



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Síntese de nanobastões de TiO_2 em substrato de vidro para revestimentos antirreflexo e autolimpantes

Autora: Natasha Vieira Sievers

Orientadora: Professora Dr^a Marla A. Lansarin

Porto Alegre, 2012

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Nanobastões (<i>Nanorods</i>) de TiO ₂	2
2.1.1 Síntese de matrizes de nanobastões de TiO ₂	2
2.1.2 Tratamento Térmico	3
2.1.3 Desempenho Óptico	3
2.1.4 Propriedades Autolimpantes	5
2.2 Titânia	5
2.3 Processos Oxidativos Avançados	7
2.3.1 Fotocatálise heterogênea	7
2.3.2 Degradação fotocatalítica de fármacos com TiO ₂	10
2.4 Células Solares e o Efeito Fotovoltaico	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Placas de vidro	13
3.2 Reagentes	13
3.3 Síntese de nanobastões de TiO ₂	13
3.4 Sistema Fotocatalítico	13
3.4.1 Reator	14
3.4.2 Preparo da solução aquosa de atorvastatina	15
3.4.3 Ensaio de degradação fotocatalítica	15
3.5 Avaliação do percentual de refletância	16
3.6 Caracterização	16
4 Resultados e Discussão	18
4.1 Formação dos nanobastões de TiO ₂	18
4.2 Efeito do tratamento térmico sobre as estruturas	19
4.3 Desempenho Óptico	21
4.4 Atividade Fotocatalítica	23
4.4.1 Resultados Preliminares	23
4.4.2 Adsorção do fármaco nos poros do catalisador	26
4.4.3 Desempenho fotocatalítico dos nanobastões de TiO ₂	27
4.4.4 Estudo da desativação do filme	30

4.5	Caracterização	31
4.5.1	Análise da Estrutura Cristalina	31
4.5.2	Determinação da Energia de Band Gap	33
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	35
6	Referências	36

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram durante a realização deste trabalho de conclusão de curso bem como durante esses cinco anos de graduação em engenharia química.

Aos professores Marla A. Lansarin e Celso C. Moro pela orientação, pelo incentivo e pela dedicação que dispuseram na realização deste trabalho.

Aos *Reativos*, que em pouco tempo de convivência se tornaram uma família. Muito obrigada pela amizade, pelo carinho e pela ajuda nos momentos difíceis.

À *Raça* pela amizade, pela parceria e pelos ótimos momentos vividos durante a graduação.

Aos meus pais, familiares e amigos, por todo amor, pelo carinho e pela paciência que tiveram comigo.

Aos laboratórios de Reatores, de Sólidos e Superfícies e de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas da UFRGS, pela ajuda e pela disponibilidade de equipamentos para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que participaram, mesmo que indiretamente, do meu crescimento durante essa etapa tão importante da minha vida. Muito obrigada!

Resumo

Nesse estudo usou-se um processo solvo térmico para obter nanoestruturas de rutilo, na forma de bastões, os quais cresceram verticalmente sobre substrato de vidro. Foram testados diferentes tempos de síntese e também foi avaliado o efeito do tratamento térmico sobre a atividade fotocatalítica e sobre as propriedades antirreflexo das nanoestruturas. Os filmes sintetizados apresentaram elevado desempenho na degradação de fármacos, removendo até 76% do contaminante por etapas combinadas de adsorção química e reação fotocatalítica. Os substratos de vidro revestidos com os nanobastões de titânia apresentaram refletância negligenciável na região de 200 a 400 nm e um percentual de refletância menor que 1% numa vasta faixa espectral (400 a 800 nm).

Lista de Figuras

Figura 2.1.3.1: Efeitos ópticos de superfície e reflexões internas em um substrato sem revestimento antirreflexo. A parcela da luz que atravessa uma interface indica a transmitância (T) e a parcela refletida indica a refletância (R). (Fonte: Martins, 2011).	4
Figura 2.1.3.2: Funcionamento de um revestimento AR de camada simples.....	5
Figura 2.3.1.1: Mecanismo da fotoativação do semicondutor com irradiação de energia luminosa. (Fonte: SURI, <i>et al</i> , 1993).	7
Figura 2.3.1.2: Relação da taxa de reação com o comprimento de onda incidente. (Fonte: Herrmann, 2010).	9
Figura 2.3.1.3: Relação entre a taxa de reação e a concentração inicial de reagente. (Fonte: Herrmann, 2010).	10
Figura 2.3.2.1: Estrutura da molécula de atorvastatina. (Adaptação de NIROGI <i>et al</i> , 2007).	11
Figura 3.4.1.1: Esquema do aparato experimental utilizado.	14
Figura 4.1.3-a: Efeito da calcinação em diferentes temperaturas I) 350°C, II) 450°C, III) 500°C e IV) não calcinada na morfologia das nanoestruturadas de TiO ₂ sintetizadas por 8h.	20
Figura 4.1.3-b: Efeito da calcinação em diferentes temperaturas I) 350°C, II) 450°C, III) 500°C e IV) não calcinada na aglomeração de nanobastões em microesferas de titânia sintetizadas por 8h.	21
Figura 4.3.1: Refletância que ocorre no vidro com e sem revestimento de filme formado por nanobastões de titânia.	22
Figura 4.3.2: Comparação do percentual de refletância em função do comprimento de onda para os nanobastões de TiO ₂ estudados.	22
Figura 4.4.1.1: Espectro de absorção molecular de diferentes soluções de atorvastatina.	24
Figura 4.4.1.2: Relação da absorbância medida no comprimento de onda característico (241 nm) com a concentração de atorvastatina nas amostras.	24
Figura 4.4.1.3: Fotodegradação de atorvastatina por fotólise sob irradiação de UV por 1h (C ₀ = 25 ppm, V _{solução} = 40mL, T = 30°C, pH _{solução} = 7,0.	25
Figura 4.4.1.4: Degradação de atorvastatina com catalisador comercial modificado para apresentar apenas rutilo. (Irradiação de UV, C ₀ = 25 ppm, V _{solução} = 40mL, T = 30°C, pH _{solução} = 7,0, C _{catalisador} = 0,55 g.L ⁻¹).	25
Figura 4.4.1.5: DRX da amostra do catalisador comercial modificado, com presença apenas da fase rutilo.	26
Figura 4.4.2.1: Adsorção de atorvastatina 25 ppm na superfície dos nanocatalisadores sintetizados em diferentes tempos.	27
Figura 4.4.3.1: Curvas de degradação de atorvastatina sob irradiação de UV para os diferentes catalisadores estudados. (m _{catalisador} = 0,860 g, V _{solução} = 40 mL, pH _{solução} = 7,0, T _{reação} = 30°C).	28

Figura 4.4.3.2: Avaliação da velocidade específica de reação da atorvastatina sob irradiação de UV entre os diferentes nanobastões sintetizados e o catalisador comercial ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $C_o \text{ solução} = 11 \text{ ppm}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$).....	29
Figura 4.4.4.1: Influência do número de reações com o mesmo catalisador (NT8h) na curva de fotodegradação de atorvastatina sob irradiação de UV. ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $C_o = 11 \text{ ppm}$, $C_f = 6 \text{ ppm}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$).....	30
Figura 4.4.4.2: Influência do número de reações fotocatalíticas na atividade do catalisador NT8h. ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $C_o = 11 \text{ ppm}$, $C_f = 6 \text{ ppm}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$)	31
Figura 4.5.1.1: DRX das amostras sintetizadas por 8h e calcinadas em diferentes temperaturas.....	32
Figura 4.5.2.1: Curvas de absorção UV-Visível para as diferentes amostras estudadas.....	34

Lista de Tabelas

Tabela 2.2.1: Fases cristalinas do dióxido de titânio	6
Tabela 4.4.2.1: Comparação da remoção de fármaco por adsorção da superfície das nanoestruturas sintetizadas em diferentes tempos.	27
Tabela 4.4.3.1: Comparação de desempenho dos catalisadores estudados.	29
Tabela 4.5.1.1: Picos característicos dos padrões de rutilo. (Fonte: AMCSD)	32
Tabela 4.5.1.2: Comparação entre os tamanhos dos cristalitos de rutilo calcinados em diferentes temperaturas.	33
Tabela 4.5.2.1 – Valores de energia de <i>band gap</i> (eV) e de comprimento de onda característico (nm) obtidos para as diferentes amostras estudadas.	34

Lista de Símbolos

λ	Comprimento de onda (nm)
λ_g	Comprimento de onda característico (nm)
c	Velocidade da Luz ($2,998 \cdot 10^{17}$ nm.s ⁻¹)
C_a	Concentração do reagente A (ppm)
C_{a0}	Concentração inicial do reagente A (ppm)
e_{bc}^-	Elétron fotoexcitado até a banda de condução
k	Velocidade específica de reação (min ⁻¹)
h	Constante de Planck ($4,136 \cdot 10^{-15}$ eV.s)
$h\nu$	Energia do fóton
h^+	lacuna foto gerada
h_{bv}^+	lacuna na banda de valência
ν	frequência da luz
$m_{\text{catalisador}}$	massa de catalisador
$V_{\text{solução}}$	Volume de solução (mL)
t	tempo de reação

Lista de Abreviaturas e Siglas

AR	Antirreflexo
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
BG	<i>Band Gap</i>
CSNS	Célula solar nanocristalina sensibilizada por corante
DRX	Difração de Raios-X
E _g	Energia de <i>Band Gap</i>
ERD	Espectroscopia de Refletância Difusa
IR	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta

1 Introdução

O presente trabalho versa sobre a síntese de nanobastões de titânia em substrato de vidro através de processo solvo térmico para formar revestimentos antirreflexo e autolimpantes, a fim de atuarem na fabricação de células solares e como fotocatalisadores imobilizados.

Os revestimentos antirreflexo (AR) ocupam mais de 50% do mercado de películas ópticas (lentes, telas planas, laser e dispositivos fotovoltaicos). Estas películas também apresentam boa condutividade elétrica o que permite seu uso em dispositivos fotovoltaicos, os quais são a base para formação das células solares, que tem tido crescente utilização como fontes de energia renováveis (WU *et al*, 2010).

Além das propriedades antirreflexo e de condutividade elétrica, filmes constituídos por nanobastões de TiO₂ contam com a capacidade de autolimpeza, pois sua superfície é hidrofóbica, o que evita impurezas hidrofílicas e, assim, mantém a eficiência da célula solar. A titânia apresenta outra vantagem nesse quesito: é capaz de combinar um caráter anfifílico fotoinduzido por irradiação ultravioleta e degradação por ação oxidativa fotocatalítica de contaminantes oleosos (MU *et al*, 2012).

Neste estudo se verificou que ocorreu a formação de microesferas contituidas de nanobastões de rutilo, que cresceram sobre o vidro. Um aspecto inovador deste trabalho foi a avaliação do efeito do tratamento térmico sobre a atividade fotocatalítica e sobre as propriedades antirreflexo das nanoestruturas, pois estas informações não foram encontradas na literatura.

Quando se deseja alcançar a aplicação industrial, é importante saber quantas vezes o filme poderá ser utilizado como fotocatalisador. Desta maneira, foi realizado também um estudo sobre a perda da atividade fotocatalítica dos filmes sintetizados (desativação).

Os catalisadores sintetizados apresentaram elevado desempenho na degradação de fármacos, removendo até 76% do contaminante em etapas combinadas de adsorção química e reação fotocatalítica. Os filmes demonstraram alta eficiência para uso como revestimentos antirreflexo, chegando a se obter menos de 1% de refletância numa vasta faixa espectral (200 a 800 nm).

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão discutidos os principais trabalhos encontrados na literatura sobre o tema em questão. Será apresentada a forma de obtenção de nanoestruturas de TiO₂ e suas características como revestimentos antirreflexo. Também serão abordados os mecanismos da fotocatalise, uma classe de processos oxidativos avançados, estudada para auxiliar a autolimpeza dos nanobastões de titânia.

2.1 Nanobastões (*Nanorods*) de TiO₂

As nanoestruturas têm despertado um grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas notoriamente diferentes quando comparadas ao sólido estendido (VIANA, 2006), as quais possibilitam novas aplicações bem como aprimoramentos nas tecnologias já utilizadas na indústria. Podem ser classificadas em quatro tipos: tridimensionais (nanocompósitos), bidimensionais (poços quânticos), unidimensionais (nanotubos, nanofios e nanobastões) e, por último, adimensionais (nanopartículas).

Entre as nanoestruturas unidimensionais, as constituídas por óxido de titânio têm ganhado destaque devido à sua elevada área superficial, o que possibilita ampla aplicação em suportes catalíticos, ao baixo custo de sua síntese e às suas propriedades de autolimpeza.

2.1.1 Síntese de matrizes de nanobastões de TiO₂

Há vários métodos de preparação de nanoestruturas. Atualmente as rotas mais estudadas são molde químico, oxidação anódica eletroquímica e tratamento hidrotérmico ou solvo térmico (DAS *et al*, 2008).

O método solvo térmico, que será objeto de estudo nesse trabalho, apresenta variações, as quais se baseiam em no método hidrotérmico apontado por *Kasuga et al (1998)*, que foi o primeiro grupo de pesquisa a obter um produto nanoestruturado com forma tubular. Nesse procedimento se utiliza uma solução precursora contendo titânia formada por uma mistura das fases rutilo e anatase. A titânia pode ser obtida partindo-se do reagente comercial, a exemplo do TiO₂ – P25 produzido pela Degussa ou sintetizada a partir da reação de tetrabutyl titanato (ou isopropóxido de titânio) com ácido clorídrico.

A seleção de reagentes para preparo da solução precursora deve ser avaliada, visto que interferem diretamente na habilidade de coordenação e polaridade e, por conseguinte, influenciam as características morfológicas e estruturais do material que irá se formar (MU *et al*, 2012).

O uso de um meio fortemente ácido (contendo íons Cl⁻) favorece a formação de rutilo por adsorção seletiva bem como impede a precipitação do isopropóxido de titânio no fundo do recipiente, o que impediria a disposição do reagente para o crescimento dos nanobastões na superfície do vidro (LIU e AYDIL, 2009).

A fim de se obter os filmes de rutilo verticalmente orientados, é necessário que ocorra repulsão entre as paredes dos nanobastões. Uma solução aquosa não permite uma força suficientemente forte para que ocorra a repulsão entre as extremidades dos bastões, que

ficam ligadas. Todavia, a formação de complexos de glicolato acarreta a quebra mais lenta do precursor do TiO_2 , o que permite que os nanobastões tenham mais tempo para se orientarem (MU *et al*, 2012).

Segundo MU *et al* (2012), para garantir a eliminação de impurezas e facilitar o crescimento dos *nanorods* nas placas de vidro, elas devem ser limpas em banho ultrassônico com ação dos reagentes acetona, propanol e água ultrapura por, no mínimo, dez minutos cada e posteriormente tratadas com peróxido sulfúrico.

2.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico de nanoestruturas, ou seja a calcinação, é realizado como forma de aumentar a atividade fotocatalítica através da melhoria da cristalinidade.

Zhang *et al* (2000) estudou a atividade fotocatalítica de nanoestruturas de rutilo calcinadas a 400, 600 e 700°C através da degradação de fenol. Ele comparou o percentual de remoção do contaminante com uso do catalisador seco a 110°C com os calcinados nas temperaturas citadas e observou que a temperatura de 400°C favoreceu a atividade dos semicondutores. Acima de 600°C, a fotoatividade dos catalisadores decaiu significativamente, o que ele explicou ser decorrente da recombinação entre lacunas e elétrons em taxas mais elevadas.

Além disso, misturas contendo ambas as fases de TiO_2 exibem maior fotoatividade, resultando maior percentual de degradação de fenol em comparação com catalisadores formados por anatase ou rutilo puros. No entanto, os espectros de absorvância são bastante diferentes para as estruturas formadas por uma única fase ou misturadas (ZHANG *et al*, 2000).

Yu *et al* (2006) observou que para nanoestruturas contendo tanto rutilo como anatase a calcinação influencia a quantidade presente destas fases na amostra. A temperatura de transição da fase anatase para rutilo é 700°C e a partir de 800°C apenas rutilo é encontrado.

2.1.3 Desempenho Óptico

Um fator importante na obtenção de células solares de alta eficiência é o controle da refletância da célula, visto que diminuindo a refletância da superfície, aumenta-se a geração de pares elétron-lacuna e, por conseguinte, a conversão fotovoltaica.

A refletância de uma superfície se define como a fração de energia solar refletida em relação à energia incidente. A refletância depende da direção do feixe incidente, do comprimento de onda deste feixe e também das características do material, tais como a composição química e a morfologia, bem como da temperatura entre outros fatores. O valor da refletância de uma superfície depende, portanto, das condições particulares do material e também dos fatores que influenciam a radiação incidente (MOUSSA, 2007).

Conforme Wang *et al* (2010), o desempenho de um revestimento antirreflexo é normalmente especificado por uma reflexão máxima permitida em um único comprimento de onda ou a refletância média admissível sobre um intervalo especificado de comprimento de onda. Para revestimentos AR destinados a um comprimento de onda

único e um único ângulo de incidência, pode-se obter um alto desempenho, como uma refletância menor que 0,1 % por superfície no visível em substratos de vidro.

O funcionamento do filme antirreflexo é limitado pelos índices de refração dos materiais, ou seja, pelas dificuldades impostas à passagem da radiação. Quando um feixe da radiação incide em um material com índice de refração diferente do meio inicial, uma parte desse feixe atravessa a interface e outra parte é refletida. A quantidade da radiação que é refletida na interface entre os dois materiais depende da diferença entre os índices de refração dos meios (2,52 para a anatase e 2,72 para o rutilo no ar).

A redução da reflexão por películas AR é baseada na obtenção de interferência destrutiva quando a radiação interage com o filme depositado sobre um substrato de maior índice de refração.

A Figura 2.1.3.1 mostra os principais efeitos ópticos que ocorrem em um substrato sem a presença de filmes antirreflexo.

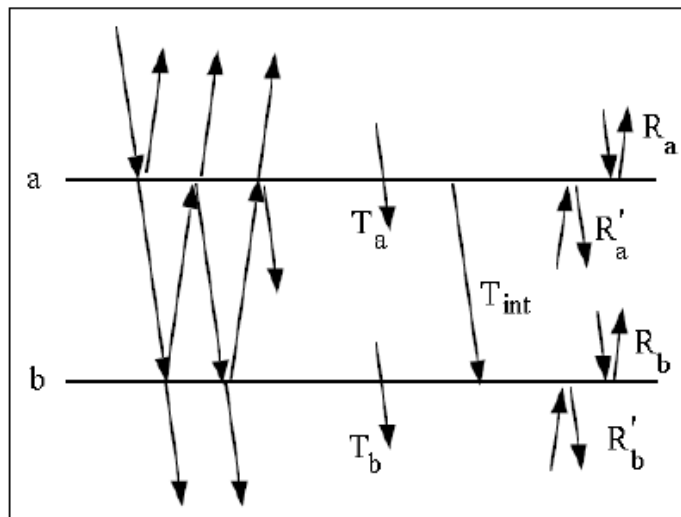


Figura 2.1.3.1: Efeitos ópticos de superfície e reflexões internas em um substrato sem revestimento antirreflexo. A parcela da luz que atravessa uma interface indica a transmitância (T) e a parcela refletida indica a refletância (R). (Fonte: Martins, 2011).

A Figura 2.1.3.2 esquematiza o processo de reflexão e transmissão da radiação em película AR na superfície do substrato. Parte da energia é refletida na interface ar/revestimento e parte é transmitida e refratada. Na interface revestimento/substrato, outra parcela da energia é novamente refletida e transmitida.

O AR acarreta na formação de uma interferência destrutiva, ou seja, não há nenhuma reflexão no final. Isso ocorre quando ambos os raios refletidos têm igual amplitude, mas estão fora de fase, resultando numa interferência destrutiva. Entretanto, essas condições só podem ser satisfeitas apenas para um comprimento de onda e um ângulo de incidência específico (MOUSSA, 2007).

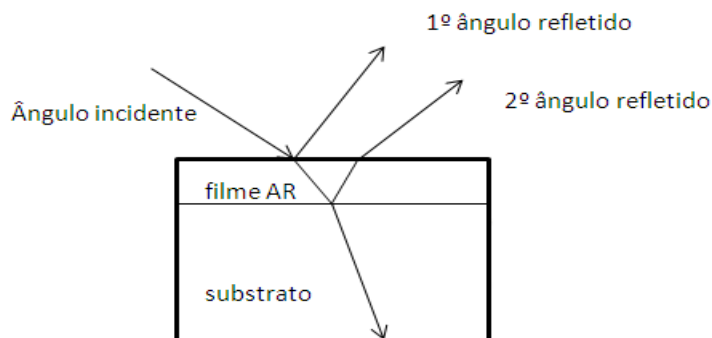


Figura 2.1.3.2: Funcionamento de um revestimento AR de camada simples.

2.1.4 *Propriedades Autolimpantes*

Os revestimentos baseados em TiO_2 são capazes de afastar tanto contaminações hidrofílicas como hidrofóbicas. Esse caráter anfifílico dos nanobastões de titânia está atrelado à combinação da sua superfície, que repele contaminantes hidrofílicos, com a sua capacidade de atuar como catalisador fotoativado por irradiação ultravioleta, o que permite degradação de poluentes com caráter hidrofóbico por meio de fotocatalise.

O fotocatalisador pode ser utilizado como acelerador das reações químicas de quebras de ligações de moléculas de água e compostos orgânicos. A quebra de contaminantes provoca a transformação de matéria orgânica em dióxido de carbono e água. A quebra de molécula de água possibilita a formação de uma camada de grupos hidroxila (OH) adsorvida capaz de aumentar a energia livre da superfície, tornando-a hidrofílica. Por conseguinte, forma-se uma película contínua de água, que é capaz de remover todos os depósitos acumulados na superfície. Estas características são utilizadas para a formação de superfícies que se mantêm limpas ao longo do tempo, denominadas autolimpantes (PASQUALI, 2007).

2.2 Titânia

O dióxido de titânio é um semicondutor cuja fórmula molecular é TiO_2 . Este composto, também conhecido como Titânia, é um material amplamente estudado devido a sua aplicação em diversas áreas, tais como na produção de pigmentos, em revestimentos ópticos e autolimpantes e na fotocatalise heterogênea.

O TiO_2 se destaca devido às suas propriedades de tenacidade, leveza, resistência a corrosão, opacidade, atoxicidade, elevado ponto de fusão, elevado índice de refração, alta capacidade de dispersão, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Além disso, ele é possível de imobilizar sobre sólidos, garantindo elevada atividade fotoquímica.

A titânia é encontrada na natureza ou sintetizada sob três fases cristalinas: anatase, rutilo e broquita. Algumas das propriedades das diferentes fases são apresentadas na Tabela 2.2.1.

Tabela 2.2.1: Fases cristalinas do dióxido de titânio

Fases cristalinas	Átomos por células unitárias (z)	Arranjo	Parâmetros de rede/Å	Densidade g.cm ⁻³
Anatase	4	Tetragonal	a=b=3,783 c=9,510	3,895
Broquito	8	Ortorrômbica	a= 9,166 b=5,436 c=5,135	4,123
Rutilo	2	Tetragonal	a=b=4,593 c=2,959	4,274

(Fonte: Viana, 2006)

O rutilo é um mineral escasso na natureza, apresenta-se nas cores do vermelho a prata. É a fase termodinamicamente mais estável da titânia, tem propriedades de interesse óptico, pois apresenta elevado índice de refração e dispersão da luz. Nanoestruturas de rutilo são transparentes para a luz visível, todavia altamente refletoras de luz ultravioleta (VIANA, 2006).

A anatase, também conhecida como octaedrita, apresenta-se na cor castanha em seu estado natural. É a fase que tem maior atividade fotocatalítica, sendo, portanto, amplamente explorada para degradação de poluentes orgânicos. No entanto esta fase é metaestável e se transforma de forma irreversível exotermicamente em rutilo. A conversão de anatase em rutilo ocorre devido a presença impurezas ou aditivos contidos na amostra de TiO₂ como também no modo de preparo da amostra (TSAI e TENG, 2004; SALEIRO *et al*, 2010).

Estudos mais recentes (ORLIKOWSKI *et al*, 2012) tem considerado a síntese pelo método sol-gel apenas da fase rutilo para uso em fotocatalise para degradação de fenol, confirmando que esta fase também é fotoativa.

A titânia comercial (Degussa P25) possui em sua composição 75% de anatase e 25% rutilo, com partículas de tamanho médio 25 nm e 85 nm, respectivamente. Anatase e rutilo existem separadamente no pó de TiO₂, sendo que a sinergia entre as duas fases presentes é o que torna interessante o uso deste material como fotocatalisador. Em condições de operação, os aglomerados separados de anatase e rutilo são decompostos possibilitando o contato entre as duas fases, o que pode ser o principal fator da alta atividade do P25 (OHNO *et al*, 2001).

O TiO₂ no seu estado natural não conduz eletricidade visto que seus níveis de energia são descontínuos. Entretanto, quando recebe energia igual ou superior a sua energia de *band gap*, que é de 3,2 eV para o catalisador comercial, um elétron da banda de valência é excitado e promovido à banda de condução, gerando um par lacuna/elétron, o qual pode sofrer recombinação interna ou o elétron pode migrar para a superfície do semiconductor. Na superfície do semiconductor, o par elétron/lacuna pode novamente se recombinar ou participar das reações de oxi-redução (CHONG *et al*, 2010).

2.3 Processos Oxidativos Avançados

A contaminação dos mananciais de água por moléculas orgânicas tóxicas (fármacos, pesticidas e corantes, por exemplo) é um problema ambiental que tem se agravado nos últimos anos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são alternativas tecnológicas eficientes para degradar substâncias orgânicas bem como são considerados tecnologias limpas, visto que não há formação de subprodutos sólidos, nem transferência de fase de poluentes e os produtos finais são, principalmente, CO_2 e H_2O .

POAs são tecnologias que geram e utilizam o radical hidroxila, um forte oxidante não seletivo, para destruir moléculas orgânicas complexas, resistentes aos tratamentos convencionais de efluentes. Esses radicais podem ser formados por processos que envolvem a utilização de ozônio ou de semicondutores (como TiO_2 - fotocatálise heterogênea), ou a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido - Reação de Fenton (ANDREOZZI *et al*, 1999).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

Na fotocatálise, um semicondutor é excitado pela irradiação de luz (ultravioleta ou visível) com energia superior à sua energia de *band gap*. Essa energia luminosa é capaz de promover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou o elétron poderá migrar para a superfície do catalisador, onde pode sofrer recombinação externa ou participar das reações de oxi-redução (CHONG *et al*, 2010). O mecanismo simplificado da fotocatálise heterogênea pode ser observado pela Figura 2.3.1.1.

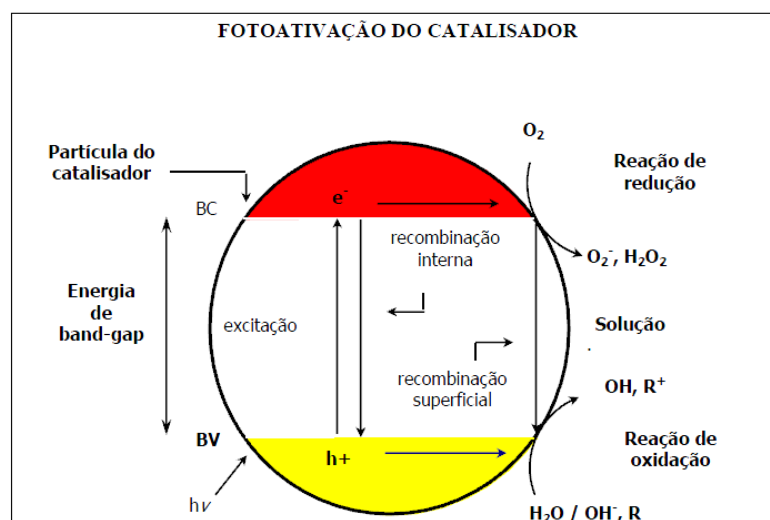


Figura 2.3.1.1: Mecanismo da fotoativação do semicondutor com irradiação de energia luminosa. (Fonte: SURI, *et al*, 1993).

Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

Atualmente o TiO_2 é o catalisador mais estudado em fotocatálise heterogênea.

A ativação do TiO_2 ocorre quando a superfície do catalisador é iluminada com uma energia maior ou igual à sua energia de *band gap* (3,2 eV para o catalisador comercial P-

25 Degussa) e o único elétron presente em sua órbita externa será foto excitado para a banda de condução vazia, deixando uma lacuna na banda de valência. Em seguida, uma série de reações ocorre na superfície do catalisador (CHONG *et al*, 2010):

Fotoativação do catalisador:



Reação lacuna (banda de valência) e água adsorvida:



Reação lacuna (banda de valência) e OH⁻ na superfície de TiO₂:



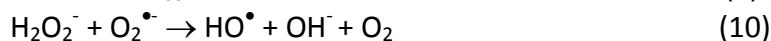
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração do radical hidroxila:



Fatores que influenciam a fotocatalise

Diversos fatores influenciam os POAs, tais como a concentração de contaminante, a concentração e a forma cristalina do TiO₂, a fonte luminosa do sistema e a geometria do sistema, parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, entre outros.

A cinética de fotomineralização depende do tipo de composto e de quanto ele adsorve na superfície do TiO₂. Para a maioria dos compostos orgânicos as cinéticas de reação são bem representadas pela equação de Langmuir–Hinshelwood (MILLS, *et al*, 1993).

A faixa de temperatura ideal para operação de um reator fotocatalítico é de 20 °C a 80 °C. Baixas temperaturas favorecem a adsorção, incluindo dos produtos, que se tornam inibidores, e altas temperaturas prejudicam a adsorção dos reagentes e a taxa da reação declina (GOGATE e PANDIT, 2004).

O pH afeta as propriedades superficiais do catalisador, a carga das partículas e as posições das bandas de condução e de valência (MILLS, *et al*, 1993). *Gogate e Pandit* observaram que o pH também altera as condições de adsorção da molécula do reagente.

O oxigênio é o oxidante mais empregado, visto que é de baixo custo e não compete com o substrato no processo de adsorção. Além disso, atua como receptor de elétrons e evita a recombinação das espécies foto-geradas (CHONG *et al*, 2010).

O comprimento de onda está associado à energia de *band gap* (E_g) correspondente à mínima energia necessária para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, sendo variável para cada catalisador. Essa energia pode ser determinada pela equação 11. Cada valor de E_g está intrinsecamente relacionado com um comprimento de onda característico (λ_g), como pode ser observado através da Figura 2.3.1.2. (HERRMANN, 2010).

$$E_g = h\nu = hc\lambda_g^{-1} \quad (11)$$

Na qual:

h = constante de Planck;

$h\nu$ = energia do fóton;

c = velocidade da luz.

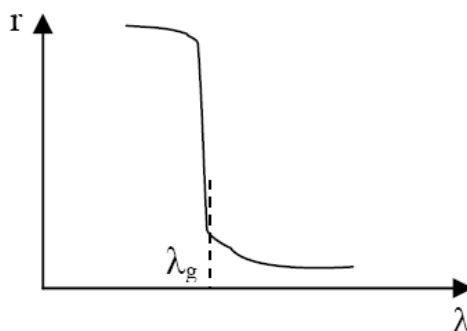


Figura 2.3.1.2: Relação da taxa de reação com o comprimento de onda incidente. (Fonte: Herrmann, 2010).

Cinética das reações fotocatalíticas

Muitos estudos (HERRMANN, 2010) mostram que a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos obedece à cinética de pseudoprimeira ordem (Figura 2.3.1.3), na qual a taxa de remoção de um dado contaminante pode ser descrita pela equação 12:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k C_a \quad (12)$$

Sendo:

C_a = concentração do contaminante a ;

k = velocidade específica da reação.

Para sistemas com baixas concentrações, esta equação pode ser integrada, obtendo-se:

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = k t \quad (13)$$

Na qual:

C_{a0} = concentração inicial do contaminante a ;

t = tempo de reação.

A linearidade do gráfico $\ln \frac{C_{a0}}{C_a}$ em função de t comprova a cinética de pseudoprimeira ordem, sendo que a velocidade específica da reação (k) é dada pelo coeficiente angular da reta obtida.

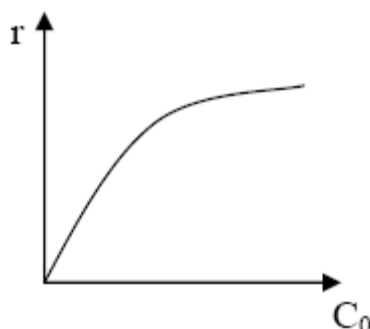


Figura 2.3.1.3: Relação entre a taxa de reação e a concentração inicial de reagente. (Fonte: Herrmann, 2010).

2.3.2 Degradação fotocatalítica de fármacos com TiO₂

Os fármacos são moléculas orgânicas complexas, amplamente utilizadas para fins medicinais. Estes compostos não são totalmente metabolizados pelo metabolismo dos seres humanos e animais e, por conseguinte, podem ser encontrados em esgotos domésticos. A presença destes contaminantes no ambiente aquático acarreta um grave impacto ambiental, visto que podem acarretar efeitos tóxicos aos organismos vivos (KLAVARIOTI *et al*, 2009).

Estes contaminantes são resistentes aos processos convencionais de tratamento de efluentes (processos biológicos, químicos e físicos) e se torna necessária a procura por alternativas sustentáveis, como os POAs.

As estatinas são componentes utilizados para de redução dos níveis de colesterol no sangue. Sendo atualmente empregadas: atorvastatina (Lipitor), rosuvastatina (Crestor),

simvastatina (Zocor), fluvastatina (Lescol), pravastatina (Pravachol) e lovastatina (Mevacor).

Esse trabalho utilizará a molécula de atorvastatina (Figura 2.3.2.1) para os testes fotocatalíticos com as nanoestruturas de TiO_2 , a fim verificar o potencial desse fotocatalisador na redução desse contaminante que tem se tornado cada vez mais presente nas águas residuais.

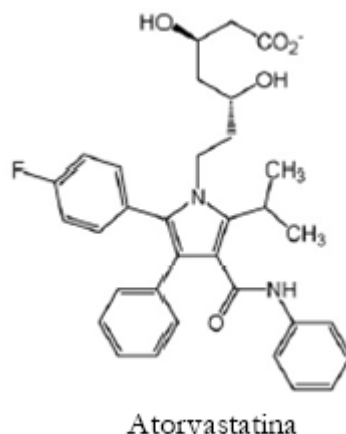


Figura 2.3.2.1: Estrutura da molécula de atorvastatina (Adaptação de NIROGI *et al*, 2007).

2.4 Células Solares e o Efeito Fotovoltaico

A busca por fontes renováveis e menos poluentes de energia tem sido alvo de grande atenção por toda a sociedade, devido às preocupações com o esgotamento e problemas ambientais causados pela extração e utilização dos combustíveis fósseis. Neste contexto, a pesquisa sobre a utilização da energia solar tem avançado constantemente e o seu estudo tem procurado atender a atual (e crescente) demanda de energia, de forma a apresentar alternativas de baixo custo e impacto ambiental.

A célula solar, também denominada fotovoltaica, é uma forma de energia renovável baseada no efeito fotovoltaico em semicondutores e podem ser divididas em quatro categorias de acordo com os materiais utilizados:

- Células solares de silício cristalino;
- Células solares de filmes finos;
- Células solares orgânicas;
- Células solares nanocristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante (Célula de Grätzel).

Atualmente, o mercado fotovoltaico é dominado pelo silício, no entanto a tecnologia de células solares nanocristalinas de TiO_2 sensibilizado por corante CSNS vem ganhando espaço nos últimos anos e os argumentos utilizados para justificar os investimentos nessa tecnologia são baseados na pequena quantidade de matéria prima utilizada, a qual é de baixo custo, e no potencial para produção em larga escala.

As células de Grätzel oferecem uma alternativa tecnológica e economicamente viável aos tradicionais dispositivos fotovoltaicos, visto que nelas a luz é absorvida por um sensibilizador ancorado sobre um semicondutor de elevada área superficial. O sensibilizador conta com uma vasta banda de absorção em conjunto com filmes de óxidos nanocristalinos, o que permite a captura de grandes frações da luz solar com elevada conversão do fóton incidente em corrente elétrica (GRÄTZEL, 2003).

As CSNS são constituídas por duas superfícies de vidro com uma camada condutora transparente, como o SnO₂, uma camada porosa de nanopartículas de dióxido de titânio, um corante sensibilizante (*dye*), um eletrólito, geralmente um sistema orgânico contendo solventes redox, tal como o par iodeto/triiodeto e um eletrodo positivo (grafite ou platina).

A célula opera por um processo semelhante em muitos aspectos à fotossíntese, processo pelas quais as plantas geram energia química de luz solar. O mecanismo de operação é através do uso de um corante orgânico que tem como função facilitar a absorção da luz na região visível do espectro eletromagnético (NOGUEIRA, 2001).

Os elétrons que estão na banda de valência (BV) do corante podem ser excitados e injetados na banda de condução (BC) do TiO₂ com energia inferior a energia de *band gap* do semicondutor. Neste processo ocorre o surgimento de lacunas nas moléculas do corante, que são preenchidas por íons de iodo que constituem o eletrólito. Por conseguinte, os I⁻ doam elétrons para o corante, oxidando-se para I₃⁻. No eletrodo positivo, os elétrons, depois de percorrerem um circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso. O I₃⁻ é convertido em 3I⁻, completando assim o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na célula.

Um dos fatores limitantes na eficiência em uma CSNS é a recombinação dos portadores de cargas. Este processo ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO₂ e os íons de tri-iodeto, 3I⁻, antes de esses portadores deixarem o semicondutor. Há, também, a existência de recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO₂ com as moléculas do corante oxidadas, contudo, muitas vezes, essa perda pode ser considerada desprezível (AGNALDO *et al*, 2006).

De acordo com Freitas, as CSNS apresentam uma série de vantagens quando comparadas aos outros tipos de células solares, entre elas estão:

- Melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de luminosidade, devido ao uso de corantes que absorvem radiação na região do visível e do infravermelho;
- São menos sensíveis ao ângulo de incidência;
- São preparadas a partir de materiais de baixa e média pureza e os processos de produção utilizam equipamentos que operam em condições ambientais;
- Boa relação custo/benefício.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas para síntese e caracterização dos catalisadores, bem como a determinação da atividade fotocatalítica.

3.1 Placas de vidro

Como substrato para os filmes de TiO₂ foram utilizadas placas de vidro comum com dimensões 2,5 cm x 2,5 cm x 0,2 cm.

3.2 Reagentes

Os reagentes usados para preparo dos filmes nanoestruturados de TiO₂ foram: água ultrapura, etileno glicol (Vetec), ácido clorídrico P.A (Vetec), isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich) 97%.

Para limpeza do substrato de vidro foram empregados: acetona P.A (Dinâmica), isopropanol P.A (Vetec), etanol P.A (Nuclear) e peróxido sulfúrico – obtido através de uma mistura de peróxido de hidrogênio P.A (Vetec) e ácido sulfúrico P.A (Dinâmica).

Os testes fotocatalíticos foram feitos utilizando como molécula teste uma solução de atorvastatina (Lipitor) de concentração 25 ppm.

3.3 Síntese de nanobastões de TiO₂

A primeira etapa para o preparo dos filmes de nanobastões de titânia consistiu na limpeza dos substratos de vidro. As placas de vidro foram imersas em banho ultrassônico com acetona, álcool isopropílico e etanol por dez minutos cada. Depois foram lavadas com água ultrapura e tratadas com peróxido sulfúrico. O peróxido sulfúrico foi preparado com uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (7: 3 V/V).

A síntese das nanoestruturas foi feita a partir da mistura de 15 mL de ácido clorídrico (37%) com 15 mL de etileno glicol. O sistema foi mantido sob agitação e, então, adicionou-se 0,5 mL de isopropóxido de titânio gota a gota até formar uma solução transparente, a qual foi denominada solução precursora dos nanobastões.

A placa de vidro foi colocada em ângulo contra a parede de uma autoclave revestida de teflon contendo a solução precursora e, em seguida, foi aquecida em mufla (Quimis – Q318.24) a 150 °C por 8h e por 16h, a fim de testar a influência do tempo de síntese.

A fim de aumentar a atividade fotocatalítica, as nanoestruturas mais promissoras (sintetizadas por 8h) foram calcinadas em diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 500°C) em mufla (Linn – Elektro Therm) por 1h.

3.4 Sistema Fotocatalítico

A atividade fotocatalítica e o poder de limpeza dos revestimentos foram avaliados por ensaios de degradação do composto atorvastatina por fotocatalise heterogênea. Os

ensaios foram realizados em um reator batelada iluminado com irradiação ultravioleta. A constante cinética, k , obtida com o uso dos nanobastões sintetizados foi comparada a que foi obtida com catalisador TiO₂ comercial - fornecido pela Degussa – também imobilizado em placas de vidro. O método de imobilização do catalisador Degussa-P25 foi anteriormente estudado no Laboratório de Reatores da UFRGS, como sendo sua metodologia descrita no Anexo B.

3.4.1 Reator

Foi utilizado nos experimentos um reator em batelada de 50 mL, o qual foi mantido isolado do meio externo através de uma câmara revestida com papel alumínio para evitar perdas de radiação.

O reator foi encamisado para promover circulação de água a 30°C através de um banho termostático (Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46). A fim de monitorar a temperatura, usou-se um termopar do tipo K imerso na solução.

O sistema foi mantido aerado através do uso de um compressor de ar de 15 W (CX-100).

Foi empregada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Philips HPL-N de 125 W) como fonte de irradiação ultravioleta (UV), sendo que a sua distância foi fixada de forma que a solução recebesse maior irradiação possível, 4,7 mW/cm², medida com auxílio de um radiômetro (Cole-Parmer Instrument, radiometer series 9811), e assim permitisse a ocorrência das reações de oxi-redução na superfície do catalisador. O bulbo da lâmpada foi modificado retirando-se a camada de fósforo, responsável pela absorção dos raios de UV de 360 nm.

A coleta de amostras contava com um sistema seringa-cateter acoplado no reator.

O aparato experimental pode ser observado através da Figura 3.4.1.1.

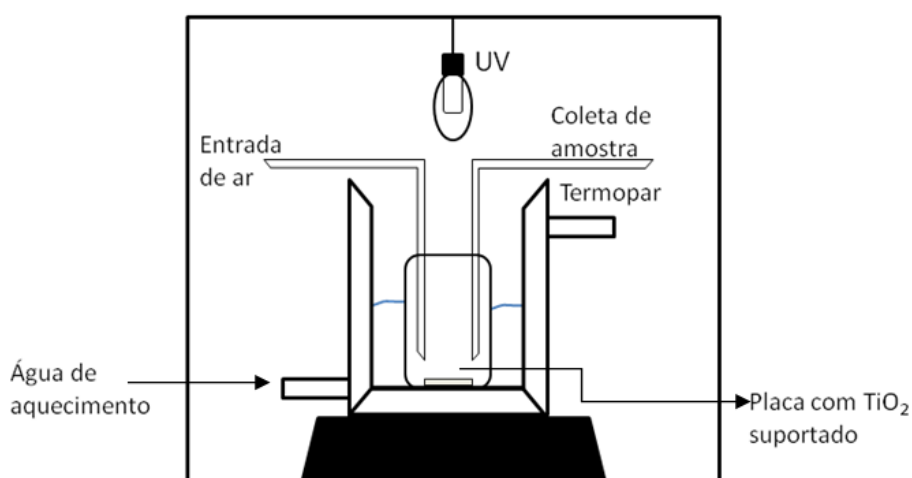


Figura 3.4.1.1: Esquema do aparato experimental utilizado.

3.4.2 *Preparo da solução aquosa de atorvastatina*

A solução padrão 25 ppm de atorvastatina foi previamente preparada antes das reações em balão volumétrico de 500 mL. Pesou-se 12,5 mg do fármaco em pó que foi adicionado ao balão, o qual teve seu volume completo com água destilada e deionizada. A solução foi mantida sob agitação até completa solubilização do fármaco.

3.4.3 *Ensaio de degradação fotocatalítica*

Os valores ótimos de concentração, pH e temperatura para degradação da atorvastatina via fotocatalise heterogênea foram anteriormente obtidos em trabalhos de iniciação científica do laboratório de Reatores (LARET) da UFRGS.

Os ensaios de fotocatalise totalizaram duas horas de experimento, sendo divididos em duas partes: i) etapa de escuro (90 min.) - a qual consistiu no equilíbrio adsorção-dessorção da estatina na superfície do catalisador sem uso de irradiação e ii) etapa de reação (30 min.) - a qual foi conduzida com uso de irradiação UV e coleta de amostras em tempos pré-determinados.

A solução de atorvastatina teve seu pH ajustado para 7 (ponto ótimo) com auxílio de um medidor de pH (MB-10 Marte® de bancada) usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata, calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7. Reservou-se 2,0 mL desta solução para análise da concentração inicial.

O reator foi carregado com 40 mL da solução e o catalisador imobilizado foi adicionado. O sistema foi mantido com oxigenação e sem presença de radiação por 90min.

Após a etapa de escuro, iniciou-se a etapa de reação, na qual amostras de 2,0 mL foram coletadas nos tempos 0, 5, 15 e 30 min. através de sistema seringa-cateter e armazenadas em frascos âmbar para posterior análise de absorbância.

As medidas de absorbância foram efetuadas em espectrofotômetro UV/Vis de feixe duplo (Varian, Cary 100) num comprimento de onda de 241 nm, sendo utilizadas cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. A absorbância lida foi relacionada em uma curva de calibração para cálculo das concentrações, obedecendo à lei de Beer.

Testes Preliminares

➤ Fótólise

Foi realizado um ensaio prévio da fótólise da atorvastatina, que constituiu na mesma metodologia descrita anteriormente só que sem a presença do catalisador. Esse ensaio foi necessário para fins de comparação com os ensaios fotocatalisados e, portanto, estabelecer quão superior é a taxa de degradação com presença de catalisador.

➤ Equilíbrio adsorção-dessorção

Para averiguar o equilíbrio de adsorção-dessorção foram realizados ensaios sem a presença de irradiação para determinar o tempo mínimo de contato entre a estatina e o catalisador. Os experimentos foram feitos com as mesmas condições de temperatura, pH e concentração já estabelecidas.

As amostras foram coletadas nos tempos 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 15011 minutos, sendo a amostra no tempo zero retirada antes da adição do catalisador imobilizado a fim de determinação da concentração inicial.

➤ Reação com catalisador rutilo em suspensão

Visto que os filmes sintetizados são constituídos apenas pela fase rutilo, foi realizado um ensaio fotocatalítico com o catalisador em pó comercial (P25-Degussa) modificado a fim apresentar apenas esta fase. A modificação constituiu na calcinação da amostra a 900°C para que ocorresse conversão total da fase anatase para rutilo (YU *et al*, 2006). A obtenção apenas da fase rutilo será mostrada mais adiante (Figura 4.1.5.1).

A reação foi feita sob a forma *slurry*, na qual 22,0 mg de rutilo foram adicionados a 40 mL de solução de atorvastatina a fim de atingir a concentração ótima de catalisador, 0,55 g.L⁻¹, a qual foi anteriormente determinada no Laboratório de Reatores da UFRGS. Após a adição do catalisador, o sistema foi mantido sob agitação, através de agitador magnético (Fisatom), e aeração. Mantiveram-se as condições já estabelecidas de escuro e a coleta de amostras se deu depois de ter se estabelecido o equilíbrio adsorção-dessorção (90 min).

Foram coletados 2 mL de solução nos tempos 0 (início da reação), 5, 15 e 30 min., os quais foram guardados em *ependorfs* e, posteriormente, centrifugados por 20 min em centrífuga da marca Cientec, modelo CT-5000R, com 5000 rpm. A absorbância das soluções foi medida em espectrofotômetro e relacionada à curva de concentração do fármaco.

3.5 Avaliação do percentual de refletância

As placas de vidro com e sem revestimentos tiveram seu percentual de refletância medido em espectrofotômetro UV/Vis de feixe simples (Varian, Cary 100), através do qual foi feita uma varredura nos comprimentos de onda correspondentes às regiões 200 nm a 800 nm.

3.6 Caracterização

Os nanobastões de titânia obtidos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de ERD foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian com auxílio de uma esfera de integração.

As micrografias foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a 20,0 kV, usando um equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Os difratogramas foram obtidos através do difratômetro da marca Philips X'PERT, do Instituto de Física da UFRGS, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). A varredura foi feita de 20 a 80° na velocidade de 0.02°/passo e 5 segundos/passos.

O diâmetro médio das nanoestruturas foi determinado a partir do pico de difração do plano (1 1 0) do rutilo ($\theta = 27,45^\circ$) e equação de Scherrer (CHEN *et al*, 2008).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

Sendo D o diâmetro médio do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação de raios-X (Cu-K α = 1.54 Å), β largura na metade da altura do pico de difração, θ o ângulo de difração e k a constante de forma da partícula, assumida como 0,89 de acordo com a literatura (ZHANG *et al*, 2000).

4 Resultados e Discussão

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos durante este estudo. Inicialmente são apresentadas as nanoestruturas formadas e os ensaios fotocatalíticos sob radiação UV, com as amostras calcinadas e não calcinadas. As amostras que apresentaram melhor desempenho na degradação fotocatalítica de atorvastatina foram submetidas a análises complementares para avaliação da estrutura cristalina, morfologia e estrutura eletrônica do material. Os dados complementares sobre os ensaios de fotodegradação de atorvastatina e a rotina de cálculo empregada na determinação de E_g estão disponíveis no apêndice A e B, respectivamente.

4.1 Formação dos nanobastões de TiO₂

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das estruturas formadas após 8h em autoclave podem ser vistas na Figura 4.1.1. Observa-se a formação de microesferas constituídas por nanobastões. As esferas tem 3 μm de diâmetro médio. Os nanobastões se difundem a partir do centro da esfera, formando uma estrutura semelhante a um "dente-de-leão".

A Figura 4.1.2 permite comparar os filmes obtidos após diferentes tempos de reação. Observa-se que o tempo de reação solvo térmica em autoclave exerce influência sobre a morfologia das nanoestruturas. Os filmes obtidos após 16h mostraram-se mais densos, constituídos por maiores aglomerados de nanobastões.

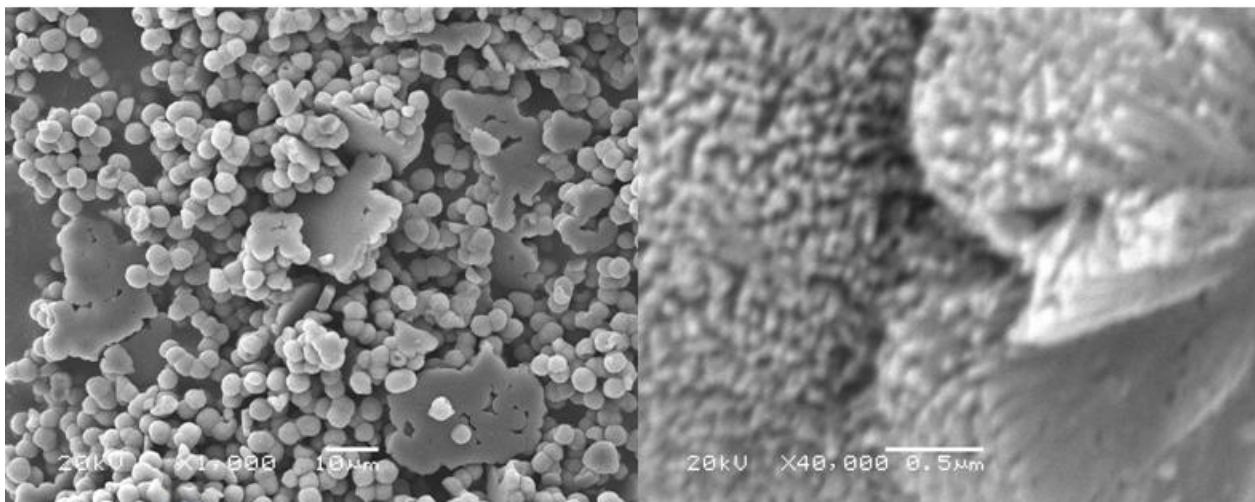


Figura 4.1.1: Imagens obtidas por diferentes ampliações através de MEV das matrizes nanoestruturadas de TiO₂ sobre substrato de vidro em síntese de 8h.

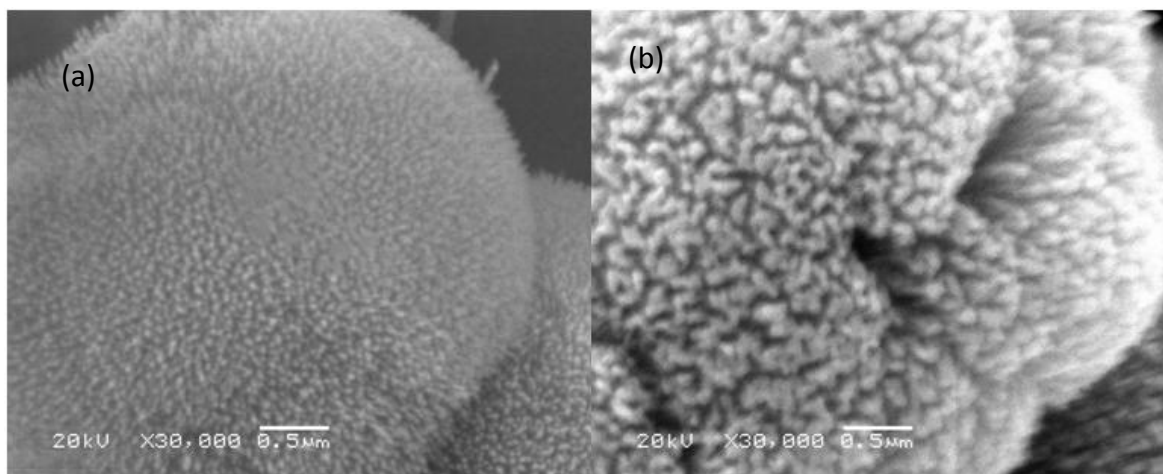


Figura 4.1.2: Imagens obtidas por MEV de matrizes nanoestruturadas de TiO_2 sobre substrato de vidro em sínteses de a) 16h e b) 8h.

A formação das microesferas de nanobastões de titânia pode ocorrer em três etapas: formação aleatória de nanobastões de TiO_2 , orientação vertical dos bastões para promover crescimento e densificação (ZHOU *et al*, 2010), como detalhado a seguir.

- I. Formação dos nanobastões de titânia de forma aleatória. No início da reação há hidrólise do isopropóxido de titânio na interface líquido-líquido dos solventes, permitindo a obtenção do núcleo titânia. A nucleação também acontece na superfície do vidro, a qual contribui para a separação das extremidades dos nanobastões. O crescimento a partir dos locais de nucleação no substrato de vidro ocorre em paralelo com a agregação dos nanobastões a partir da fase líquida.
- II. Orientação. A condição altamente ácida com alta adsorção seletiva de Cl^- favorece o crescimento anisotrópico, priorizando o plano mais energético (1 1 0), que favorece a repulsão entre as extremidades dos nanobastões. No entanto esta força repulsiva não é forte o suficiente, levando alguns bastões a terem suas pontas ligadas, o que favorece a formação do plano (1 1 1), resultando numa estrutura radialmente orientada. A agregação dos sólidos em esferas reduz a energia livre.
- III. Crescimento e densificação. À medida que o tempo de reação se estende, ocorre agrupamento dos nanobastões em microesferas. Essas esferas tem sulcos que são favoráveis à adsorção de átomos de partículas estranhas, logo o aumento do tempo de reação promove um aumento da capacidade de adsorção das estruturas. O tamanho das microesferas também aumenta conforme o aumento do tempo de síntese.

4.2 Efeito do tratamento térmico sobre as estruturas

Como pode ser visto nas Figuras 4.1.3-a e 4.1.3-b, não foi possível estabelecer uma relação clara entre diâmetro da microesfera e a temperatura de calcinação.

O tratamento térmico acarretou modificações na morfologia das amostras. Pode-se observar que o aumento de temperatura de 350°C a 450°C levou algumas das estruturas esféricas ao colapso, sendo que a calcinação a 500°C destruiu completamente os nanobastões, formando apenas estruturas em formas de placa e outras amorfas.

A presença de alguns sólidos achatados pode ser explicada pela compressão das estruturas contra o vidro.

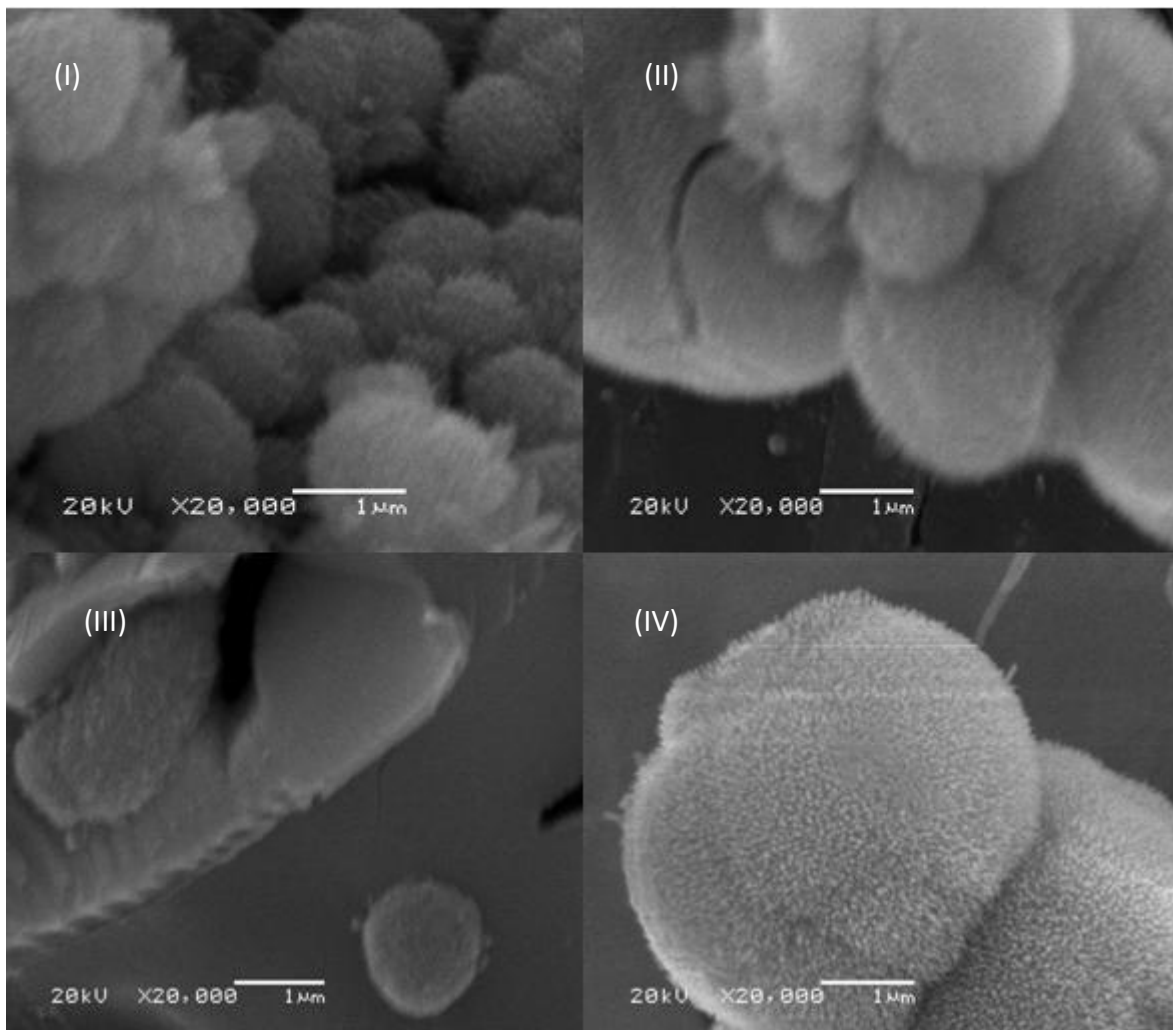


Figura 4.1.3-a: Efeito da calcinação em diferentes temperaturas I) 350°C, II) 450°C, III) 500°C e IV) não calcinada na morfologia das nanoestruturadas de TiO₂ sintetizadas por 8h.

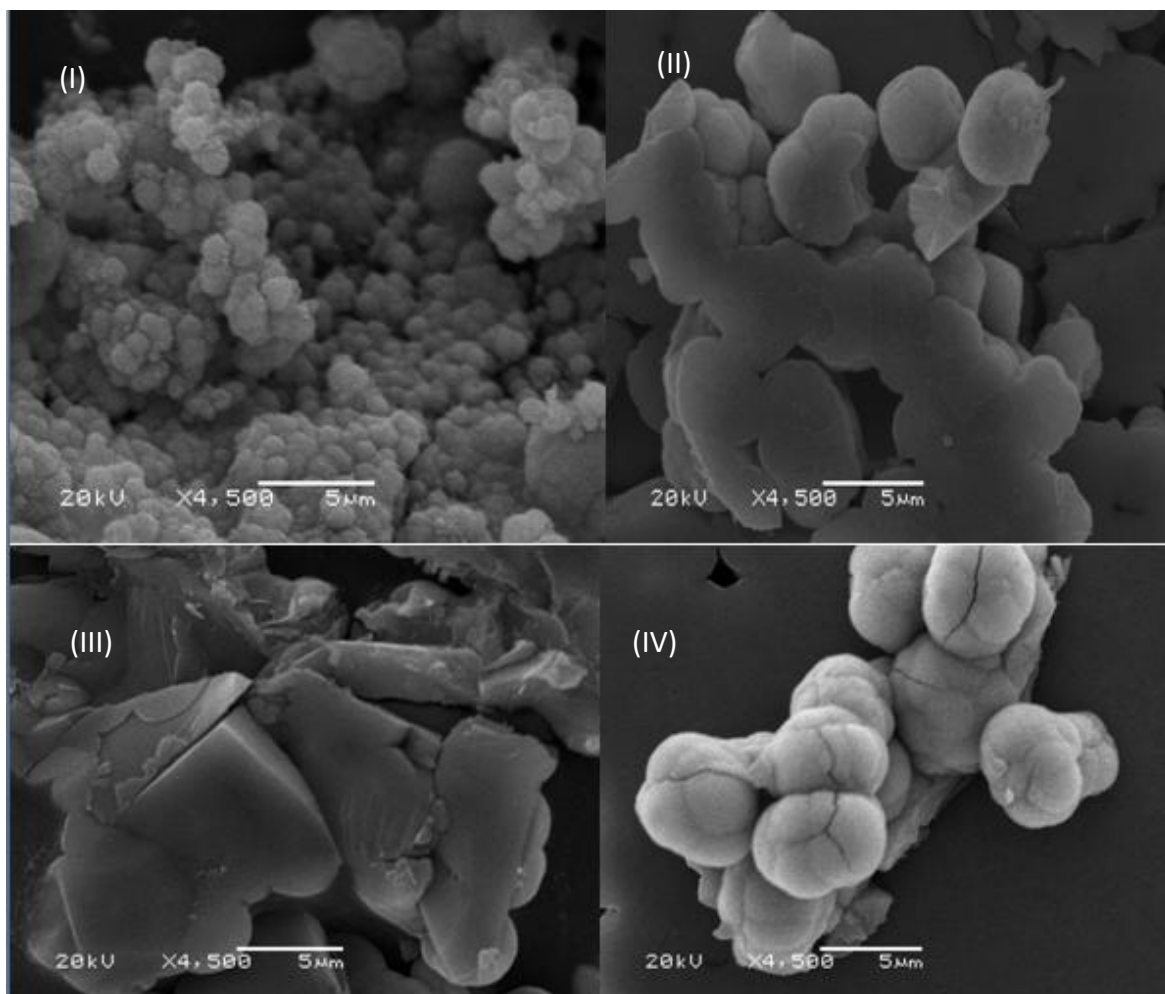


Figura 4.1.3-b: Efeito da calcinação em diferentes temperaturas I) 350°C, II) 450°C, III) 500°C e IV) não calcinada na aglomeração de nanobastões em microsferas de titânia sintetizadas por 8h.

4.3 Desempenho Óptico

Foi investigada a habilidade de antirreflexo do filme nanoestruturado. A Figura 4.3.1 permite comparar a porcentagem de refletância que ocorre no vidro usado como substrato e no vidro coberto com os filmes obtidos por diferentes tempos de síntese (8 e 16h), abreviados por NT8h e NT16h.

O vidro, sem a presença do filme nanoestruturado, apresenta uma refletância em torno de 80% para uma ampla faixa de comprimento de onda (350 a 800 nm), o que comprova que por si só não pode ser considerado uma estrutura antirreflexo.

A Figura 4.3.2 mostra os percentuais de refletância obtidos para os nanobastões sintetizados em 8h e 16h (NT8h e NT16h) bem como os nanobastões de titânia sintetizados em 8h e calcinados em diferentes temperaturas (NT8h350°C, NT8h450°C e NT8h500°C).

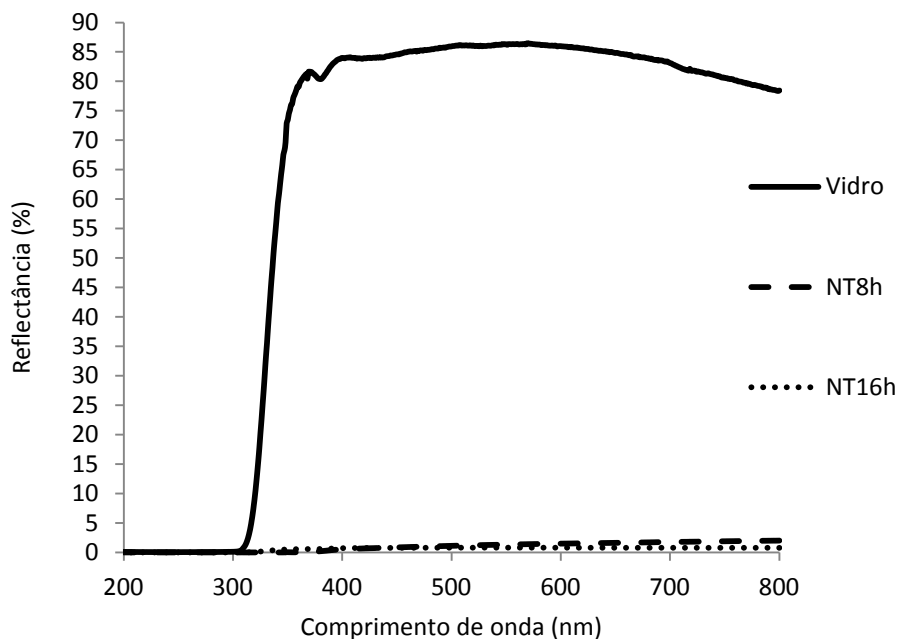


Figura 4.3.1: Refletância que ocorre no vidro com e sem revestimento de filme formado por nanobastões de titânia.

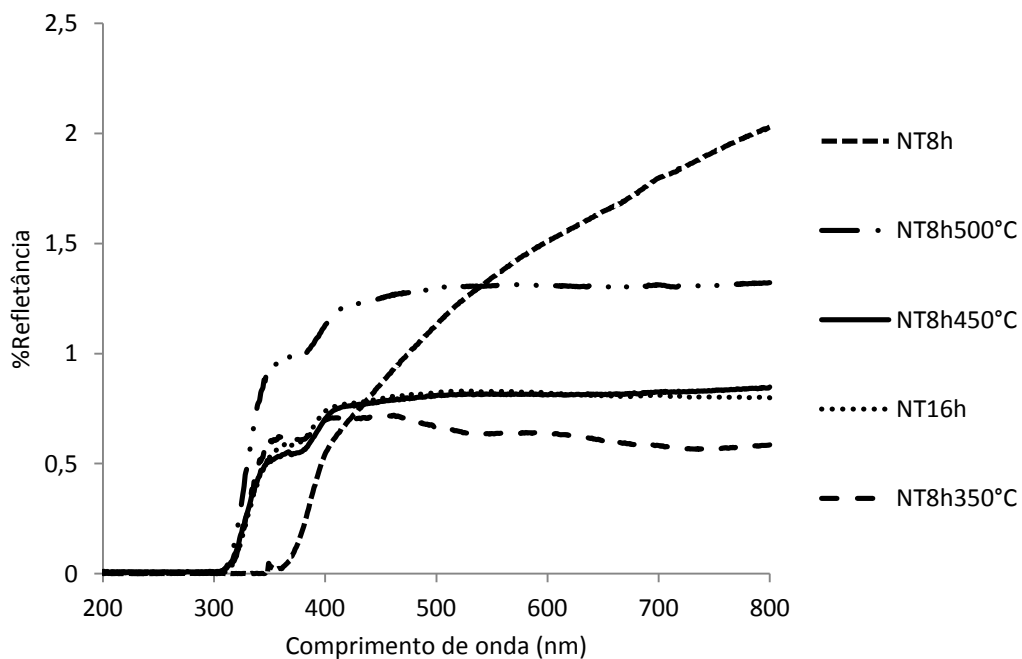


Figura 4.3.2: Comparação do percentual de refletância em função do comprimento de onda para os nanobastões de TiO₂ estudados.

As nanoestruturas que foram calcinadas a 350°C (NT8h350) apresentaram a menor percentagem de refletância, a qual ficou em torno de 0,6% na faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm. Em nenhum λ a refletância para este filme chegou a 1%.

Para a faixa de comprimento de onda entre 300 e 400 nm, os NT8h mostraram melhor capacidade antirreflexo (refletindo no máximo 0,5%).

Os filmes obtidos apresentaram elevada capacidade antirreflexo (menos de 2% de refletância, segundo *Moussa, 2011*) para uma longa banda espectral (200 a 800nm), chegando a atingir valores menores que 0,1% em determinados λ , tornando os convenientes para serem aplicados como AR em comprimentos de onda específicos.

Por exemplo, considerando-se que o pico do espectro solar AM1,5G encontra-se em 550 nm (*MOUSSA, 2011*) os filmes sintetizados apresentaram alta eficiência antirreflexo (0,6% de refletância) nesse comprimento de onda.

4.4 Atividade Fotocatalítica

Os resultados dos ensaios para determinação da atividade fotocatalítica com radiação UV são apresentados seguir, sendo considerados como variáveis de resposta a velocidade específica de reação, k , e o percentual de degradação do fármaco. Alguns resultados preliminares também são apresentados nesta seção.

4.4.1 Resultados Preliminares

Espectro de Absorção Molecular e Curva de Calibração da Atorvastatina

A concentração do fármaco foi medida por espectrofotometria. Para isso, foi necessário determinar o comprimento de onda de máxima absorbância para a atorvastatina e, na sequência, construir uma curva de calibração. Assim, foram obtidos espectros de absorbância molecular para diferentes concentrações do fármaco (5, 10, 15, 20 e 25 ppm) em uma faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm. Na Figura 4.4.1.1 pode se observar que o comprimento de onda característico da estatina, ou seja, o de máxima absorbância, é o de 241 nm. A curva de calibração está apresentada na Figura 4.4.1.2.

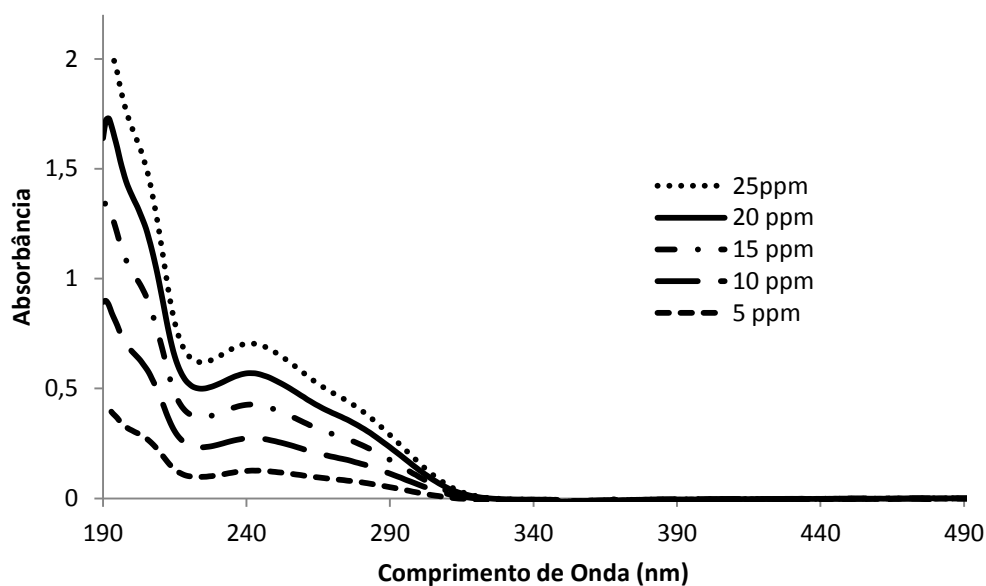


Figura 4.4.1.1: Espectro de absorção molecular de diferentes soluções de atorvastatina.

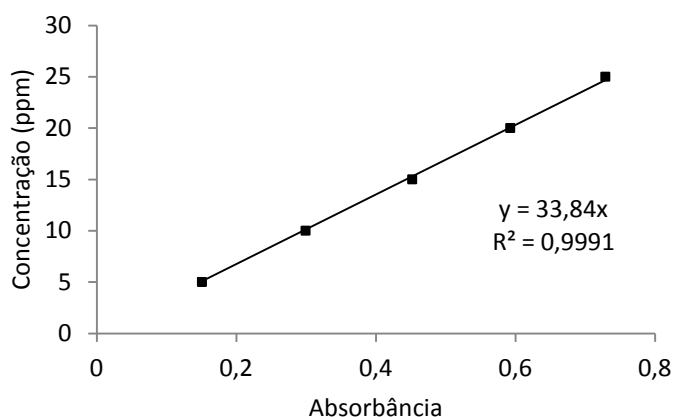


Figura 4.4.1.2: Relação da absorbância medida no comprimento de onda característico (241 nm) com a concentração de atorvastatina nas amostras.

Fotólise da atorvastatina

A ação da luz UV, por si só, pode causar a degradação de várias moléculas orgânicas em diferentes graus de extensão (fotólise). Por isso, é necessário determinar se a degradação que se está observando é causada pela fotocatalise ou se ela aconteceria mesmo na ausência de catalisador. Desta maneira, foi avaliada a degradação do fármaco por fotólise. Após uma hora de reação, o valor de C/C_0 permaneceu inalterado, o que indica que a degradação de atorvastatina sem a presença de catalisador é desprezível, como pode ser visto na Figura 4.4.1.3.

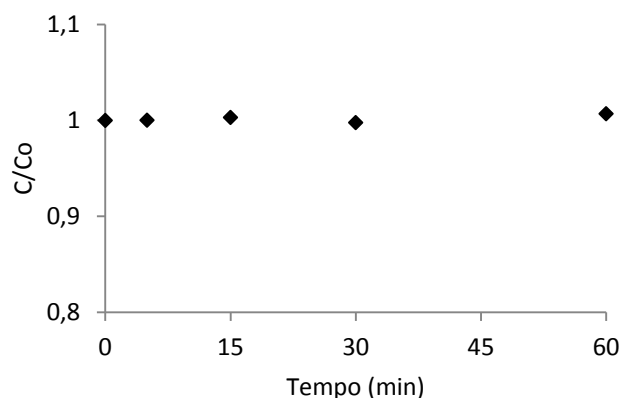


Figura 4.4.1.3: Fotodegradação de atorvastatina por fotólise sob irradiação de UV por 1h ($C_o = 25$ ppm, $V_{\text{solução}} = 40\text{mL}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$).

Avaliação da atividade fotocatalítica do rutilo obtido a partir do catalisador comercial

Como se verá na seção 4.5.1, a análise de difração de Raios-X, mostrou que as microestruturas depositadas sobre substrato de vidro são de rutilo. Assim, foi necessário verificar se o rutilo, por si só, apresentaria atividade fotocatalítica e em qual extensão degradaria o fármaco. O rutilo avaliado foi obtido a partir do catalisador comercial P25-Degussa, como descrito no capítulo anterior. Verificou-se que o catalisador sem a presença da fase anatase apresenta fotoatividade negligenciável, pois a redução observada na concentração de contaminante encontra-se dentro da faixa do experimental (5%), como pode ser visto na Figura 4.4.1.4. O DRX apresentado na Figura 4.4.1.5 confirma que a amostra só possui a fase rutilo.

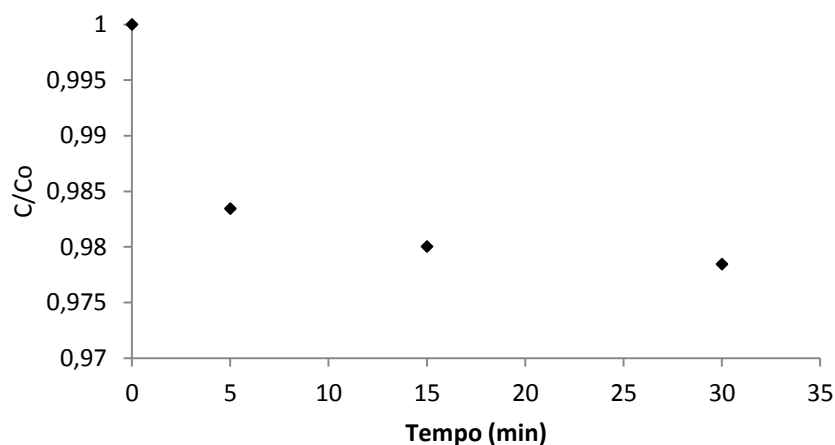


Figura 4.4.1.4: Degradação de atorvastatina com catalisador comercial modificado para apresentar apenas rutilo. (Irradiação de UV, $C_o = 25$ ppm, $V_{\text{solução}} = 40\text{mL}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $C_{\text{catalisador}} = 0,55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

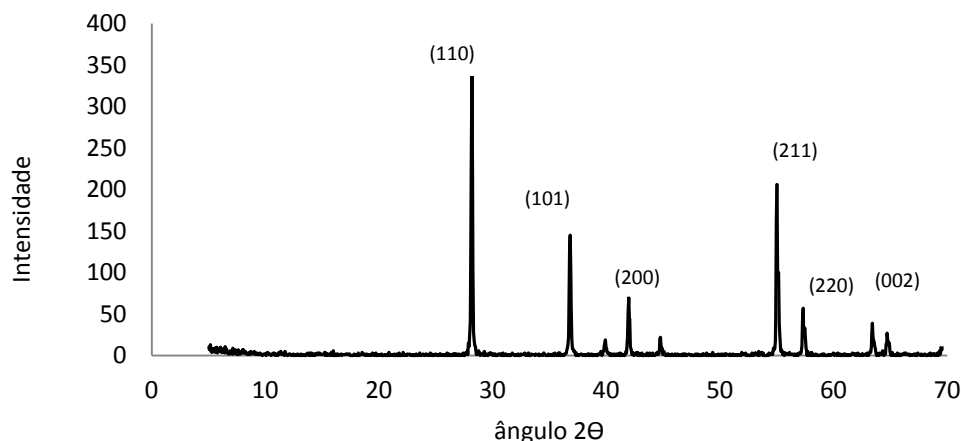


Figura 4.4.1.5: DRX da amostra do catalisador comercial modificado, com presença apenas da fase rutilo.

4.4.2 Adsorção do fármaco nos poros do catalisador

Foram realizados experimentos na ausência de radiação para verificar o tempo necessário para que ocorra equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície dos filmes sintetizados por 8h e 16h.

Na Figura 4.4.2.1 pode-se verificar que o tempo para que ocorra equilíbrio de adsorção-dessorção é de 90 minutos. Os catalisadores estudados mostraram uma elevada adsorção, como mostra a Tabela 4.4.2.1. Observa-se que os nanobastões sintetizados por 16h têm uma adsorção superior aos sintetizados por 8h. Esse fato pode ser atribuído à diferença de morfologia, a qual foi discutida do Capítulo 4.1. Os NT16h tiveram um tempo de síntese maior, levando a um aumento do tamanho das microesferas, o que contribuiu para o aumento da adsorção de contaminantes nos seus poros. As massas dos filmes de TiO₂ nos dois catalisadores imobilizados são de 0,860 g, valor que foi obtido pela subtração da massa do vidro limpo da massa do vidro com revestimento.

Como a etapa de reação fotocatalítica inicia após a etapa de adsorção, a concentração inicial (C_0) a ser degradada corresponde à concentração final da adsorção. Sendo a capacidade de adsorção das amostras muito distintas, acaba-se com valores iniciais de concentração para a degradação por fotocatalise muito diferentes, o que prejudica a comparação dos resultados. Como se sabe, a velocidade da reação fotocatalítica depende da concentração inicial do reagente.

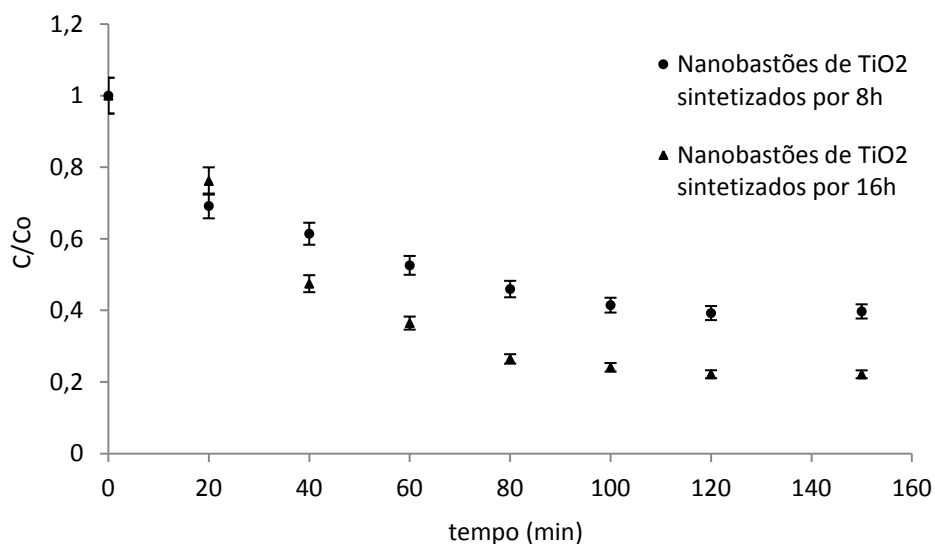


Figura 4.4.2.1: Adsorção de atorvastatina 25 ppm na superfície dos nanocatalisadores sintetizados em diferentes tempos.

Tabela 4.4.2.1: Comparação da remoção de fármaco por adsorção da superfície das nanoestruturas sintetizadas em diferentes tempos.

<i>Catalisador</i>	<i>Concentração Inicial</i> $C_{(-90)}$	<i>Concentração Final</i> C_o	<i>%fármaco removido adsorção</i>
Nanobastões de titânia sintetizados por 8h (NT8h)	26,7 ppm	10,36 ppm	61, 20%
Nanobastões de titânia sintetizados por 16h (NT16h)	26,7 ppm	5,78 ppm	78,35%

4.4.3 Desempenho fotocatalítico dos nanobastões de TiO₂

Em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo Laboratório de Reatores da UFRGS, foram avaliados os efeitos da imobilização do catalisador comercial TiO₂ (Degussa – P25), estes resultados podem ser vistos no Anexo A. Com base nos resultados obtidos nestas pesquisas, foram comparadas as atividades dos fotocatalisadores sintetizados (calcinado e não calcinado) com a atividade do catalisador comercial suportado em placa de vidro.

Para o catalisador NT8h foi estudado o efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade fotocatalítica. Os catalisadores foram calcinados nas temperaturas de 350, 450 e 500°C (NT8h350°C, NT8h450°C e NT8h500°C, respectivamente). O desempenho destes catalisadores quando à velocidade específica de reação (k) e quanto ao percentual

de remoção de contaminante pode ser observado por meio das Figuras 4.4.3.1 e 4.4.3.2 e da Tabela 4.4.3.1.

A Figura 4.4.3.1 apresenta as curvas de redução da concentração para todos os filmes sintetizados. Observa-se que o NT16h obteve maior velocidade específica de reação. No entanto este catalisador foi o que adsorveu maior quantidade de fármaco, ou seja, quando a reação de degradação fotocatalítica iniciou, a concentração de atorvastatina estava muito mais baixa que a concentração inicial dos demais catalisadores. Sabe-se que quanto mais baixa a concentração inicial do reagente, maior será a velocidade da reação fotocatalítica. Isto ocorre porque há um número fixo de sítios ativos na superfície do catalisador e, em concentrações reduzidas de contaminante, um maior número de moléculas de água é adsorvido nas partículas de TiO₂, produzindo radicais hidroxila e favorecendo a degradação do composto.

Todas as reações de fotocatalise foram linearizadas supondo-se reação de pseudoprimeira ordem e apresentaram um elevado valor de R², confirmando esta hipótese. Desta maneira, a Figura 4.4.3.2 pode ser construída e a equação 13 pode ser usada para os cálculos de k. Nesta Figura não foi incluído o resultado obtido para filme calcinado a 500°C (NT8h500°C), pois este apresentou um percentual de degradação por adsorção inferior ao obtido pelas outras estruturas e, portanto, iniciou numa C₀ mais elevada, de acordo com a Tabela 4.4.3.1, o que impediu uma comparação direta da velocidade específica de reação, pelo motivo já discutido.

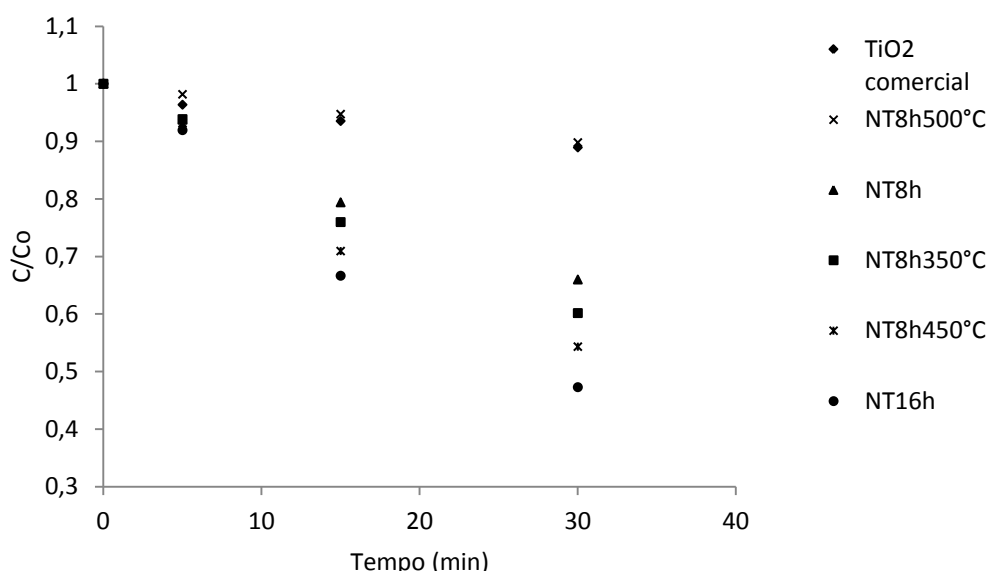


Figura 4.4.3.1: Curvas de degradação de atorvastatina sob irradiação de UV para os diferentes catalisadores estudados. ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$).

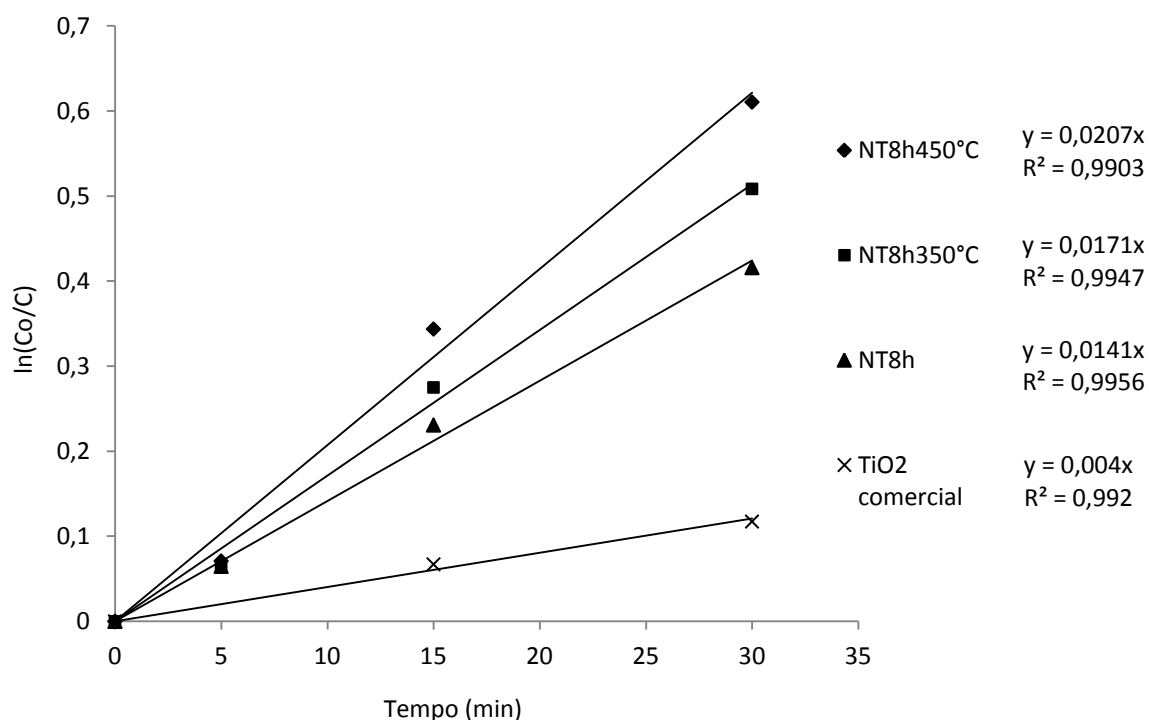


Figura 4.4.3.2: Avaliação da velocidade específica de reação da atorvastatina sob irradiação de UV entre os diferentes nanobastões sintetizados e o catalisador comercial ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $C_o \text{ solução} = 11 \text{ ppm}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$).

Tabela 4.4.3.1: Comparação de desempenho dos catalisadores estudados.

Catalisador	$C_{(-90)}$ fármaco ppm	C_o fármaco ppm	C_f fármaco ppm	%fármaco removido por fotocatálise	k min^{-1} $\times 10^3$	%fármaco removido por adsorção	% total de fármaco removido
NT8h	25,61	10,24	6,76	13,6	14,1	60,0	73,6
NT16h	25,99	5,79	2,74	11,8	25,2	77,7	89,5
NT8h350°C	25,71	11,20	6,19	19,5	17,1	56,4	75,9
NT8h450°C	25,66	11,88	6,45	21,1	20,7	53,7	74,8
NT8h500°C	25,48	20,14	18,08	8,0	3,6	21,0	29,0
TiO ₂ comercial	11,15	11,03	9,92	9,9	4,0	1,1	11,0

A análise da Tabela 4.4.3.1 e da Figura 4.4.3.2 indica que o catalisador que apresentou melhor desempenho na degradação de atorvastatina por fotocatalise foi o catalisador NT8h450°C, o qual removeu a maior quantidade do contaminante e com maior velocidade de reação. Todas as nanoestruturas de titânia sintetizadas, com exceção da

NT8h500°C, mostraram maior atividade fotocatalítica quando comparados ao catalisador comercial.

O catalisador NT8h apresentou elevada atividade fotocatalítica, removendo 13,6% do contaminante em meia hora de reação, o que reduziu a concentração da solução de 10,24 ppm para 6,76 ppm, valor muito próximo do obtido para o catalisador de melhor desempenho (NT8h450°C) que foi de 6,45 ppm. Visto que este catalisador não foi calcinado, e seu o resultado fotocatalítico foi bastante satisfatório. Para este catalisador foi feito um estudo de desativação. A não calcinação torna o processo de obtenção da nanoestrutura mais rápido e diminui custos com energia, o que torna mais viável a sua utilização.

4.4.4 Estudo da desativação do filme

Foram realizadas seis reações consecutivas de fotodegradação de atorvastatina sob irradiação de UV, usando-se o (NT8h) e a nanoestrutura se manteve ativa em todas elas, como mostra a Figura 4.4.4.1. Além disso, com base na Figura 4.4.4.2 pode-se permite concluir que o catalisador manteve a mesma velocidade específica de reação em cinco experimentos, sendo que as variações obtidas estão dentro do erro experimental (5%), o que demonstra sua viabilidade para usos consecutivos.

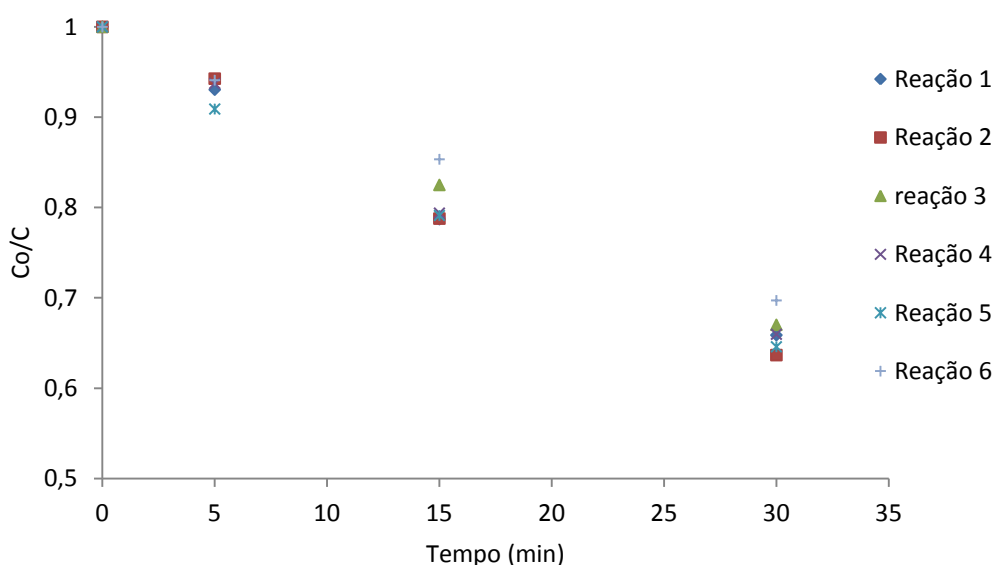


Figura 4.4.4.1: Influência do número de reações com o mesmo catalisador (NT8h) na curva de fotodegradação de atorvastatina sob irradiação de UV. ($m_{\text{catalisador}} = 0,860 \text{ g}$, $C_o = 11 \text{ ppm}$, $C_f = 6 \text{ ppm}$, $V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$).

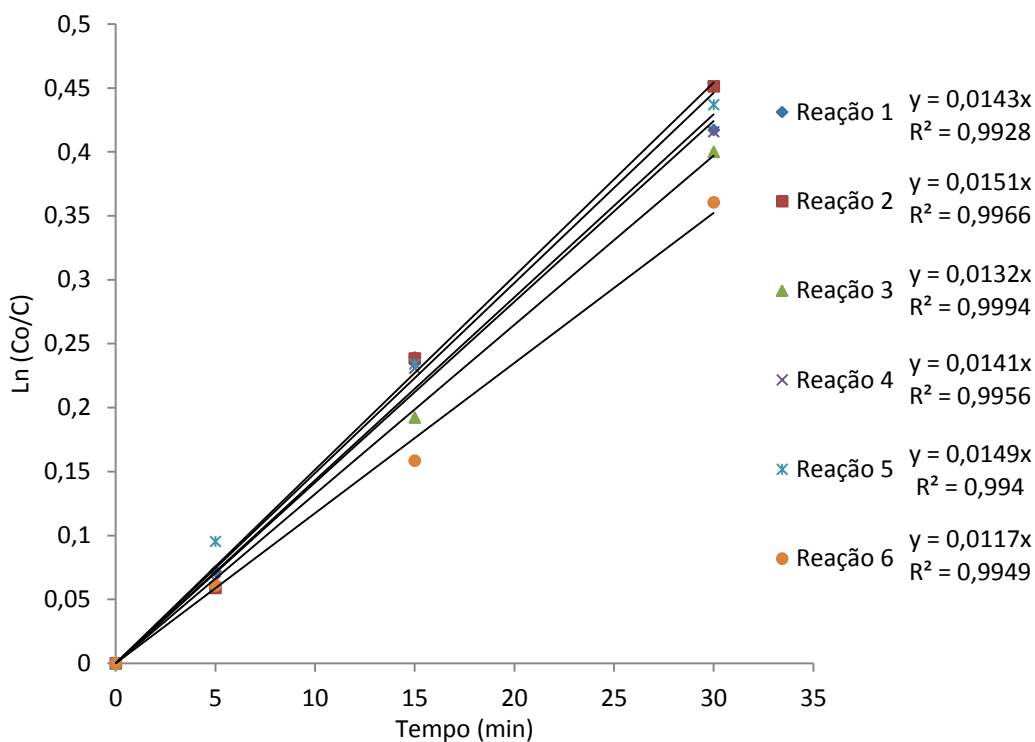


Figura 4.4.4.2: Influência do número de reações fotocatalíticas na atividade do catalisador NT8h. ($m_{\text{catalisador}} = 0,860$ g, $C_o = 11$ ppm, $C_f = 6$ ppm, $V_{\text{solução}} = 40$ mL, $\text{pH}_{\text{solução}} = 7,0$, $T_{\text{reação}} = 30^\circ\text{C}$)

Também foi observado que o catalisador pode ser reativado, através de um tratamento que constitui em coloca-lo em água destilada e deionizada e submetê-lo a radiação UV por 1h. Após esse tratamento a nanoestrutura voltou a apresentar o mesmo k obtido antes da desativação.

4.5 Caracterização

4.5.1 Análise da Estrutura Cristalina

A análise de difração de Raio X, a qual pode ser visualizada pela Figura 4.5.1.1, mostra que os filmes depositados sobre substrato de vidro são de rutilo.

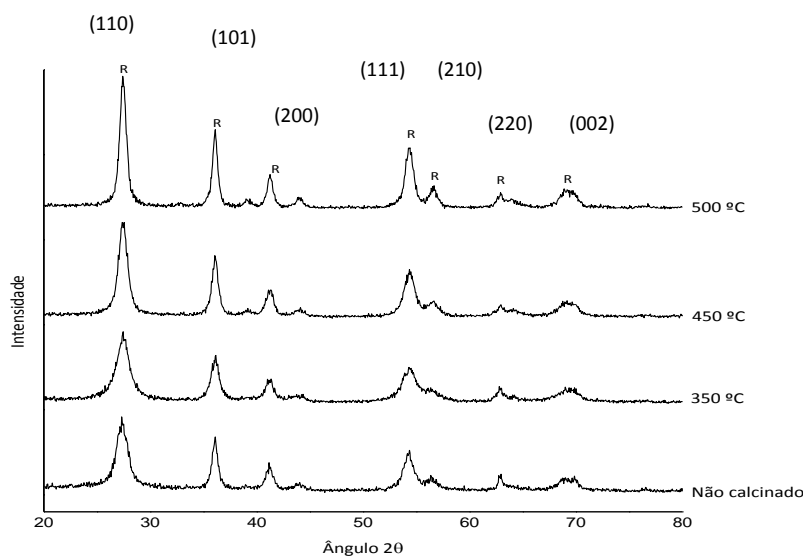


Figura 4.5.1.1: DRX das amostras sintetizadas por 8h e calcinadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4.5.1.1: Picos característicos dos padrões de rutilo. (Fonte: AMCSD)

Rutilo

Ângulo 2θ	Intensidade
27,45	100
36,10	44,71
41,27	19,12
54,36	55,50
56,66	16,59
69,05	19,68
62,80	7,86

Em condições fortemente ácidas, ou que contenham os íons Cl⁻, há favorecimento da formação de rutilo, principalmente provocados pelo crescimento de cristais ao longo da direção (1 1 0). A literatura (MU *et al*, 2012 e LIU e AYDIL, 2009) afirma que o plano (1 1 0) é o mais energético e altamente favorável à fotoatividade.

A calcinação a 500°C promoveu maior aumento do pico (1 1 0), no entanto a nanoestrutura foi desmanchada, o que causou a diminuição da atividade fotocatalítica, como já foi discutido. Sendo assim, os nanobastões calcinados a 450°C obtiveram maior intensidade no pico (1 1 0), o que explica a sua elevada fotoatividade.

A presença de picos no plano (1 1 1) caracteriza a presença de ligações entre as extremidades dos nanobastões (ZHOU *et al*, 2010).

Os difratogramas das amostras calcinadas são muito semelhantes, não indicando modificações significativas nos picos característicos com o aumento da temperatura de calcinação. Contudo, é possível verificar que a calcinação a 450°C e a 500°C acarretou numa maior ordenação dos átomos no cristal, obtendo-se assim uma fase cristalina com picos bem definidos.

A Tabela 4.5.1.2 apresenta o diâmetro médio dos cristalitos dos catalisadores, o qual foi determinado a partir do pico de difração pertencente ao plano (1 1 0) do rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) e da equação de Scherrer apresentada anteriormente.

Tabela 4.5.1.2: Comparação entre os tamanhos dos cristalitos de rutilo calcinados em diferentes temperaturas.

<i>Nanoestrutura</i>	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>
NT8h	5,9
NT8h350°C	6,8
NT8h450°C	7,1
NT8h500°C	8,9

A análise da tabela acima permite inferir que o aumento da temperatura de calcinação acarretou um aumento do diâmetro médio das nanoestruturas

4.5.2 *Determinação da Energia de Band Gap*

A energia de *band gap* dos nanobastões de TiO_2 estudados foi obtida através de um gráfico relacionando a curva de absorbância em função do comprimento de onda.

A reta tangente é definida como a melhor reta que representa a zona de máxima inclinação da curva de absorbância. O ponto no qual a reta tangente intercepta o eixo das abscissas corresponde ao comprimento de onda característico do semicondutor, ou seja, a região onde ocorre a sua ativação.

Quando se aplica o valor do comprimento de onda característico na Equação 11, obtém-se o valor da energia de *band gap* do semicondutor.

A Figura 4.5.2.1 apresenta as curvas de absorção das amostras por ERD utilizadas para determinação da energia de *band gap*. O procedimento para o cálculo de E_g está descrito no Apêndice B.

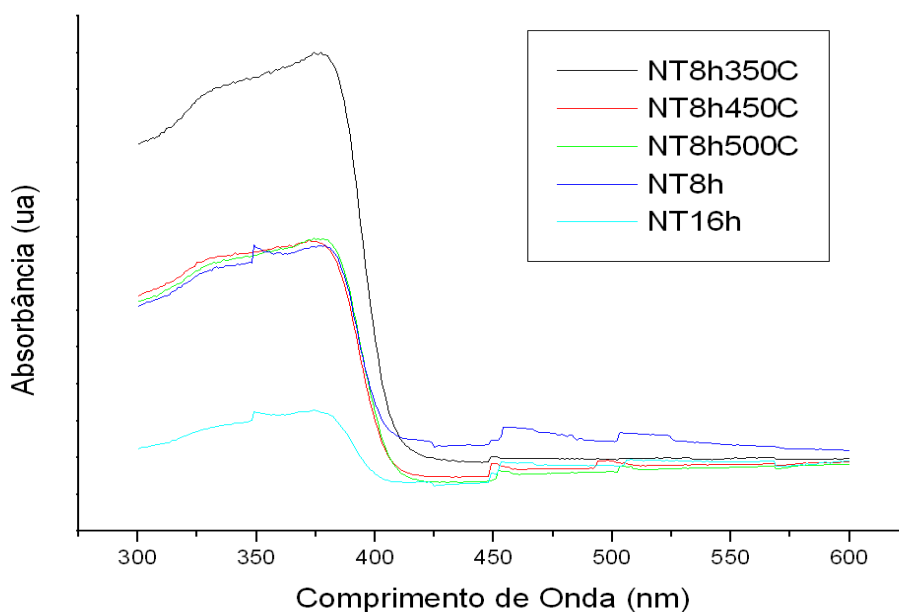


Figura 4.5.2.1: Curvas de absorção UV-Visível para as diferentes amostras estudadas.

O valor de E_g pode ser calculado ao se aplicar o valor de λ_g , obtido pelo método descrito anteriormente, na equação 11. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4.5.2.1.

Tabela 4.5.2.1 – Valores de energia de *band gap* (eV) e de comprimento de onda característico (nm) obtidos para as diferentes amostras estudadas.

Amostra	E_g (eV)	λ_g (nm)
P25 Degussa	3,33	375,75
Rutilo (P25 modificado)	2,91	426,49
NT8h	2,93	423,12
NT16h	2,81	441,29
NT8h350°C	2,98	415,45
NT8h450°C	2,97	419,86
NT8h500°C	2,96	419,07

Pode-se inferir que a calcinação não influenciou significativamente na E_g dos catalisadores sintetizados.

Todas as nanoestruturas sintetizadas apresentaram menor E_g do que a amostra de titânia comercial, o que indica a possibilidade de ativa-las com fótons de menor energia. As amostras apresentaram valores energia de *band gap* de acordo com o esperado para a fase rutilo.

A amostra NT16h obteve menor valor de E_g e foi a amostra que mais removeu o contaminante nas etapas de adsorção e reação fotocatalítica.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho tratou da síntese de revestimentos antirreflexo e autolimpantes formado por nanoestruturas de TiO_2 . As nanoestruturas formadas foram caracterizadas e suas propriedades antirreflexo e fotocatalíticas foram avaliadas.

Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi possível visualizar que o filme é constituído por microesferas formadas por nanobastões. As análises de DRX revelaram que estes nanobastões são estruturas de rutilo, uma das fases do TiO_2 .

A atividade fotocatalítica dos nanobastões, sob radiação UV, foi averiguada usando-se o fármaco atorvastatina como molécula teste. Verificou-se que os catalisadores sintetizados apresentaram elevada fotoatividade, removendo maiores quantidades do contaminante do que o catalisador comercial Degussa P-25. Além disso, observou-se que a calcinação promove aumento da atividade fotocatalítica dos nanobastões de titânia, sendo os melhores resultados obtidos nas temperaturas de 350°C e 450°C. Todas as amostras sintetizadas foram fotoativas, confirmando a capacidade de autolimpeza.

Foi estudada a desativação dos nanocatalisadores, constatando-se que eles mantêm sua atividade fotocatalítica em até cinco reações, sendo, depois disso, necessário um tratamento com UV para reativá-los. O tratamento devolve ao filme a sua atividade inicial.

As nanoestruturas foram avaliadas quanto ao percentual de eliminação da refletância e apresentaram elevada eficiência para uso como revestimentos antirreflexo, permitindo uma refletância máxima de 1% (NT16h, NT8h350°C e NT8h450°C) numa vasta faixa espectral (200 a 800 nm).

Em síntese, os nanobastões de rutilo são viáveis para uso em películas de células fotovoltaicas, visto que apresentaram elevado potencial de redução da refletância e elevada atividade fotocatalítica, contribuindo para a autolimpeza e durabilidade do filme.

Devido a e baixa desativação o filme pode ser aplicado como fotocatalisador em escala industrial.

Em trabalhos futuros, deve-se avaliar uma rota de síntese que dispense o uso de autoclaves, visto que a limitação quanto ao tamanho das autoclaves e a pressão necessária para a formação das nanoestruturas ainda pode ser um impasse para o uso em escala industrial.

A dopagem dos filmes de rutilo com materiais que diminuam o *band gap* deve ser explorada como alternativa para produzir catalisadores imobilizados que sejam ativos no visível.

6 Referências

- AGNALDO, J. S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C.; VISWANATHAN, G. M. **Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por corante.** *Rev. Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77-84. 2006.
- AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. **The American Mineralogist Crystal Structure Database.** *American Mineralogist*. Rutilo: SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C., *American Mineralogist* v. 80, p. 448-453, 1995.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. **Advanced oxygen process (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, v.53, p. 51-59, 1999.
- CHEN, C.; LIU, P.; LU, C. **Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method.** *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p.509-513. 2008
- CHONG, Meng Nan; JIN, Bo; CHOW, Christopher W.K.; SAINT, Chris. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A Review.** *Water Research*, v. 44, p. 2997 – 3027, 2010.
- DAS, K.; PANDA, S. K.; CHAUDHURI, S. **Solvent-controlled synthesis of TiO₂ 1D nanostructures: Growth mechanism and characterization.** *Journal of Crystal Growth*, v. 310, p. 3792– 3799, 2008.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. **Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as a alternative catalyst of TiO₂.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p 317-322, 2004.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- GRÄTZEL, M. **Dye sensitized solar cells.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, p.145-153, 2003.
- HERRMANN, Jean-Marie. **Photocatalysis Fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 461–468, 2010.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. **Formation of titanium oxide nanotube.** *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998.
- KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation process.** *Environment Internacional*, v.35, p. 402-417. 2009.

KUMAR, V., SHARMA, S.K, SHARMA, T.P., SING, V. *Opt Mater*, v. 12, p 115-119. 1999

LIN, Yi-Ruei; WANG, Hsin-Ping; LIN, Chin-An; HE, Jr-Hau. **Surface profile-controlled close-packed Si nanorod arrays for self-cleaning antireflection coating.** *Journal of Applied Physics*, v. 106, p.114310, 2009.

LIU, B e AYDIL, E. **Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells.** 2009. *Chem. Soc. V.* 131, p 3985, 2009.

MARTINS, A. **Sistema de monitoramento óptico banda larga direto para fabricação de filmes finos multicamadas com sincronização sensorless.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

MILLS, A., DAVIES, R.H., WORSLEY, D. **Water Purification by Semiconductor Photocatalysis.** *Chem. Soc. Rev.*, p.417-425, 1993.

MOUSSA, L. **Influência do ataque anisotrópico e do processo de queima de pastas metálicas em células solares industriais.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MU, Qinghui., LI, Yaogang; WANG, Hongzhi; ZHANG, Qinghong. **Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antirreflection coating.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 365, p. 308–313, 2012.

NIROGI, R.; MUDIGONDA, K.; KANDIKERE, V. **Chromatography-mass spectrometry methods for the quantitation of station in biological samples.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v.44, p 379-387, 2007.

NOGUEIRA, A. F. **Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico.** 2001. 185 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC.** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

OHNO, T; SARUKAWA, K; TOKIEDA, K; MATSUMURA, M. **Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases.** *Journal of Catalysis*, v. 203, p. 82–86, 2001.

ORLIKOWSKI, J; TRYBA, B; ZIEBRO, J; MORAWSKI, A; PRZEPIÓRSKI, J. **A new method for preparation of rutile phase titania photoactive under visible light.** *Catalysis Communications*, v. 24, p. 5–10, 2012.

QAMAR, M.; MUNEEER, M. **A Comparative Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide by investigating the degradation of Vanillin.** *Dessalination*, v.249, p 535-540, 2009.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha.** *Cerâmica*, v. 56, p. 162-167, 2010.

SURI, R.P.S., LIU, J., HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., PERRAM, D.L., MULLINS, M.E. **Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water.** *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p 665-673, 1993.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. **Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment.** *Chemistry Materials*, v.16, p. 4352-4358, 2004.

VIANA, Bartolomeu Cruz. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa.** 2006. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

WANG, Y., LU, N., XU, H., SHI, G., XU, M., LIN, X., LI, H., WANG, W., QI, D., LU, Y. e CHI, L. **Biomimetic corrugated Silicon Nanocone Arrays for Self-Cleaning Antireflection Coating.** *Nano Reserch*, v. 3, p. 520. 2010.

WU, C.; LIN, C.; CHENG, C. WU, C.; TING, H.; CHANG, F.; KO, H. **Design of a artificial hollow moth-eyes structures using anodic nanocones for high performances optics.** *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 6583, 2010.

ZHANG, Q.; GAO, L.; GUO, J. **Effects of calcinations on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hidrolysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, p. 207–215, 2000.

ZHOU, J.; ZHAO, G.; SONG, B. e HAN, G. **Solvent-controlled synthesis of three-dimensional TiO₂ nanostructures via a one-step solvothermal route.** *CrystEngComm* v.13, p. 2244. 2010.

Anexo A

Resultados dos ensaios de fotocatalise com o catalisador TiO₂ comercial

A seguir são apresentados os dados experimentais obtidos pela bolsista Nathali Batistel no ensaio fotocatalítico de degradação de atorvastatina com o catalisador comercial TiO₂ (Degussa-P25) em um projeto anteriormente desenvolvido pelo LARET.

Para obtenção da velocidade específica de reação, k , foi traçada a reta formada pelos pontos (t , $\ln(C_0/C)$), de acordo com a Equação 13. O valor de k foi determinado pelo coeficiente angular da reta.

A relação C/C_0 , pela lei de Beer, equivale à relação A/A_0 .

O ponto A_0 corresponde à absorbância do fármaco no início da reação (tempo zero) e o ponto de absorbância medido no tempo -90 min corresponde à absorbância da solução antes da etapa de adsorção.

Tabela A1: Dados experimentais dos experimentos de fotocatalise de atorvastatina utilizando o catalisador comercial TiO₂ sob radiação UV:

Catalisador comercial TiO ₂			
t (min)	Absorbância	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-90	0,3837		
0	0,3704	1,000	0,0000
5	0,3509	0,9635	0,0371
15	0,3464	0,9352	0,0670
30	0,3294	0,8893	0,1173

Anexo B

Método de imobilização do catalisador comercial

Aqui será apresentado o método de imobilização do catalisador TiO₂ comercial (P25-Degussa) que foi estudado no LARET pela aluna de mestrado Melissa Rodrigues.

Primeiramente houve o preparo do substrato de vidro, o qual consistia de placas de vidro comum jateadas com dimensões 2 cm x 2cm. As placas de vidro foram tratadas com uma solução de NaOH 4 mol.L⁻¹ por 24h e, em seguida, foram lavadas com HCl 2 mol.L⁻¹ por 2h e enxaguadas com água deionizada.

Posteriormente preparou-se uma suspensão contendo 1,5% de TiO₂ em 100 mL de água deionizada. A suspensão permaneceu por 30 minutos sob agitação com agitador magnético.

Na sequência, as placas de vidro foram colocadas na suspensão por 30 minutos, levadas à estufa (60°C) por 30 minutos para secarem e à mufla (450°C) por 30 minutos para calcinarem.

Foram feitas três impregnações sucessivas de titânia sobre a superfície do vidro. Entre as impregnações, a placa de vidro era seca em estufa e levada à mufla para calcinar o material depositado.

Apêndice A

Resultados experimentais dos ensaios de fotocatalise com UV

A seguir são apresentados os dados experimentais obtidos durante a realização dos ensaios fotocatalíticos de degradação de atorvastatina com os catalisadores nanoestruturados de TiO_2 bem como com o catalisador comercial modificado (Degussa-P25).

Para obtenção da velocidade específica de reação, k , foi traçada a reta formada pelos pontos (t , $\ln(C_0/C)$), de acordo com a Equação 13. O valor de k foi determinado pelo coeficiente angular da reta.

A relação C/C_0 , pela lei de Beer, equivale à relação A/A_0 .

O ponto A_0 corresponde à absorvância do fármaco no início da reação (tempo zero) e o ponto de absorvância medido no tempo -90 min corresponde à absorvância da solução antes da etapa de adsorção.

Tabela AA1 – Dados experimentais dos experimentos de fotocatalise de atorvastatina sob radiação UV:

Catalisador NT8h				Catalisador NT16h			
t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$	t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$
-90	0,8505			-90	0,8629		
0	0,3401	1,000	0,0000	0	0,1921	1,000	0,0000
5	0,3188	0,9373	0,0647	5	0,1766	0,9193	0,0841
15	0,2700	0,7939	0,2308	15	0,1280	0,6663	0,4060
30	0,2244	0,6598	0,4158	30	0,0908	0,4727	0,7494
Catalisador NT8h350°				Catalisador NT8h450°C			
t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$	t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$
-90	0,8492			-90	0,8852		
0	0,3415	1,000	0,0000	0	0,3944	1,000	0,0000
5	0,3205	0,9385	0,0635	5	0,3674	0,9315	0,0709
15	0,2594	0,7596	0,2308	15	0,2797	0,7091	0,3436
30	0,2054	0,6015	0,4158	30	0,2142	0,5431	0,6105
Catalisador NT8h500°				Catalisador rutilo (comercial modificado)			
t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$	t (min)	Absorvância	C/C_0	$\ln(C_0/C)$
-90	0,8459			-90	0,8425		
0	0,6687	1,000	0,0000	0	0,8211	1,000	0,0000
5	0,6564	0,9816	0,0186	5	0,8075	0,9834	0,0167
15	0,6334	0,9472	0,0542	15	0,8047	0,9800	0,0201
30	0,6004	0,8979	0,1077	30	0,8034	0,9784	0,0218

Apêndice B

Determinação da energia de *band gap*

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de E_g . Como exemplo, será considerada a amostra NT8h, cuja curva de absorção está demonstrada na Figura AB1.

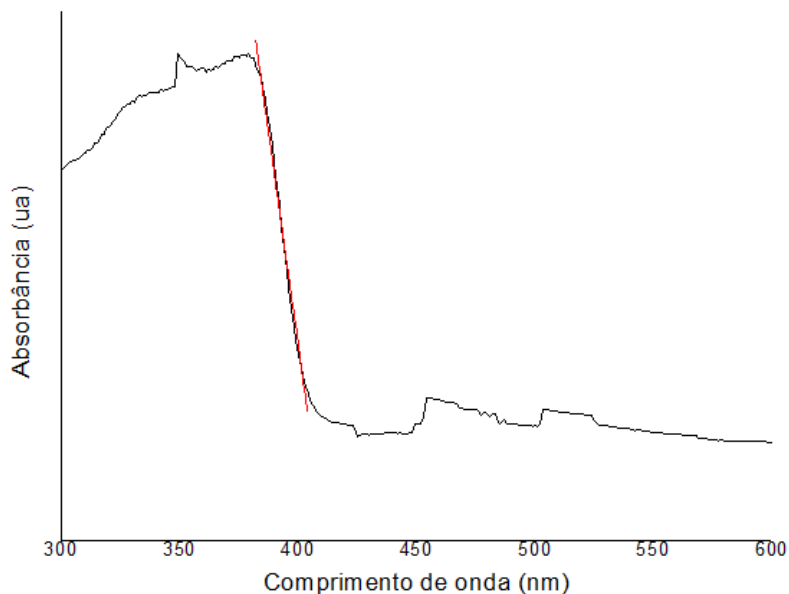


Figura AB1: Espectro de absorção UV-visível da amostra NT8h.

Tabela AB1: valores obtidos para o espectro de absorção UV-Visível da amostra NT8h.

Equação	ax + b		
R ²	0,9890	Valor	Padrão
%R	Intercepção	2561,71	53,31555
%R	Inclinação	-6,0544	0,13564

Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na Figura AB1, gerando a $y = ax + b$

Sendo y a absorvância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular.

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. A equação abaixo apresenta o cálculo para a amostra NT8h. O valor negativo apenas indica que a reta é decrescente e pode ser desconsiderado.

$$\lambda = \frac{2561,71}{6,0544} = 423,12 \text{ nm}$$

Aplicando-se este comprimento de onda na Equação 11 (ver seção 2.3.1), obtém-se o valor da energia de *band gap*.

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{423,11 \text{ nm}} = 2,93 \text{ eV}$$

A Tabela B2 apresenta os valores de E_g com os respectivos coeficientes de correlação das retas.

Tabela AB2 – Valores de E_g e seus respectivos valores de R^2

Amostra	E_g (eV)	R^2
P25 Degussa	3,33	0,9972
Rutilo (P25 modificado)	2,91	0,9952
NT8h	2,93	0,9890
NT16h	2,81	0,9912
NT8h350°C	2,98	0,9952
NT8h450°C	2,97	0,9965
NT8h500°C	2,96	0,9936