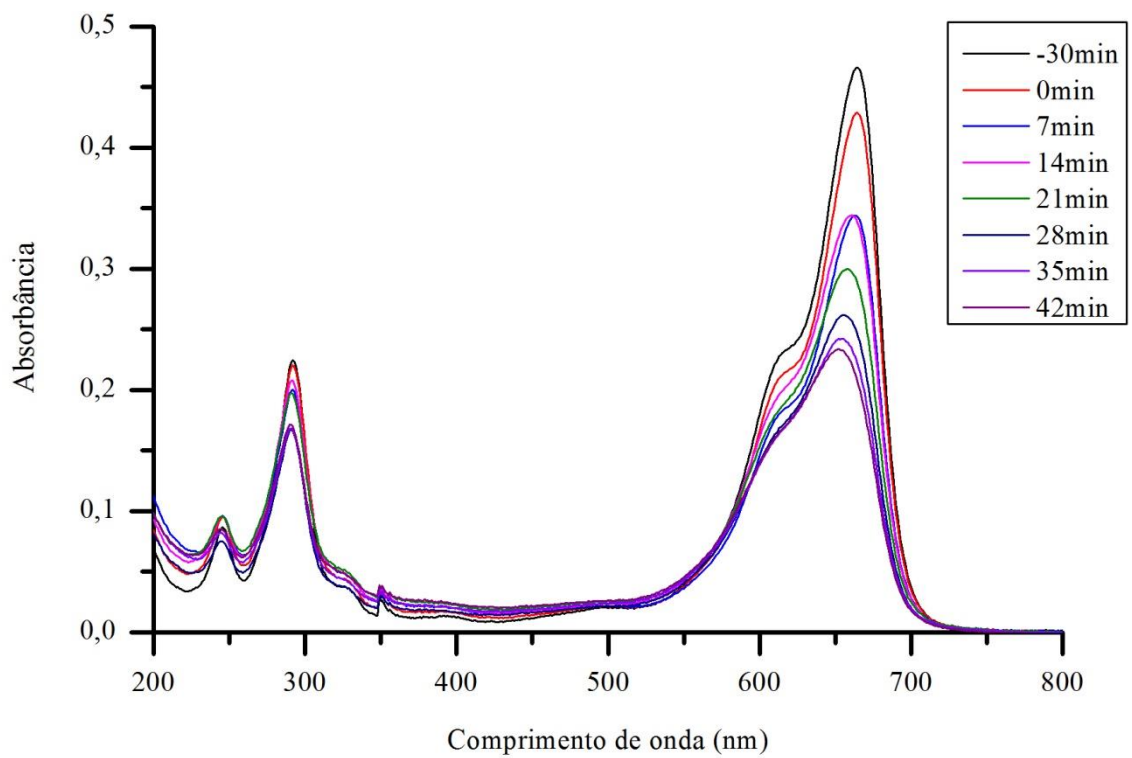
Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S0 dopado com cobre.



Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S0 dopado com platina.

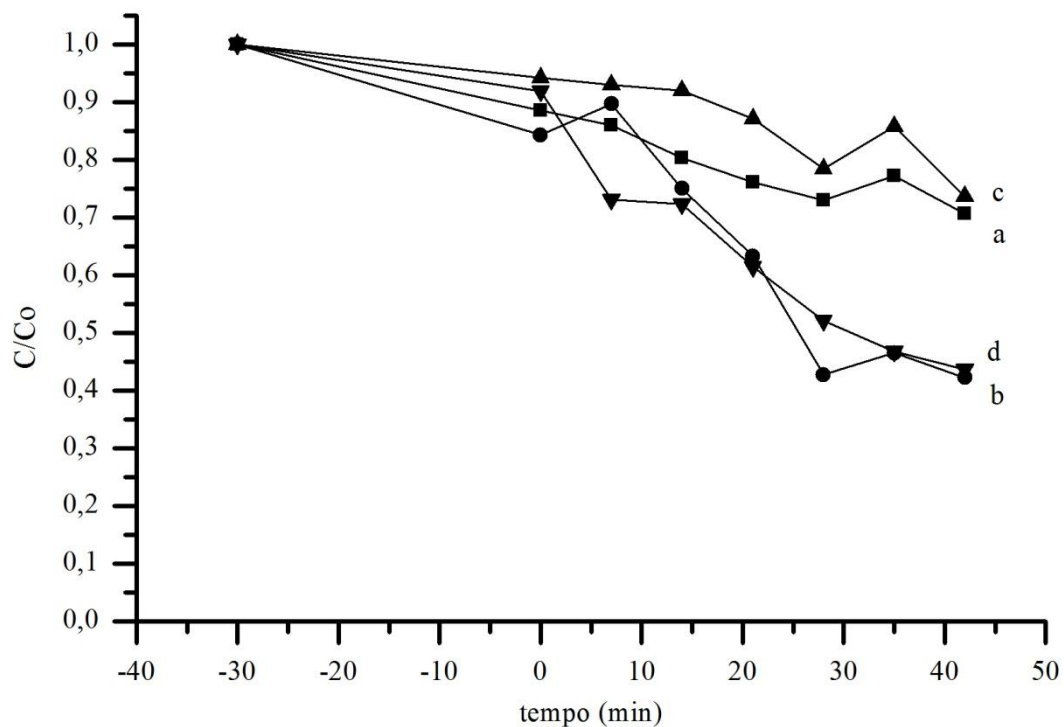


Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S9 dopado com cobre.



Espectros de UV-Vis das alíquotas coletadas em diferentes tempos do teste de fotodegradação utilizando o material S9 dopado com platina.

### 9.12 CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA DE AZUL DE METILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM OS MATERIAIS DOPADOS



Concentração normalizada de azul de metileno em função do tempo para os materiais S0Cu (a), S9Cu (b), S0Pt (c) e S9Pt (d). ( $C$ = concentração no tempo  $t$  e  $C_0$ =concentração no tempo inicial)