

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**SÍNTESE PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO DE NANOTUBOS
DE TiO₂ E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
COMO FOTOCATALISADOR NA ETAPA DE
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Márcia Cardoso Manique

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SÍNTESE PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO DE NANOTUBOS
DE TiO₂ E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
COMO FOTOCATALISADOR NA ETAPA DE
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Márcia Cardoso Manique

Mestre em Ciência dos Materiais

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Profa. Dra. Tânia Hubert

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre

2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me dar força diante deste importante passo em minha vida.

Ao professor Dr. Carlos Pérez Bergmann e à professora Dra. Annelise Kopp Alves pela excelência em orientar. Não poderia ter recebido uma contribuição melhor para a realização deste trabalho. Obrigada pelos incentivos, ensinamentos e amizade.

À professora Dra. Elina Bastos Caramão pela disposição e ajuda.

À melhor bolsista IC do mundo: Aline Posteral. Obrigada pela ajuda, e, principalmente, pela sua amizade.

Aos colegas do LACER, pelos momentos de trabalho e descontração.

Aos doutorandos Bruna Onorevoli, Fernando Fontanive e Tiago Schena pela ajuda nas análises por GC/MS na Central Analítica do Instituto de Química (UFRGS).

À minha família, principalmente aos meus pais, Adiléa e Heron, pelo apoio e incentivo.

Ao meu noivo Diego, pelo seu apoio e compreensão.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade.

Ao CNPQ pela bolsa de estudos.

*"Jamais se desespere em meio às sombrias aflições de sua vida, pois das nuvens
mais negras cai água límpida e fecunda."*

Provérbio chinês

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	6
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 BIODIESEL.....	7
4.1.1 Transesterificação	8
4.1.2 Esterificação.....	9
4.2 FOTOCATÁLISE	11
4.2.1 Princípios da fotocatalise	12
4.2.2 Dióxido de titânio (TiO ₂)	15
4.2.3 Nanotubos de TiO ₂	17
4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	22
4.3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	25
4.4 ESTERIFICAÇÃO VIA FOTOCATÁLISE	26
5 METODOLOGIA	28
5.1 MATERIAIS	30
5.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	30
5.2.1 Método hidrotérmico convencional.....	30
5.2.2 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	30
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	31
5.3.1 Cristalinidade	31
5.3.2 Morfologia	31
5.3.3 Área específica e volume de poros	31
5.3.4 Absorbância e reflectância difusa.....	31

5.3.5	Ensaio de fotocatalise	32
5.3.6	Ensaio de adsorção.....	34
5.4	ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO VIA FOTOCATÁLISE.....	35
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER	36
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1	SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	37
6.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS NANOTUBOS DE TiO ₂ ..	46
6.2.1	Fases Cristalinas Presentes.....	46
6.2.2	Área Superficial e Volume de Poros.....	50
6.3	CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	53
6.3.1	Energia de <i>Band Gap</i> dos Nanotubos de TiO ₂	58
6.3.2	Mecanismo de Adsorção em Nanotubos de TiO ₂	60
6.4	FOTOCATÁLISE COM NANOTUBOS DE TiO ₂ NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	63
6.4.1	Testes de esterificação com o TiO ₂ P25	64
6.4.2	Testes de esterificação com os nanotubos de TiO ₂	68
6.5	MECANISMOS DE REAÇÃO DO TiO ₂ NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO	71
7	CONCLUSÕES	74
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Número de publicações nos últimos anos relacionadas a (a) pesquisa na área de esterificação de ácidos graxos utilizando catálise heterogênea e (b) síntese de nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico. Fonte: Web of Science, acessado em 18/09/2015.2
- Figura 4.1. Equação geral da transesterificação do triglicerídeo com álcool. R₁, R₂, R₃ e R' representam grupos alquila.....8
- Figura 4.2. Equação geral da esterificação do ácido graxo com álcool. R e R' representam grupos alquila.10
- Figura 4.3. Representação dos níveis de energia de um semicondutor³⁴.12
- Figura 4.4. Esquema da oxidação de compostos orgânicos (P), utilizando TiO₂ iluminado por luz UV. *Adaptado de Chatterjee e Dasgupta*³⁶.13
- Figura 4.5. Posição das bandas de condução e de valência de alguns fotocatalisadores semicondutores³⁷.14
- Figura 4.6. Principais estruturas cristalinas do TiO₂: rutilo, anatase e brookita⁴⁰.16
- Figura 4.7. Esquema mostrando o efeito do ambiente alcalino e a quebra da camada superficial devido à deficiência de hidrogênio na superfície. Esferas em branco: H; esferas em preto: O; esferas em cinza: Na. (a) uma superfície de H₂Ti₃O₇ em contato com íons OH⁻ e Na⁺. (b) Muitos íons H⁺ da superfície sendo carregados por OH⁻, formando H₂O. (c) Quando a perda de hidrogênio da superfície excede o valor crítico, a energia de deformação se torna tão grande que a camada superficial se desloca da camada inferior, liberando folhas que conseqüentemente se enrolam formando os nanotubos⁴³.18
- Figura 4.8. Imagens por MET mostrando a presença de nanofolhas em amostras obtidas pelos trabalhos de (a) Yuan e Su⁴⁷, (b) Zhang e col.⁴³ e (c) Ma e col.⁴⁵.19
- Figura 4.9. Esquema demonstrando os possíveis mecanismos para a formação de nanotubos com múltiplas paredes. (a) Enrolamento de uma única folha, (b) enrolamento de um conjunto de folhas empilhadas e (c) folhas conectadas pela borda⁵⁰.20
- Figura 4.10. Imagens por MET de amostras de nanotubos de TiO₂: (a) distribuição típica dos nanotubos⁵⁰; (b) seção transversal com forma de espiral (enrolamento) e (c) com forma de cebola (dobramento)⁵¹; (d) detalhe mostrando as diferentes espessuras na parede⁴⁹.20
- Figura 4.11. Esquema com as etapas do processo de síntese por molde químico e imagens por MEV, mostrando a formação dos nanotubos, obtidas por Ku e col.⁶². .23
- Figura 4.12. Esquema mostrando a formação dos nanotubos por anodização⁶⁴. Ao lado, imagens por MEV obtidas por Macak e col.⁵⁵.23

Figura 4.13. Esquema sobre a formação dos nanotubos de TiO ₂ pelo método hidrotérmico: (a) nanopartículas de TiO ₂ (precursor); (b) esfoliação ou desprendimento das camadas; (c) estruturas de camadas ou nanofolhas; (d) processo de enrolamento; (e) estruturas tubulares ou nanotubos. <i>Adaptado de Chen e Mao</i> ⁶⁹	24
Figura 4.14. Representação esquemática (a) do sistema hidrotérmico convencional e (b) do meio reacional ⁷⁶	25
Figura 4.15. Representação esquemática (a) do sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, (b) do meio reacional aquecido por micro-ondas e (c) da interação das moléculas de água com as ondas de micro-ondas ⁷⁶	26
Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho para a produção de nanotubos de TiO ₂ (HC = Hidrotérmico Convencional; HMO = Hidrotérmico assistido por Micro-Ondas).	28
Figura 5.2. Fluxograma do procedimento experimental para a esterificação do ácido oleico.....	29
Figura 5.3. Representação do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de esterificação. (A) suportes das lâmpadas UV, (B) reator de vidro e (C) agitador magnético.....	33
Figura 6.1. Imagens por MET da amostra HC110-20.....	38
Figura 6.2. Imagens por MET da amostra HC 130-48.....	39
Figura 6.3. Imagem por MET da amostra HC130-48 mostrando nanopartículas na superfícies dos nanotubos.....	40
Figura 6.4. Imagens por MEV das amostras (a) HC110-20 e (b) HC130-48.....	41
Figura 6.5. Imagens por MET das amostras (a) HMO110-1,5 e (b) HMO110-3.....	42
Figura 6.6. Imagens por MET das amostras (a) HMO130-1,5 e (b) HMO130-3.....	43
Figura 6.7. Imagens por MET das amostras (a) HMO150-1,5 e (b) HMO150-3.....	44
Figura 6.8. Espectros da difração de raios X dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional com diferentes pHs.	46
Figura 6.9. Espectros da difração de raios X do P25 e dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional.	47
Figura 6.10. Espectros da difração de raios X dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	48
Figura 6.11. Espectros da difração de raios X da amostra HMO 150-3 antes e depois do tratamento térmico.	49
Figura 6.12. Representação esquemática da estrutura de Na ₂ Ti ₃ O ₇ e H ₂ Ti ₃ O ₇ . Lilás: Na ⁺ ; cinza claro: H ⁺ ; vermelho: oxigênio ⁹³	51

Figura 6.13. Resultados da fotocatalise com as amostras de P25 e dos nanotubos para a remoção do corante azul de metileno.	54
Figura 6.14. Resultados da fotocatalise com as amostras de P25 e dos nanotubos na degradação do corante alaranjado de metila.	55
Figura 6.15. Esquema do mecanismo de adsorção do azul de metileno na superfície dos nanotubos de TiO ₂ . <i>Adaptado de Natarajan e colaboradores</i> ⁹⁶	57
Figura 6.16. Espectros de reflexão difusa para estimação da energia de <i>band gap</i> das amostras de nanotubos de TiO ₂	58
Figura 6.17. Gráficos lineares obtidos pelas isothermas de a) Langmuir (<i>C_e/Q_e</i> versus <i>C_e</i>) e b) Freundlich (<i>log Q_e</i> versus <i>log C_e</i>).	61
Figura 6.18. Isothermas de equilíbrio, com os modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos nanotubos de TiO ₂	62
Figura 6.19. Variação do teor de oleato de metila após a reação por fotocatalise com TiO ₂ P25, em função da concentração do metanol na reação.	64
Figura 6.20. Variação do teor de oleato de metila em função do tempo de reação.	66
Figura 6.21. Cromatograma de uma amostra após a reação de esterificação mostrando a presença dos picos do oleato de metila e ácido oleico. No detalhe, o espectro de massa referente ao oleato de metila.	67
Figura 6.22. Cromatogramas obtidos após esterificação utilizando diferentes catalisadores.	69
Figura 6.23. Mecanismos de adsorção do ácido oleico na superfície dos nanotubos de TiO ₂ através a) do grupo carboxilato e b) do grupo carbonila.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Energia de band gap (E_g) e comprimento de onda (λ) de absorção de alguns fotocatalisadores ³⁴	14
Tabela 5.1. Descrição dos corantes utilizados para os testes de degradação por fotocatalise e seus valores de concentração em meio aquoso.	34
Tabela 6.1. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional em função do pH.	50
Tabela 6.2. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional e do P25.	52
Tabela 6.3. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	53
Tabela 6.4. Energias de <i>band gap</i> dos nanotubos de TiO ₂ e do P25 com os respectivos comprimentos de onda.	59
Tabela 6.5. Parâmetros dos modelos das isothermas de adsorção do azul de metileno nos nanotubos de TiO ₂	62
Tabela 6.6. Resultados das amostras utilizando metanol na razão 3:1 sem catalisador e/ou na ausência de luz UV.	65
Tabela 6.7. Resultados do teor de oleato de metila utilizando os nanotubos de TiO ₂ como fotocatalisadores.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Coeficiente de absorvância
λ	Comprimento de onda
b	Constante de adsorção
B20	20% biodiesel em diesel
B5	5% biodiesel em diesel
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c	Velocidade da luz no vácuo
C_e	Concentração de equilíbrio
C_0	Concentração inicial
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétron
E_g	Energia de <i>band gap</i>
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>).
eV	Elétron- volt (unidade de medida de energia)
FID	Detector de ionização de chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia em Fase Gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
GC/MS	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (do inglês <i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>)
h	Constante de Planck

h^+	Lacuna
$h\nu$	Energia do fóton
HC	Hidrotérmico convencional
HMO	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
K_f	Capacidade de adsorção
m/m	Razão massa/massa
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Favorabilidade do processo de adsorção
PA	Grau de pureza analítico
pH	Potencial hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel
POA	Processo Oxidativo Avançado
Q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
Q_0	Quantidade máxima de adsorção
R	Reflectância no comprimento de onda
R_L	Constante adimensional de equilíbrio
S	Coeficiente de espelhamento
SCAN	Varredura do espectro de massa
<i>Split</i>	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
UV	Ultravioleta
ν_g	Frequência da transição BV – BC

RESUMO

Este trabalho investigou a síntese e utilização de nanotubos de TiO_2 como fotocatalisador na esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel. Para tanto, foram sintetizados TiO_2 pelo método hidrotérmico convencional e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, partindo de TiO_2 comercial (P25 da Evonik) em solução concentrada de NaOH. Na síntese pelo método hidrotérmico convencional, utilizou-se uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon. As temperaturas investigadas foram 110°C e 130°C , e o tempo de reação em 20h e 48h. A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi realizada em um sistema de digestão por micro-ondas em frascos com revestimento interno de teflon. As reações foram programadas a 400 W de potência nas temperaturas de 110°C , 130°C e 150°C , com tempos de reação de 1,5h e 3h. O tratamento pós-reação dos nanotubos consistiu no ajuste de pH, variando de 4 a 10, e no tratamento térmico a 450°C por 1 hora. Os nanotubos de TiO_2 foram caracterizados quanto a sua cristalinidade, morfologia, área superficial, adsorção e atividade fotocatalítica. Para os experimentos de esterificação, avaliou-se as melhores condições de reação, como concentração do catalisador P25 (5, 10, 15 e 20% m/m) e razão molar metanol:ácido oleico (3:1, 6:1, 9:1 e 12:1). As melhores condições experimentais foram obtidas na concentração de 15% (m/m) de catalisador e razão 3:1 metanol:ácido oleico. Os nanotubos de TiO_2 mostraram propriedades de fotocatalisador e de adsorvente, dependendo do adsorvato. As amostras de nanotubos de TiO_2 que apresentaram maior eficiência fotocatalítica foram as produzidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Esse resultado pode ser associado à maior área superficial dos nanotubos de TiO_2 assim produzidos.

ABSTRACT

This study investigates the synthesis and use of TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in the esterification of fatty acids for biodiesel production. Therefore, TiO₂ were synthesized by conventional hydrothermal method and the microwave-assisted hydrothermal method, starting from commercial TiO₂ (P25 Evonik) in concentrated NaOH solution. For the synthesis by the conventional hydrothermal method, we used a stainless steel autoclave lined with Teflon. The investigated temperatures were 110°C and 130°C, and the reaction times were 20 h and 48 h. The microwave-assisted hydrothermal synthesis was carried out in a microwave digestion system using vials with an inner lining of Teflon. The reactions were programmed at 400 W of power at temperatures of 110°C, 130°C, and 150°C, with reaction times of 1.5 h and 3 h. The post-reaction treatment of the nanotubes consisted of pH adjustment, ranging from 4 to 10, and calcining at 450°C for 1 hour. The nanotubes were characterized by crystallinity, morphology, surface area, adsorption, and photocatalytic activity. For the esterification experiments, we evaluated the best reaction conditions, such as P25 catalyst concentration (5, 10, 15, or 20% w/w) and methanol:oleic acid ratio (3:1, 6:1, 9:1, or 12:1). Fifteen percent catalyst and a 3:1 ratio of methanol:oleic acid were optimal for this reaction. The nanotubes had photocatalytic and adsorbent properties, depending on the adsorbate. The nanotube samples produced by the microwave-assisted hydrothermal method had the best photocatalytic efficiency. This result may be associated with higher surface area of these produced TiO₂ nanotubes.

1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que utiliza fonte luminosa para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores¹.

Nas últimas décadas, a fotocatalise heterogênea tem sido estudada principalmente com relação à sua aplicação em processos de contaminação ambiental. Diversos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO₂ irradiado com luz solar².

Além de tratar quimicamente os compostos poluentes, transformando os contaminantes em produtos mineralizados, a fotocatalise pode se tornar uma solução tecnológica bastante promissora em vários processos de síntese de produtos na área da química fina e combustíveis.

O principal processo para a produção de biodiesel é o da transesterificação em meio alcalino devido ao rendimento, tempo de reação e viabilidade econômica³. O catalisador e o álcool mais empregados nessa rota são o hidróxido de potássio (KOH) e o metanol, respectivamente^{3,4}. No entanto, o processo de catálise alcalina é muito sensível ao elevado teor de ácidos graxos livres. Sua presença leva à formação de sabão e a menor rendimento em biodiesel⁵.

Para evitar a reação de saponificação, uma etapa de esterificação é necessária para a conversão dos ácidos graxos em ésteres. Assim, o método mais comum é a utilização de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico (H₂SO₄), para a reação de esterificação. Esse processo é conhecido como um pré-tratamento do óleo. O produto esterificado (que deve possuir um índice de acidez inferior a 2%) é então utilizado para a reação de transesterificação alcalina. O processo em duas etapas permite a produção de biodiesel a partir de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, como óleos residuais de fritura e óleos crus. No entanto, a utilização de um catalisador ácido exige uma quantidade muito maior de metanol em comparação com a rota alcalina, necessita de um tempo maior por se tratar de uma reação mais lenta, gera resíduos aquosos de difícil tratamento e ocasiona um alto custo em equipamentos devido à corrosão^{5,6}.

Um processo catalítico heterogêneo pode ser utilizado para uma eficiente esterificação de ácidos graxos. Vários catalisadores heterogêneos foram objetos de estudos para a reação de esterificação, entre eles sílica pré-tratada ($\text{SiO}_2\cdot\text{HF}$)⁷, óxido de nióbio (Nb_2O_5)^{8,9}, zeolita⁹ e outros¹⁰⁻¹³. Algumas vantagens da catálise heterogênea são a facilidade com que os catalisadores são separados a partir da solução e a consequente capacidade de reutilização do catalisador⁸. A catálise heterogênea tem crescido na área da pesquisa nos últimos anos (Figura 1.1a), com crescente interesse para aplicações tecnológicas.

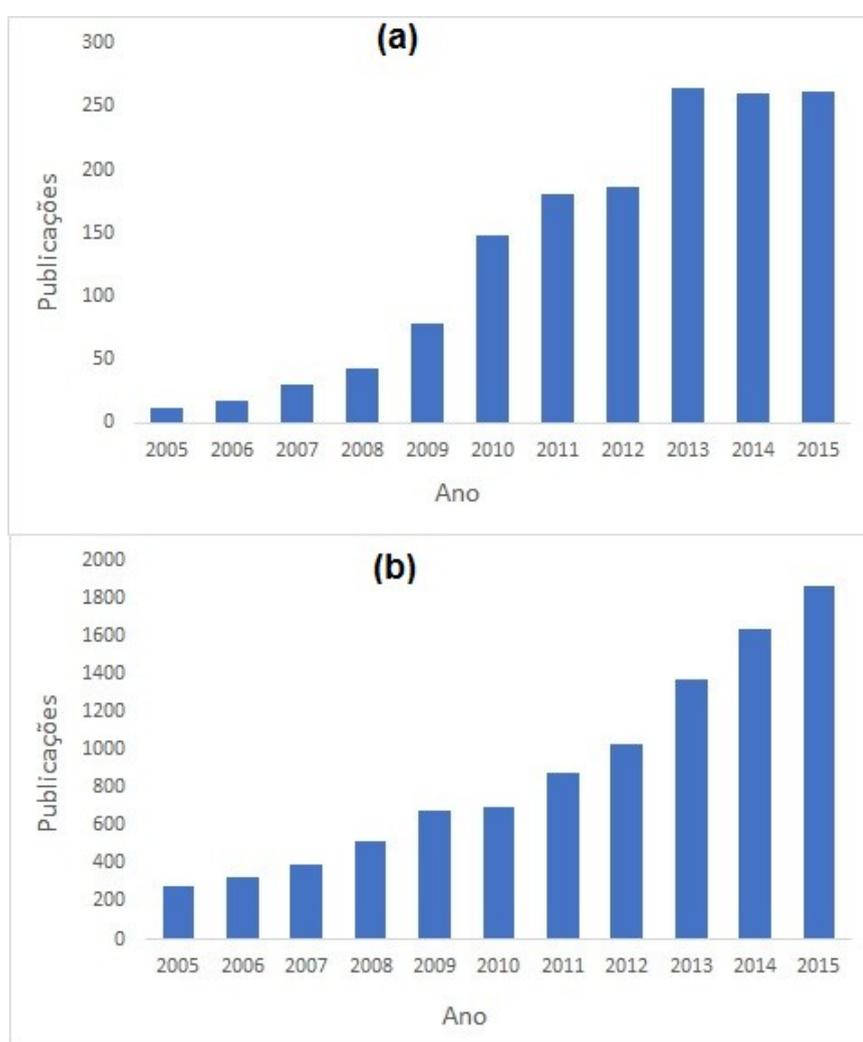


Figura 1.1. Número de publicações nos últimos anos relacionadas a (a) pesquisa na área de esterificação de ácidos graxos utilizando catálise heterogênea e (b) síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotérmico. Fonte: Web of Science, acessado em 18/09/2015.

Um processo fotocatalítico heterogêneo foi relatado por Corro e colaboradores⁶. Os autores utilizaram o fotocatalisador ZnO/SiO₂ para a esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto de *Jatropha Curcas*. O fotocatalisador foi considerado altamente ativo para o processo de esterificação, com a vantagem de que ele pode ser reutilizável, uma vez que a atividade catalítica se mantém praticamente inalterada, mesmo depois de 10 ciclos de utilização. Obteve-se um teor de 96% em ésteres com 4 horas de reação, utilizando uma proporção em massa de catalisador:óleo de 15% e razão molar metanol:óleo de 12:1.

Entre os fotocatalisadores investigados, o TiO₂ se apresenta como o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações. O TiO₂ é biologicamente e quimicamente inerte, apresenta resistência à corrosão química, tem baixo custo e não é tóxico^{14,15}. Ele vem sendo amplamente utilizado na indústria e pode ser encontrado em tintas brancas, bloqueadores solares e cosméticos. Além disso, o TiO₂ é ativado pela radiação UV natural (solar)¹⁴. No entanto, a esterificação de ácidos graxos nunca foi estudada com as nanopartículas de TiO₂ para um processo de fotocatalise.

De uma forma geral, a atividade fotocatalítica pode ser afetada por fatores como: i) a área específica, ii) a fase cristalina, iii) a presença de defeitos na superfície, iv) a presença de dopantes e v) o tamanho de partículas agregadas. Desse modo, algumas estratégias podem ser utilizadas a fim de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂, principalmente por meio de alterações na superfície específica da partícula e a utilização de substâncias dopantes com íons metálicos ou substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor¹.

Muitos pesquisadores sintetizam catalisadores em escala nanométrica com o intuito de obter materiais com funções específicas. Tal seletividade pode proporcionar novas rotas de síntese com uma produção mais eficiente. A utilização de fotocatalisadores com elevada área superficial, como os nanotubos de TiO₂, pode gerar um melhor desempenho fotocatalítico. O mecanismo hidrotérmico é um método simples e eficaz para sintetizar nanotubos, no qual o TiO₂ reage com uma solução concentrada de NaOH a altas pressões¹⁵.

Nanotubos de TiO_2 vêm ganhando destaque devido ao seu potencial de aplicação. Eles apresentam maior área superficial e elevado número de grupos hidroxila, em comparação ao óxido precursor (TiO_2)¹⁶. A Figura 1.1b mostra a ascensão da pesquisa pela síntese hidrotérmica nos últimos anos.

No desenvolvimento de propriedades em nanotubos de TiO_2 focadas na esterificação de ácidos graxos, é de fundamental importância obter uma pesquisa da relação entre o processo de síntese, as propriedades físico-químicas e morfológicas das nanoestruturas e as propriedades fotocatalíticas. É nesse contexto que se insere o trabalho aqui proposto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO_2 e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Obter os nanotubos de TiO_2 com métodos diferentes via hidrotermal por tratamento de TiO_2 (P25): método convencional e método assistido por micro-ondas;

-Caracterizar os nanotubos de TiO_2 morfologicamente (difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e área superficial específica);

- Estudar as propriedades fotocatalíticas e adsorptivas dos nanotubos de TiO_2 ;

-Avaliar as condições de reação de esterificação, como concentração do catalisador e do metanol, utilizando o catalisador comercial TiO_2 P25;

-Propor um mecanismo de reação para o processo de esterificação fotocatalisada por TiO_2 .

-Investigar a utilização de nanotubos de TiO_2 no processo de fotocatalise para a esterificação do ácido oleico;

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Este trabalho apresentou algumas limitações quanto à reprodutibilidade dos resultados obtidos:

- a) Na síntese dos nanotubos de TiO_2 não foram consideradas variações no tempo de secagem e temperaturas de tratamento térmico;
- b) As reações de esterificação foram realizadas em dias diferentes. Algumas condições climáticas do dia, principalmente a umidade, podem afetar a reação de esterificação, contribuindo para possíveis variações de reprodutibilidade;
- c) Os tratamentos térmicos dos filmes foram realizados em forno elétrico do tipo mufla. Logo, a reprodução do tratamento térmico em fornos com dimensões, potência e aspectos de geometria diferentes deve ser levada em conta.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais e gorduras animais^{5,12,17}. Ele apresenta características como não-toxicidade, biodegradabilidade, alto valor energético e isenção no teor de enxofre^{7,17}.

De acordo com a Lei 11.097, de janeiro de 2005¹⁸, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, este pode ser definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

O emprego do biodiesel em motores do ciclo diesel é bastante atrativo tendo em vista o aspecto ambiental por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato de sua inserção permitir a redução da dependência de importação do petróleo^{5,12}. Além disso, testes em motores mostraram que a adição do biodiesel ao diesel melhora as propriedades do combustível fóssil, recuperando a lubricidade do óleo diesel após passar pelo processo de dessulfurização¹⁹.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o óleo diesel, em diferentes proporções. As misturas recebem denominações de acordo com o percentual de biodiesel, como por exemplo, B20 para misturas contendo 20% de biodiesel adicionado ao diesel. Atualmente, a inserção de biodiesel ao óleo diesel no Brasil é de 7% (B7) de acordo com o Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel (PNPB) lançado em 2004 pelo Governo Federal, que institui a comercialização do biodiesel²⁰.

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade e sua baixa volatilidade, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta^{17,21}. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como microemulsão, pirólise e transesterificação^{20,22}. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples,

promovendo a obtenção de um combustível, o biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel^{17,21}.

4.1.1 Transesterificação

O principal processo para a produção de biodiesel é o da transesterificação ou alcoólise (Figura 4.1), no qual o triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador formando ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina²².

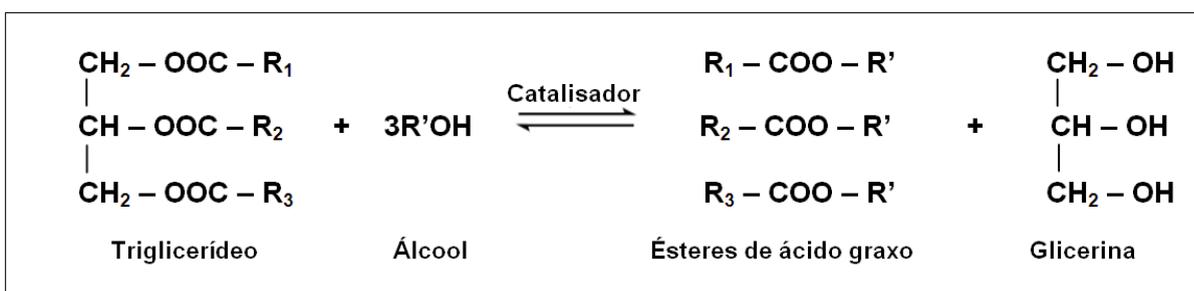


Figura 4.1. Equação geral da transesterificação do triglicerídeo com álcool. R₁, R₂, R₃ e R' representam grupos alquila.

A reação de transesterificação pode ser descrita como uma reação reversível em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triglicerídeos são convertidas em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerina, produzindo um mol de éster alquílico a cada etapa da reação. Os alcoóis mais utilizados na reação de transesterificação são o metílico e o etílico, com os quais as reações passam a ser chamadas de reação de metanólise e etanolise, respectivamente²³.

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico a favor dos ésteres através do emprego de um excesso estequiométrico de álcool. O rendimento também dependerá de outros fatores, como agitação do meio reacional, temperatura da reação e concentração do catalisador³.

O processo mais utilizado pela indústria é o da transesterificação em meio alcalino devido ao rendimento, tempo de reação e viabilidade econômica. Os catalisadores mais empregados nesta rota são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH)^{3,4}.

Como matéria-prima para a produção de biodiesel, óleos e gorduras residuais também podem ser utilizados. Sua reciclagem permite a geração de uma fonte alternativa de energia, além de propiciar em uma diminuição do impacto causado pelo seu descarte inadequado^{17,24,25}. No entanto, o óleo residual possui algumas propriedades distintas do óleo refinado. A alta temperatura do processo de cocção e a presença de água favorecem reações de hidrólise do triglicerídeo, aumentando o teor de ácidos graxos livres no óleo²⁵.

A presença de ácidos graxos livres reflete diretamente no índice de acidez da matéria-prima e afeta o rendimento da produção de biodiesel pela transesterificação alcalina. Os ácidos graxos livres reagem rapidamente com o catalisador formando sabões. A saponificação implica em uma maior emulsificação entre os ésteres e a glicerina, dificultando a separação de ambos por decantação^{5,23,24}.

Para que não ocorra a reação de saponificação, é necessário utilizar para óleos com alto índice de acidez (acima de 2%) outro tipo de catalisador, sendo o mais empregado o ácido sulfúrico (H_2SO_4)⁵. Neste processo, ocorre a reação de esterificação, onde os ácidos graxos são transformados em ésteres. Com a diminuição dos ácidos graxos livres no óleo, uma posterior transesterificação alcalina pode ser efetuada^{23,24}. Portanto, a esterificação e posterior transesterificação são as etapas utilizadas para uma matéria-prima que apresenta altos índices de acidez²⁴.

4.1.2 Esterificação

A esterificação consiste na formação de um éster a partir da reação do ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador, formando como subproduto a água (Figura 4.2)^{8,26}.

Assim como a transesterificação, a esterificação é um processo reversível. Para favorecer a reação direta, utiliza-se um excesso de álcool na reação, assim como a remoção de um dos produtos, a água. A presença da água pode favorecer a reação inversa, formando o ácido graxo pela reação de hidrólise do éster⁸.



Figura 4.2. Equação geral da esterificação do ácido graxo com álcool. R e R' representam grupos alquila.

A reação de esterificação é mais rápida que a reação de transesterificação. Isso porque a reação de esterificação ocorre em uma única etapa, enquanto que a transesterificação consiste em três etapas reacionais. A solubilidade dos ácidos graxos em álcool também pode contribuir para esta relação^{5,20}.

A catálise homogênea ácida é a rota mais utilizada para a etapa de esterificação. A catálise ácida, dependendo das condições e da matéria-prima, pode resultar em bons rendimentos, porém sua utilização apresenta algumas desvantagens: i) a reação é muito lenta, sendo necessárias temperaturas mais elevadas (acima de 100°C); ii) é necessária uma razão molar álcool:óleo muito grande (igual ou superior a 30:1) e iii) os ácidos são geralmente corrosivos, podendo promover o desgaste dos equipamentos^{22,24}.

A utilização de catalisadores heterogêneos para a etapa de esterificação é uma alternativa que evita a geração de resíduos tóxicos gerados pela catálise homogênea. Outras vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos são a facilidade de separação da solução e a possibilidade de reutilização do catalisador⁸. Além disso, os principais objetivos das investigações é obter altas conversões em curtos períodos de tempo e juntamente reduzir o custo do processo de produção²³.

Vários catalisadores heterogêneos foram objetos de estudos para a reação de esterificação, entre eles sílica pré-tratada (SiO₂.HF)⁵, óxido de nióbio (Nb₂O₅)^{8,9}, zeolita⁹, e outros¹⁰⁻¹³. O desempenho destes materiais como catalisadores está relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais^{8,27}. Além disso, outros requisitos são necessários para que materiais sólidos apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos. Entre eles, pode-se destacar: i) alta área superficial, ii) alta seletividade para síntese das

moléculas de interesse, iii) reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador, iv) alta estabilidade térmica, v) alta resistência mecânica e vi) alta resistência ao desgaste por fricção²⁷.

4.2 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que utiliza fonte luminosa para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores¹.

O fenômeno da fotocatalise foi inicialmente relatado em 1952 por Brealey e Uri²⁸ que observaram a oxidação de álcool etílico pelo FeCl_4^- , que agiu como fotocatalisador sob a radiação UV. Duas décadas depois, Fujishima e Honda²⁹ relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de TiO_2 . Após estes trabalhos, muitos pesquisadores têm feito numerosos estudos para entender os processos fundamentais e também aumentar a eficiência fotocatalítica³⁰.

Uma das áreas de grande interesse no uso da fotocatalise é a área ambiental. Isto porque os fotocatalisadores apresentam enorme potencial para a decomposição de compostos orgânicos poluentes tanto no ar como em meios líquidos. O fotocatalisador em luz UV pode oxidar os poluentes orgânicos e materiais tóxicos em CO_2 e água, e também podem aniquilar certas bactérias³⁰⁻³².

A fotocatalise pode ser utilizada também como um mecanismo para a síntese de produtos. Um dos métodos estudados é o da fotossíntese artificial, onde se pode produzir compostos replicando o fenômeno da fotossíntese realizada pelas plantas. Ao contrário da fotodegradação de poluentes que é baseada na oxidação de compostos químicos, a fotossíntese artificial é realizada a partir da fotorredução catalítica do CO_2 , produzindo hidrocarbonetos de grande interesse comercial, como o metano e o metanol³³.

A produção de hidrogênio pela fotocatalise ganhou destaque em pesquisas de todo o mundo. Isto porque este gás é uma fonte alternativa de energia que não polui, pois em sua combustão gera apenas vapor d'água. No processo fotocatalítico, a produção de hidrogênio é realizada a partir da fotoclivagem da molécula de água. Nesse sistema, diferentes doadores de elétrons ou agentes de sacrifício são

empregados para evitar a recombinação do elétron/lacuna, permitindo que a água seja reduzida em H₂ na superfície do semicondutor^{34,35}.

4.2.1 Princípios da fotocatalise

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO₂, ZnO, ou CdS¹⁴. Devido à sua estrutura eletrônica, o semicondutor desempenha um papel-chave na reação fotocatalítica. Ao contrário do condutor, onde na sua estrutura há bandas com níveis de energia contínuos, o semicondutor possui duas regiões energéticas: a banda de valência e a banda de condução³⁵.

A Figura 4.3 mostra os níveis de energia de um semicondutor. Entre estas duas bandas, existe uma região onde não há níveis de energia passíveis de serem ocupados por elétrons, chamada *band gap* ou banda proibida. A banda de valência (BV) comporta elétrons em um estado mais baixo de energia. Quando o semicondutor é excitado por fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior ao nível de energia de *band gap*, os elétrons (e^-) recebem a energia do fóton e são promovidos da banda de valência para a banda de condução (BC), gerando lacunas positivas (h^+) na banda de valência¹⁴. Depois da separação, o par elétron/lacuna pode se envolver em reações de oxidação e redução com agentes doadores e receptores. Na ausência de capturadores de elétrons e lacunas, a energia é dissipada por recombinação³⁴.

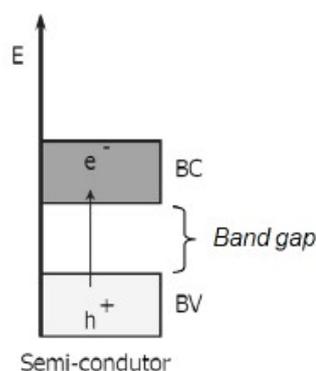


Figura 4.3. Representação dos níveis de energia de um semicondutor³⁴.

Para a degradação de compostos orgânicos, a fotocatalise heterogênea ocorre em meios aerados, pois o oxigênio atua como um acceptor de elétrons. O processo se baseia na geração de agentes oxidantes fortes que causam a degradação do composto orgânico³⁴. Conforme a Figura 4.4, a molécula de água sofre oxidação na BV do semiconductor produzindo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o cátion (H^+), enquanto que a molécula de oxigênio se combina ao elétron na BC formando o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) que reage com um cátion (H^+) formando o radical hidroperóxido ($\cdot\text{HO}_2$). Estes radicais formados atacam compostos orgânicos, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos³⁶.

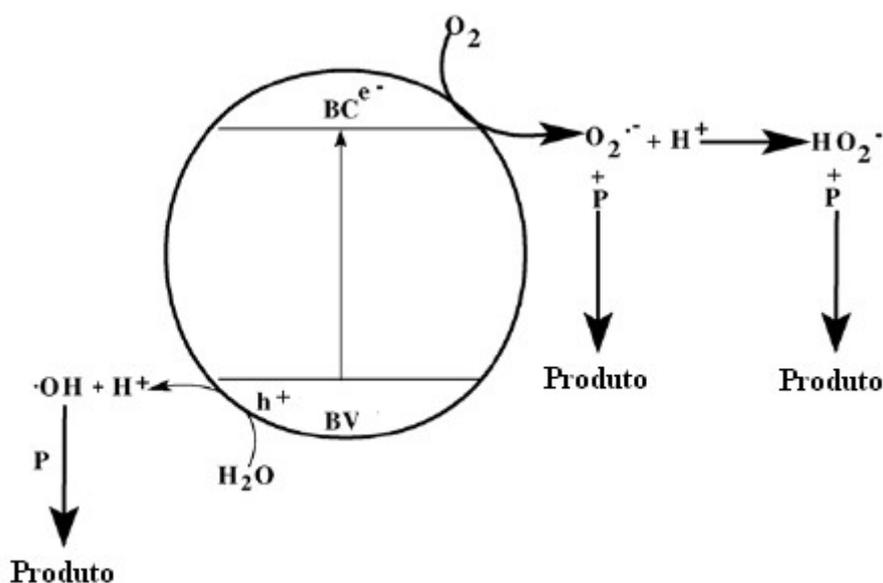


Figura 4.4. Esquema da oxidação de compostos orgânicos (P), utilizando TiO_2 iluminado por luz UV. Adaptado de Chatterjee e Dasgupta³⁶.

Para que o processo de oxidação ocorra, é necessário que a BV seja mais positiva que o potencial de oxidação da espécie química. Já para que ocorra a fotorredução de uma espécie, a BC do semiconductor deve ser mais negativa que o potencial de redução desta espécie^{14,34,37}. A Figura 4.5 apresenta as posições energéticas das bandas de valência e condução de alguns semicondutores.

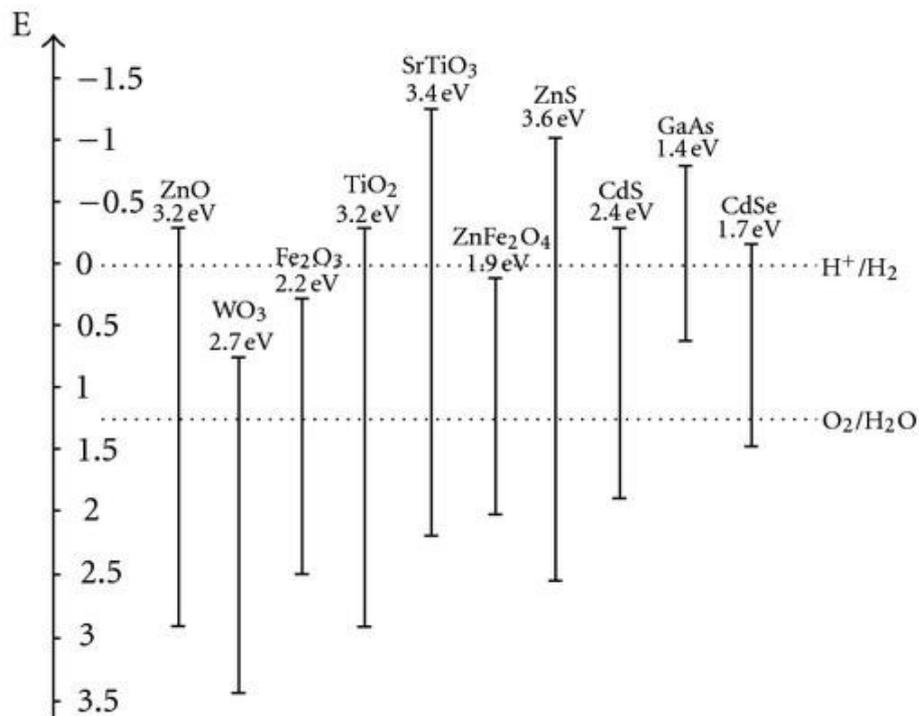


Figura 4.5. Posição das bandas de condução e de valência de alguns fotocatalisadores semicondutores³⁷.

Desta forma, um amplo espectro de espécies pode ser tratado por estes processos através de uma cuidadosa seleção do semicondutor. Óxidos metálicos e sulfetos representam uma grande classe de materiais semicondutores adequados para processos fotocatalíticos³⁷. Contudo, para ativar o catalisador, a radiação deve ter um comprimento de onda λ adequado, conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Energia de band gap (E_g) e comprimento de onda (λ) de absorção de alguns fotocatalisadores³⁴.

Semicondutor	E_g (eV)	λ (nm)
CdS	2,4	517
ZnO	3,2	388
TiO ₂	3,2	388
ZnS	3,6	344
WO ₃	2,7	443

Entre os fotocatalisadores apresentados, o TiO_2 se apresenta como o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações. O TiO_2 é biologicamente e quimicamente inerte, apresenta resistência à corrosão química, tem baixo custo e não é tóxico^{14,15}. Ele vem sendo amplamente utilizado na indústria e pode ser encontrado em tintas brancas, bloqueadores solares e cosméticos. Além disso, o TiO_2 é ativado pela radiação UV natural (solar). As energias da BV e da BC são +3,1 e -0,1 eV respectivamente, por isso sua energia de *band gap* é de +3,2 eV¹⁴.

De uma forma geral, a atividade fotocatalítica pode ser afetada por fatores como: i) a área específica, ii) a fase cristalina, iii) a presença de defeitos na superfície, iv) a presença de dopantes e v) o tamanho de partículas agregadas. Desse modo, algumas estratégias podem ser utilizadas a fim de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , principalmente por meio de alterações na superfície específica da partícula e a utilização de substâncias dopantes com íons metálicos ou substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor¹.

4.2.2 Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 ou titânia é um óxido semicondutor utilizado para uma variedade de aplicações e produtos nas áreas de meio ambiente e de energia, incluindo remoção de poluentes e bactérias em superfícies, ar e água, e produção de hidrogênio e hidrocarbonetos³⁸.

O TiO_2 possui três formas alotrópicas: rutilo, anatase e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns. O rutilo é fase termodinamicamente estável, enquanto que a anatase e a brookita são metaestáveis em qualquer temperatura^{39,40}. As diferentes formas cristalinas são apresentadas na Figura 4.6.

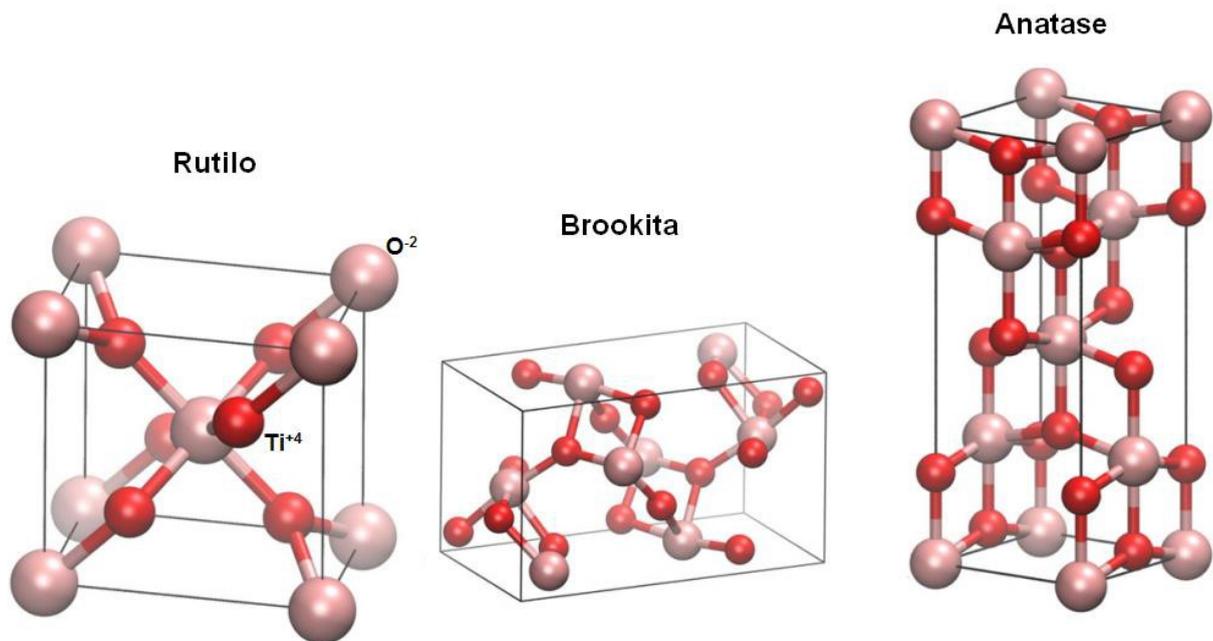


Figura 4.6. Principais estruturas cristalinas do TiO₂: rutilo, anatase e brookita⁴⁰.

Uma característica importante do TiO₂ é que algumas de suas propriedades (por exemplo, as propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas) são fortemente dependentes da natureza da fase cristalina⁴¹. A fase anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior que a da fase rutilo. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia entre estes dois tipos de TiO₂¹⁴.

A posição da banda de valência em ambas as fases é bastante positiva e as lacunas formadas pela radiação UV apresentam suficiente poder oxidativo (potenciais entre +2,0 e +3,5 eV). Contudo, a banda de condução (em torno de -0,2 eV) está posicionada muito próxima ao potencial de oxirredução do hidrogênio (0,0 eV), indicando que os dois tipos de titânia são relativamente fracos em termos de potencial de redução. A banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatase exibe em geral uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo¹⁴.

A transformação da fase anatase para rutilo é uma transformação irreversível de uma fase metaestável para uma fase estável termodinamicamente. A mudança da fase anatase para rutilo ocorre normalmente acima de 635°C. No entanto, além do tratamento térmico, a transformação das fases pode ocorrer devido a outros

fatores como o tamanho das partículas e de grão, o método de preparação da amostra, a área superficial e a presença de impurezas^{14,15,39}.

4.2.3 Nanotubos de TiO₂

O desenvolvimento de novos materiais e seus usos no ramo da fotocatalise é muito exigido para proporcionar melhores desempenhos no que diz respeito às propriedades fotocatalíticas³⁸. Nanotubos de TiO₂ ou nanotubos de titânia vêm ganhando destaque devido ao seu potencial de aplicação. Eles apresentam maior área superficial e elevado número de grupos hidroxila, em comparação ao óxido precursor (TiO₂)¹⁶. Estas propriedades permitem alcançar fotocatalisadores altamente eficientes^{42,43}.

Um dos métodos mais utilizados para a obtenção dos nanotubos de TiO₂ é o método hidrotérmico. Kasuga e colaboradores⁴⁴ foram os primeiros a relatarem tal técnica. Os autores utilizaram TiO₂ para reagirem com uma solução concentrada de NaOH (10 mol.L⁻¹) a altas pressões. De acordo com a técnica, alguns gramas de pó de TiO₂ podem ser convertidos em nanotubos com uma eficiência próxima de 100%, a uma temperatura de 110°C a 150°C, seguida por uma lavagem com água e uma solução diluída de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. Após alguns testes de reprodutibilidade, perceberam a persistente formação de nanotubos com diâmetro médio com variação de 8 nm a 100 nm, prevendo que os diversos tamanhos dependiam das condições de preparo. Este trabalho foi um ponto de partida de uma série de produções subsequentes, permitindo uma revisão e uma investigação sobre as etapas da formação dos nanotubos de TiO₂.

Zhang e colaboradores⁴³ propuseram um mecanismo de formação no qual o método hidrotérmico produz uma fase desordenada, quando o TiO₂ reage com NaOH. Essa fase recristaliza em camadas, formando folhas de titanatos, com composição de H₂Ti₃O₇. A deficiência de H na superfície superior das camadas torna-se responsável pela assimetria que leva ao dobramento da camada, formando o nanotubo. Este fenômeno é mostrado esquematicamente pela Figura 4.7. Desta forma, os nanotubos possuem energia mais baixa do que na forma plana, uma vez que neste formato são eliminadas as ligações pendentes da borda, o que acaba com a tensão superficial da camada externa.

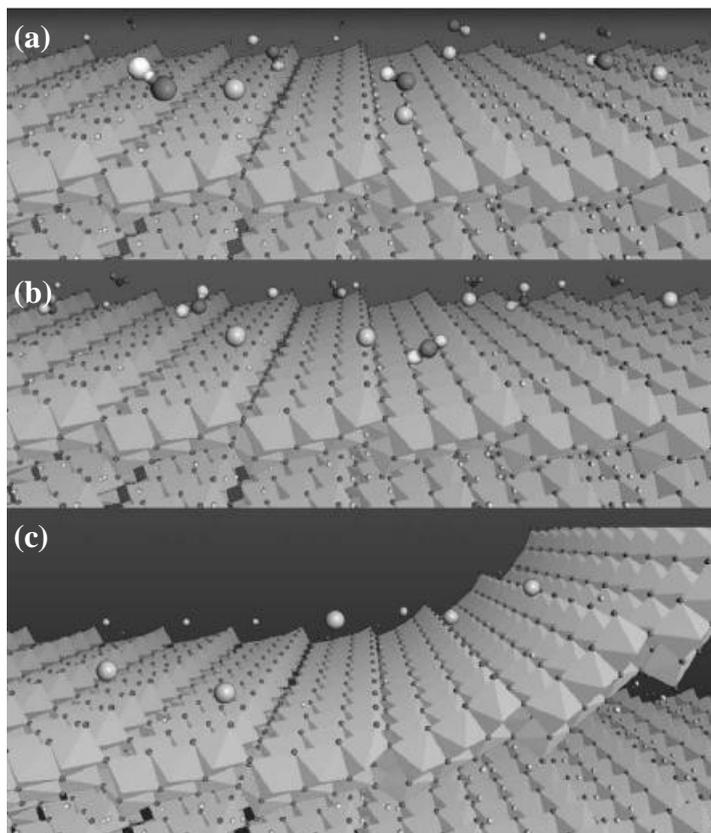


Figura 4.7. Esquema mostrando o efeito do ambiente alcalino e a quebra da camada superficial devido à deficiência de hidrogênio na superfície. Esferas em branco: H; esferas em preto: O; esferas em cinza: Na. (a) uma superfície de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em contato com íons OH^- e Na^+ . (b) Muitos íons H^+ da superfície sendo carregados por OH^- , formando H_2O . (c) Quando a perda de hidrogênio da superfície excede o valor crítico, a energia de deformação se torna tão grande que a camada superficial se desloca da camada inferior, liberando folhas que conseqüentemente se enrolam formando os nanotubos⁴³.

No mesmo trabalho de Zhang e colaboradores⁴³, as reações hidrotérmicas eram pausadas a cada duas horas na tentativa de comprovar as etapas da formação dos nanotubos. Após algumas horas de reação, foi identificada a presença de nanofolhas, comprovando que estas são intermediárias na formação dos nanotubos. A recristalização da fase desordenada em nanofolhas também foi relatada por outros autores⁴⁵⁻⁴⁹, principalmente em conversões incompletas, algumas inclusive captadas em pleno processo de enrolamento (Figura 4.8). Yao e colaboradores⁴⁶ relataram que em temperaturas abaixo de 90°C , lamelas surgiam junto com as partículas de TiO_2 não convertidas. Já em temperaturas mais altas (120°C), elas coexistiam com a presença de nanotubos de TiO_2 . A maioria dos autores sugere a formação dos nanotubos pelo enrolamento das folhas ou lamelas. Já nos trabalhos de Bavykin e colaboradores⁵⁰ e Kukovecz e colaboradores⁵¹ consideraram outro tipo de mecanismo, o de dobra de camadas ou folhas sobrepostas.

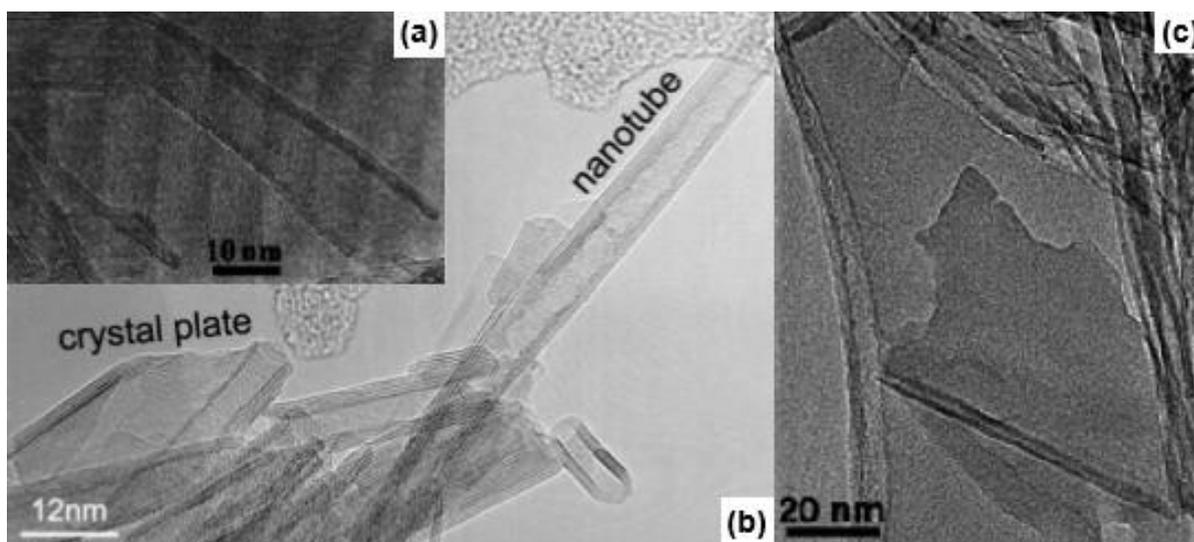


Figura 4.8. Imagens por MET mostrando a presença de nanofolhas em amostras obtidas pelos trabalhos de (a) Yuan e Su⁴⁷, (b) Zhang e col.⁴³ e (c) Ma e col.⁴⁵.

Diferentemente dos nanotubos de carbono, onde possuem uma distribuição perfeitamente concêntrica das multicamadas, um mesmo nanotubo de TiO_2 mostra uma variação na espessura de parede em lados opostos⁵⁰. Grande parte dos trabalhos que abordam o assunto adota um modelo onde os tubos são formados ou pelo enrolamento de uma única folha (Figura 4.9a), ou pelo encurvamento de um conjunto de folhas empilhadas (Figura 4.9b). A principal evidência são as imagens de microscopia eletrônica das seções transversais dos nanotubos, como as apresentadas na Figura 4.10. No primeiro caso, a seção transversal dos tubos forma uma espécie de espiral, como mostra a Figura 4.10b. Já no segundo, a seção transversal dos tubos tem a aparência de uma cebola, como mostra a micrografia apresentada na Figura 4.10c.

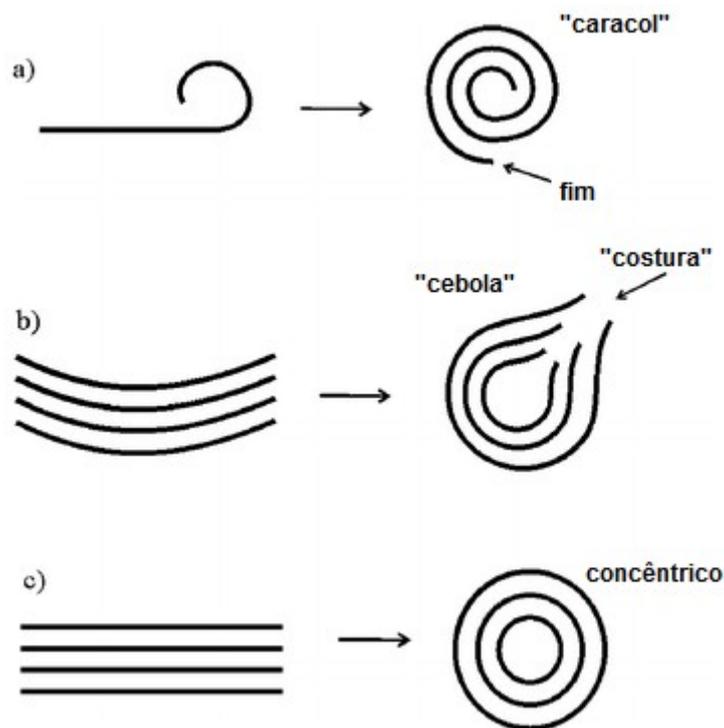


Figura 4.9. Esquema demonstrando os possíveis mecanismos para a formação de nanotubos com múltiplas paredes. (a) Enrolamento de uma única folha, (b) enrolamento de um conjunto de folhas empilhadas e (c) folhas conectadas pela borda⁵⁰.

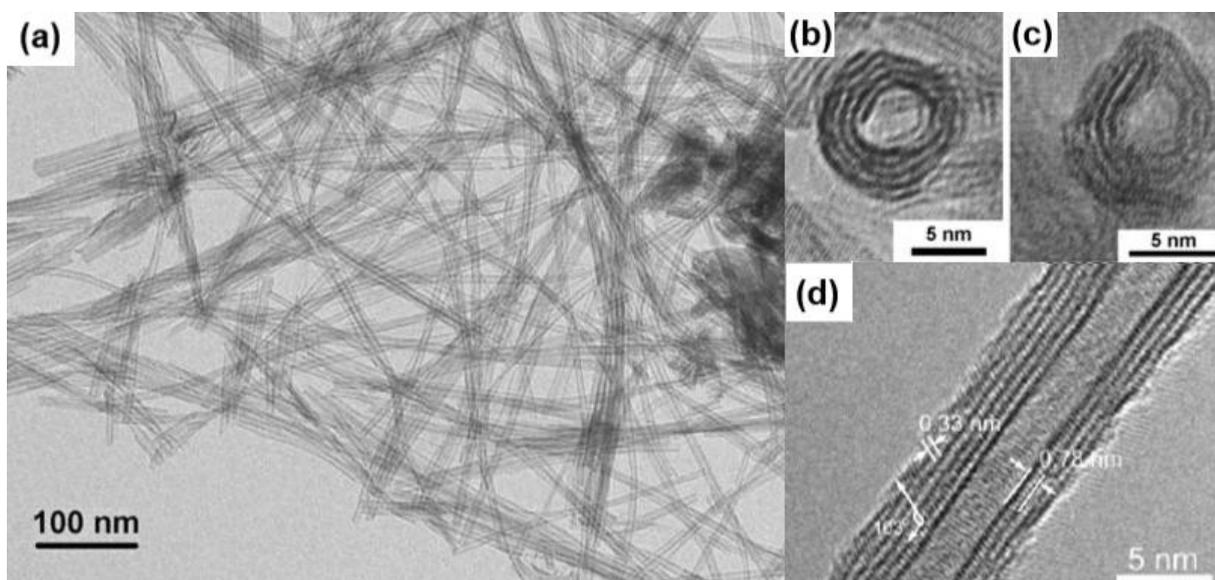


Figura 4.10. Imagens por MET de amostras de nanotubos de TiO_2 : (a) distribuição típica dos nanotubos⁵⁰; (b) seção transversal com forma de espiral (enrolamento) e (c) com forma de cebola (dobramento)⁵¹; (d) detalhe mostrando as diferentes espessuras na parede⁴⁹.

Tsai e Teng⁵² concluíram que através de tratamento pós-síntese a que as características físicas dos nanotubos de TiO_2 , tais como área superficial e

cristalinidade, podem ser modificadas. No mesmo trabalho, em amostras que foram submetidas a diferentes ajustes de pH, aumentou-se a área superficial quase que linearmente com a queda do pH de 12,2 a 1,6, chegando a valores de $397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os testes de cristalinidade apontaram que só houve formação da fase anatase em amostras tratadas com pH 1,6, no entanto, para amostras com pH 5,7, foi detectada a presença das fases anatase e rutilo. As amostras foram tratadas a 700°C por 1 hora.

Yu e colaboradores⁵³ estudaram o efeito do tratamento térmico dos nanotubos de TiO_2 em uma faixa de 300 a 900°C e concluíram que a fase rutilo pode ser encontrada em amostras tratadas termicamente a 700°C . De acordo com os estudos de Li e colaboradores⁴², a fase anatase pode ser mantida até a temperatura de 650°C .

Kasuga e colaboradores⁴⁴, assim como Yang e colaboradores⁵⁴ demonstraram que os nanotubos podem ser formados a 110°C por 20 horas. Além disso, a agitação do meio reacional pode acelerar a formação dos nanotubos⁵².

As propriedades semicondutoras dos nanotubos de TiO_2 aliadas às suas características morfológicas e microestruturais indicam uma promissora aplicação para a fotocatalise. Macak e colaboradores⁵⁵ mostraram em seu estudo que a atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO_2 para a decomposição de corantes orgânicos foi significativamente melhor em comparação com as nanopartículas de TiO_2 P25. Os autores explicam que os nanotubos proporcionam uma maior otimização geométrica, com caminhos de transporte de difusão significativamente menor nas paredes do tubo, no qual permite menores ocorrências de aprisionamento ou recombinação dos pares elétron-lacuna foto gerados, em comparação com P25.

Lin e colaboradores⁵⁶ utilizaram nanotubos de Pt/TiO_2 para a geração de H_2 via fotocatalise, utilizando etanol como agente de sacrifício. De acordo com os resultados, além da produção de hidrogênio, foi constatada a formação de acetaldeído na fase líquida.

Além da fotocatalise, os nanotubos de TiO_2 apresentam outras potenciais aplicações, como suporte para outros elementos ativos em reações catalíticas⁵⁷,

como dispositivos em células solares sensibilizadas por corantes⁵⁸ e como revestimento de implantes ósseos e dentários para a deposição de hidroxiapatita⁵⁹.

4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO₂

A primeira síntese de nanotubos de TiO₂ relatada foi em 1996, por Hoyer⁶⁰ via deposição eletroquímica em um molde de óxido de alumínio. Em seguida, nanotubos de TiO₂ foram produzidos pelo método hidrotérmico (1998) por Kasuga e colaboradores⁴⁴ e pelo método de anodização (1999) por Zwilling e colaboradores⁶¹.

Desta forma, três métodos se concretizaram para a produção de nanotubos de TiO₂: molde químico, anodização e hidrotérmico.

O molde químico ou *template* utiliza as propriedades de um material conhecido para a produção com morfologia similar por meio de deposição ou dissolução^{15,16}. A preparação dos nanotubos de TiO₂ por moldes geralmente ocorre por hidrólise sol-gel com soluções contendo titânio, seguida pela polimerização do TiO₂. As próximas etapas são a remoção do agente de molde e tratamento térmico⁶². Um esquema com as etapas do processo é mostrado pela Figura 4.11. Este método permite obter nanotubos de TiO₂ de forma regular e controlada. No entanto, este método possui limitações pelo alto custo devido à perda do molde no final do processo⁶³.

A síntese por oxidação anódica eletroquímica ou anodização consiste em um processo capaz de formar uma camada de óxido sobre a superfície de um metal. A anodização de titânio metálico em um eletrólito contendo flúor permite o crescimento de nanotubos de TiO₂ altamente organizados^{35,64}, como mostra a Figura 4.12. Estes nanotubos ficam imobilizados na superfície de titânio, o que facilita a sua aplicação fotocatalítica na geração de H₂⁶⁵. Como desvantagem, é necessária a utilização de soluções tóxicas de ácido fluorídrico⁶⁶.

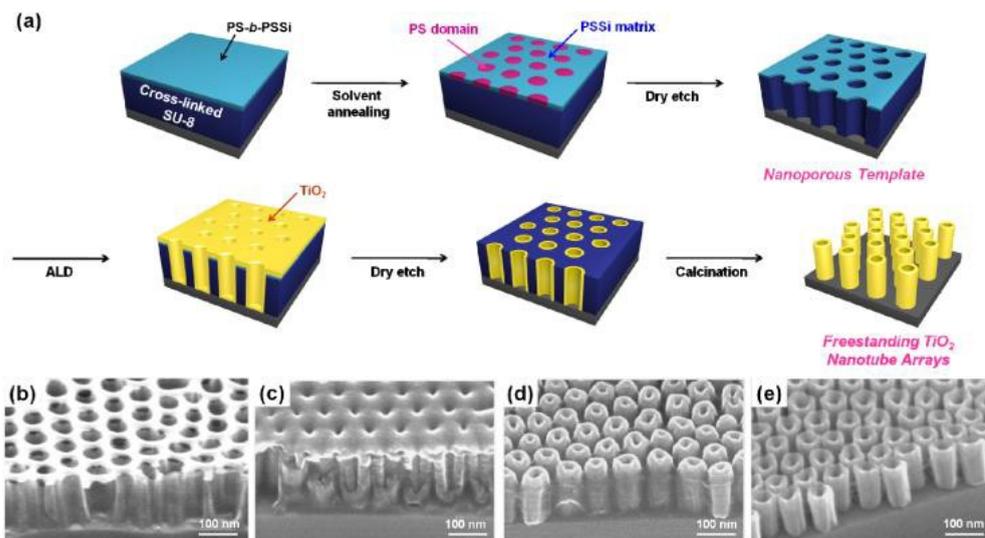


Figura 4.11. Esquema com as etapas do processo de síntese por molde químico e imagens por MEV, mostrando a formação dos nanotubos, obtidas por Ku e col.⁶².

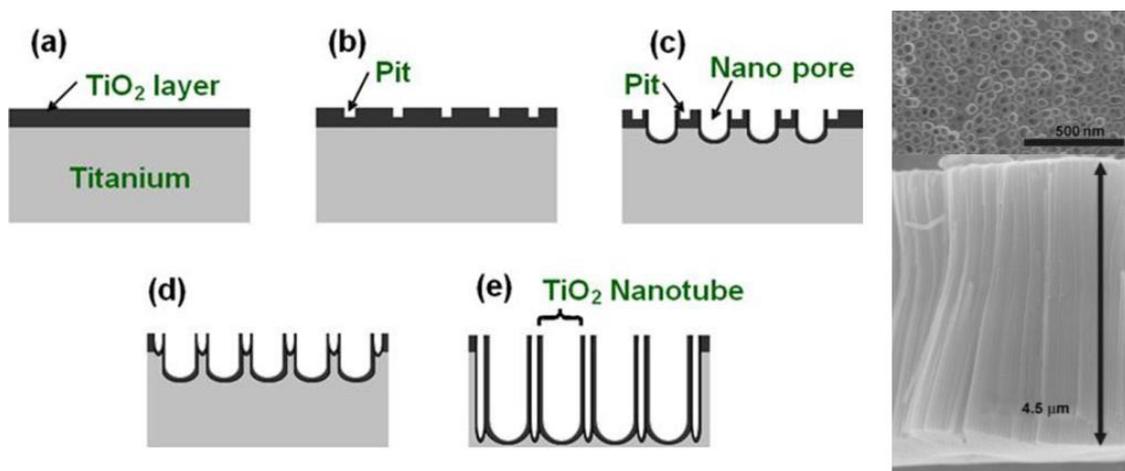


Figura 4.12. Esquema mostrando a formação dos nanotubos por anodização⁶⁴. Ao lado, imagens por MEV obtidas por Macak e col.⁵⁵.

A síntese hidrotérmica é, sem dúvida, a técnica mais utilizada pelos pesquisadores para a obtenção dos nanotubos de TiO_2 . Os principais motivos para esta preferência são: método mais simples, custo relativamente baixo, risco de contaminação baixa e produção maior de nanotubos de alta qualidade^{15,16,67,68}. A síntese hidrotérmica é geralmente conduzida em uma autoclave de aço, com ou sem revestimentos de teflon, sob temperaturas e pressões controladas em soluções aquosas^{67,69}. A reação em pressões elevadas permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de ebulição.

Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor⁶⁷. A principal desvantagem do método é o longo período que este mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ necessita, de 20 h a 72 h de reação⁷⁰⁻⁷².

A Figura 4.13 apresenta um esquema sobre as principais etapas para a obtenção dos nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico. É importante destacar que as características dos nanotubos formados (área superficial, fases cristalinas e morfologia) dependem das condições de síntese e dos tratamentos aplicados após a síntese hidrotérmica⁷³.

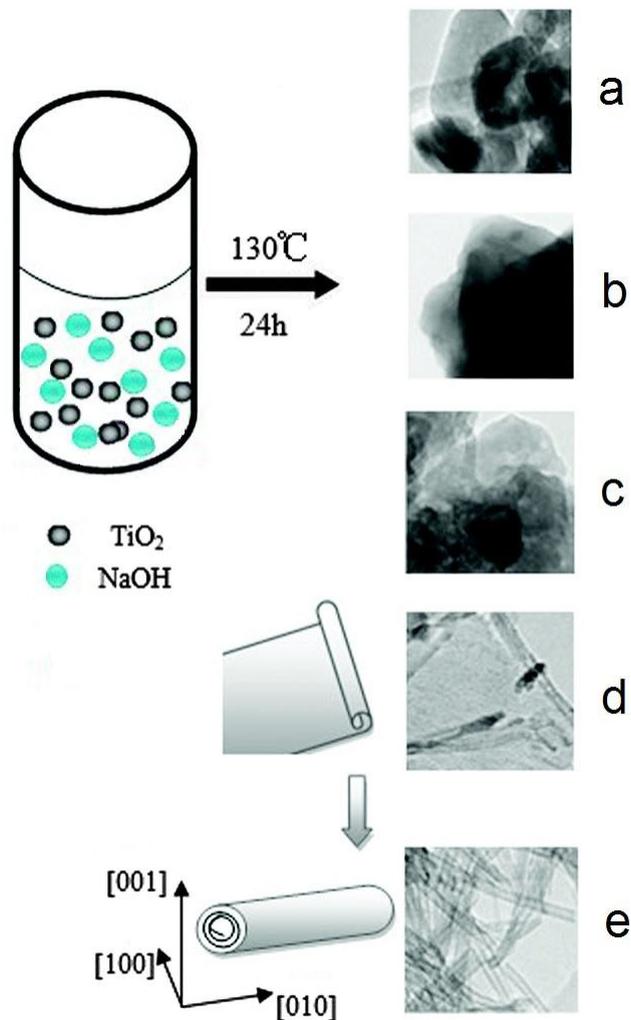


Figura 4.13. Esquema sobre a formação dos nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico: (a) nanopartículas de TiO₂ (precursor); (b) esfoliação ou desprendimento das camadas; (c) estruturas de camadas ou nanofolhas; (d) processo de enrolamento; (e) estruturas tubulares ou nanotubos. Adaptado de Chen e Mao⁶⁹.

4.3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

A utilização do método hidrotérmico assistido por micro-ondas ou método hidrotérmico irradiado por micro-ondas tem despertado especial interesse na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos e no tratamento térmico de muitos materiais. O uso da energia de micro-ondas possui grande potencial por oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia^{70,71,74}.

Outra vantagem importante da síntese por micro-ondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional, em que o aquecimento da solução e processamento dos materiais é direto e homogêneo. Diferente da síntese por aquecimento convencional, em que o solvente é aquecido indiretamente por transmissão de energia, proporcionando em um gradiente de temperatura no sistema^{75,76}. A Figura 4.14 exibe o sistema de aquecimento hidrotérmico convencional, em que a energia é transferida pelos processos de condução, convecção e radiação do calor a partir da superfície do material⁷⁷.

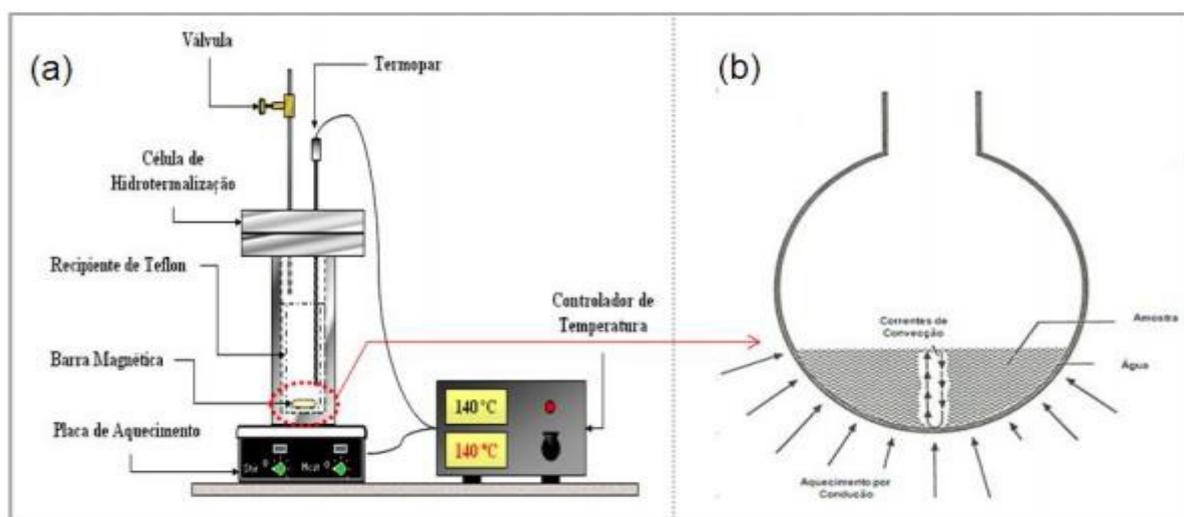


Figura 4.14. Representação esquemática (a) do sistema hidrotérmico convencional e (b) do meio reacional⁷⁶.

No sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, o gradiente térmico quase não existe, como mostra o esquema da Figura 4.15. A energia de micro-ondas é transmitida diretamente por intermédio de interações moleculares com o campo eletromagnético, ocorrendo uma nucleação homogênea e um crescimento de partículas uniformes⁷⁷. A radiação eletromagnética interage com os dipolos

induzidos e/ou permanentes das moléculas de água e das partículas dispersas. Os dipolos das moléculas do meio reacional interagem com a radiação eletromagnética, onde as moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas (Figura 4.15c), resultando na rotação das partículas e em um rápido aquecimento do meio reacional⁷⁶.

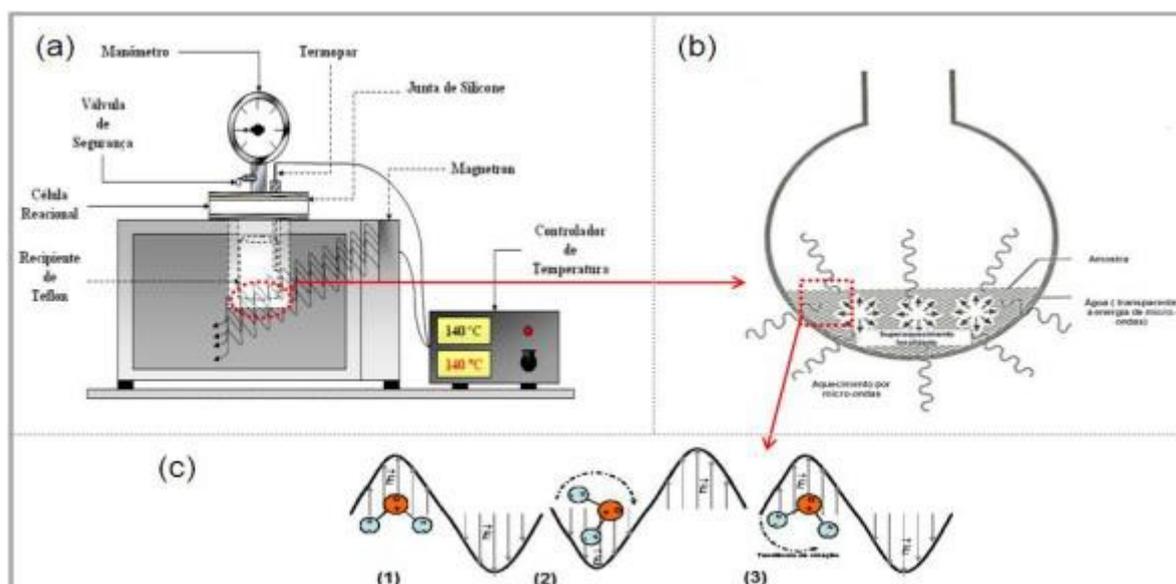


Figura 4.15. Representação esquemática (a) do sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, (b) do meio reacional aquecido por micro-ondas e (c) da interação das moléculas de água com as ondas de micro-ondas⁷⁶.

Recentemente, muitos trabalhos^{70,71,74,78-81} utilizaram o método hidrotérmico assistido por micro-ondas para a síntese de nanotubos de TiO₂. Os resultados obtiveram excelentes morfologias dos nanotubos, com significativas reduções no tempo de reação e no consumo de energia. Além disso, a técnica apresentou maior reprodutibilidade na obtenção dos produtos⁷⁴, em comparação com o método convencional.

4.4 ESTERIFICAÇÃO VIA FOTOCATÁLISE

A rota tradicional de esterificação utiliza soluções ácidas de H₂SO₄ e sua substituição por catalisadores menos agressivos ao meio ambiente é amplamente vantajosa para a produção de biodiesel. Desta forma, a fotocatálise apresenta-se como uma rota alternativa para o processo de esterificação com o potencial de

oferecer altas conversões dos ácidos graxos em ésteres em um menor período de tempo.

No trabalho de Corro e colaboradores⁶, os autores realizaram a etapa de esterificação diretamente no óleo cru de *Jatropha curcas* em metanol. Como fotocatalisador, utilizaram ZnO suportado em sílica para a reação dos ácidos graxos livres. Após a reação, a solução foi decantada para a separação da fase do óleo e dos ésteres de ácidos graxos da outra fase presente, formada pela água e pelo catalisador. O óleo apresentou baixo índice de acidez e foi realizada a etapa de transesterificação para produção de biodiesel. O fotocatalisador foi considerado altamente ativo para o processo de esterificação, com a vantagem de que ele pode ser reutilizável, uma vez que a atividade catalítica se mantém praticamente inalterada, mesmo depois de 10 ciclos de utilização. Foi obtido um teor de 96% em ésteres com 4 horas de reação, utilizando uma proporção em massa de catalisador:óleo de 15% e razão molar metanol:óleo de 12:1.

5 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 5.1 descreve o procedimento experimental empregado para a síntese e caracterização dos nanotubos de TiO_2 neste trabalho

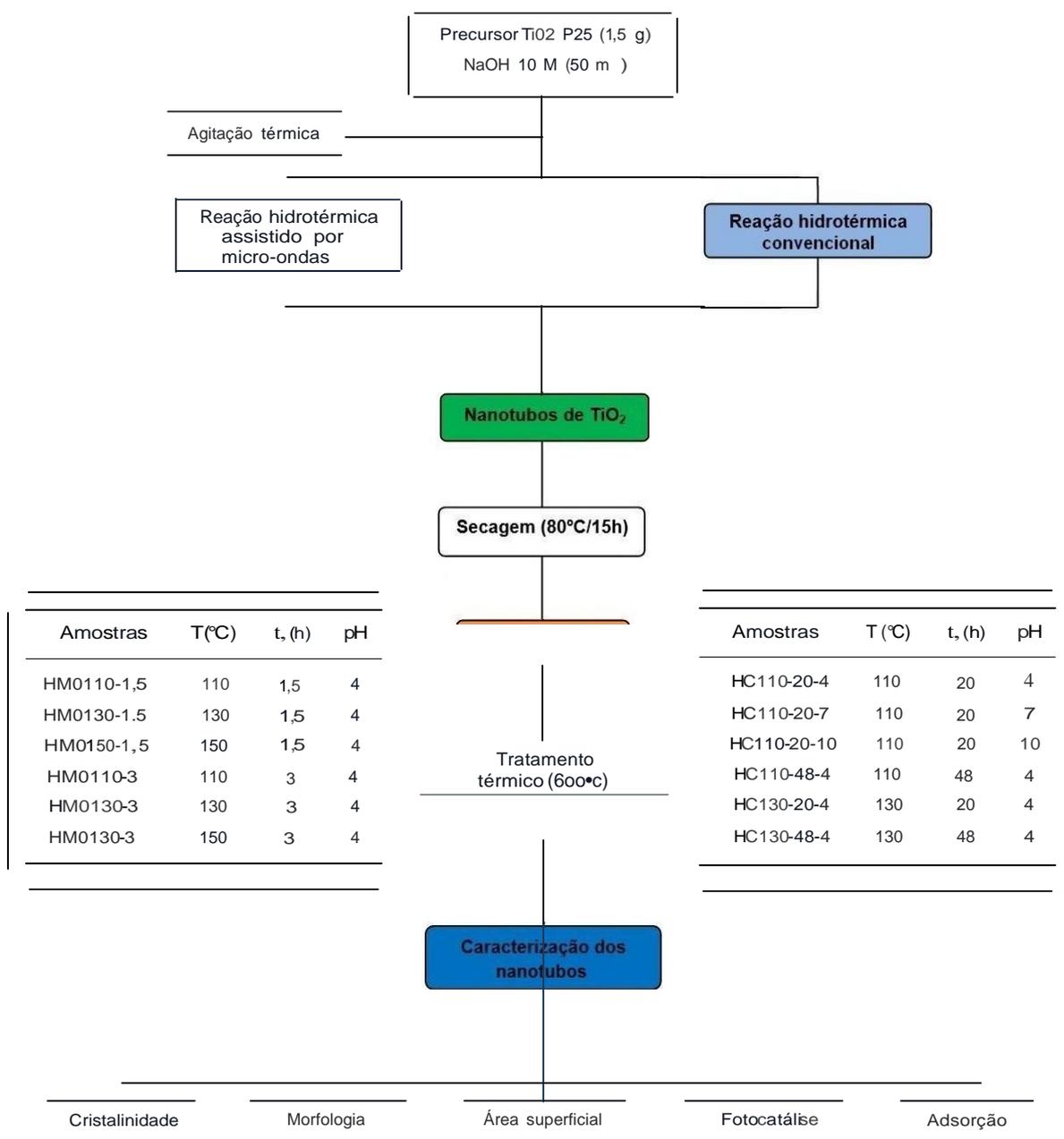


Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho para a produção de nanotubos de TiO_2 (HC = Hidrotérmico Convencional; HMO = Hidrotérmico assistido por Micro-Ondas).

O fluxograma da Figura 5.2 mostra o procedimento experimental utilizado neste trabalho para a esterificação do ácido oleico. A reação de esterificação do ácido oleico com metanol foi inicialmente testada com o catalisador TiO_2 P25. A investigação do comportamento dos nanotubos de TiO_2 nos ensaios de esterificação foi realizada posteriormente com o melhor resultado obtido com o P25.

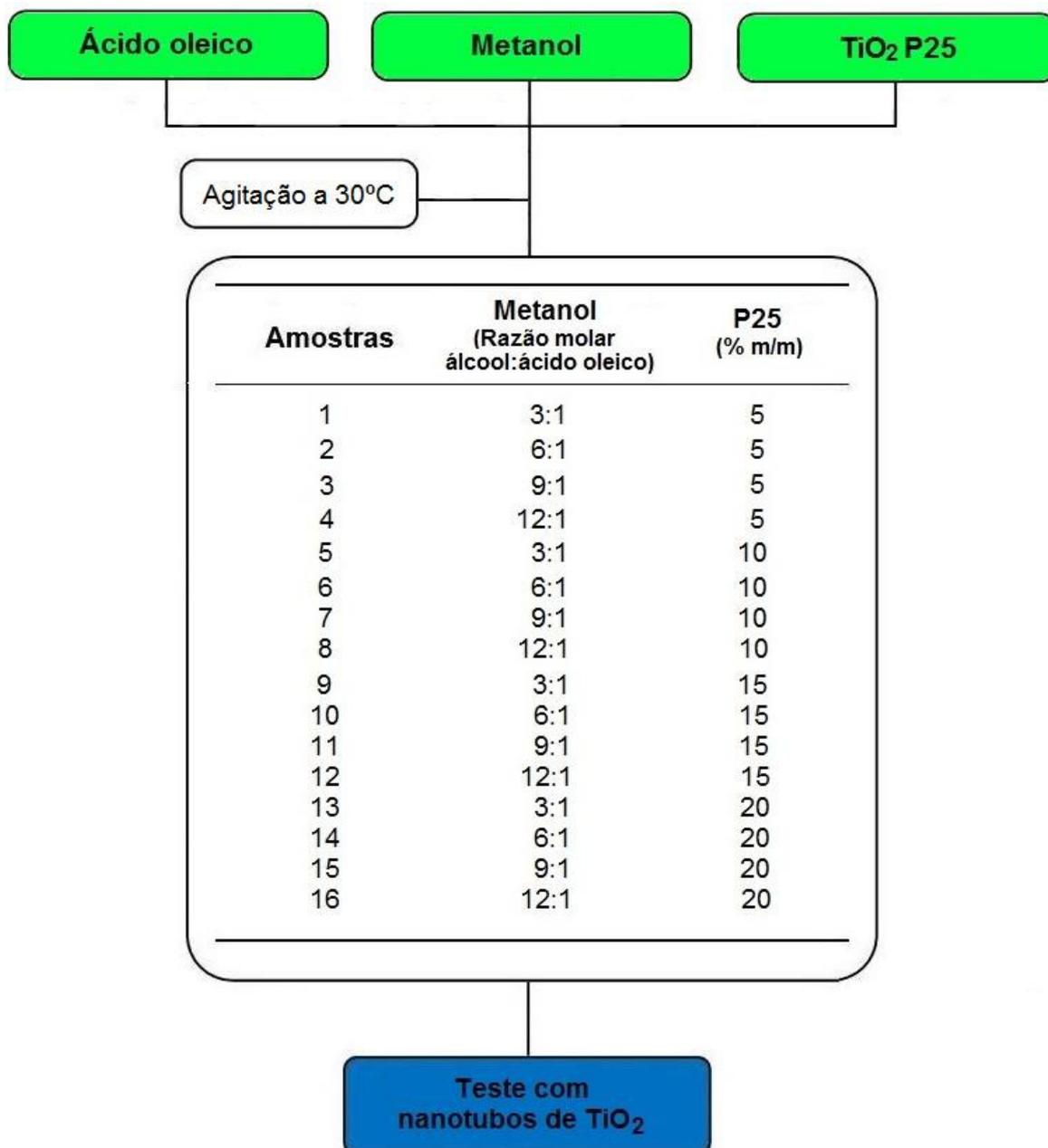


Figura 5.2. Fluxograma do procedimento experimental para a esterificação do ácido oleico.

5.1 MATERIAIS

Os reagentes hidróxido de sódio (Dinâmica), metanol (Synth) e ácido oleico (Vetec) foram empregados em grau PA, assim como o solvente heptano (Synth). Os padrões ácido oleico e oleato de metila foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os gases utilizados para as análises cromatográficas (com pureza 99,999%) foram adquiridos da White Martins. O semicondutor TiO₂ P25 foi fornecido pela Evonik, com uma relação anatase:rutilo de 80:20.

5.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO₂

5.2.1 Método hidrotérmico convencional

Os nanotubos de TiO₂ foram preparados pelo método hidrotérmico, utilizando o TiO₂ P25 como material precursor em uma solução de NaOH concentrada, procedimento baseado no trabalho de Kasuga e colaboradores⁴⁴. Para a síntese dos nanotubos, 3 g de pó de TiO₂ foram adicionados a 100 mL de uma solução de NaOH (10 mol.L⁻¹) e agitou-se durante 1 h a 50°C. Após homogeneização, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável (Ekipar), utilizando-se um frasco de teflon. A solução foi agitada magneticamente e aquecida em temperaturas de 110°C ou 130°C durante 20 h ou 48 h, dependendo da amostra. Depois de completar o tempo de reação, o material foi lavado com água deionizada e HCl 0,1 mol.L⁻¹ até atingir o pH de 4, 7 ou 10. O material foi, então, seco durante 15 horas a uma temperatura de 80°C em uma estufa. Finalmente, a amostra foi tratada termicamente a 600°C durante 1 h.

5.2.2 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

A metodologia empregada foi baseada no trabalho de Peng e colaboradores⁷⁰. As amostras foram preparadas em um sistema de digestão por micro-ondas (MDS-8G) em frascos com revestimento interno de teflon. O procedimento consistiu na adição de 0,6 g de TiO₂ (P25) em 70 mL de NaOH 10 mol.L⁻¹. As reações foram programadas a 400 W de potência nas temperaturas 110, 130 e 150°C, com tempos de reação de 1,5 h e 3 h. O procedimento pós-reação é o mesmo do item anterior (4.2.2), com exceção da lavagem ácida, onde foi utilizado apenas o ajuste para pH 4.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

5.3.1 Cristalinidade

As fases cristalinas das amostras foram analisadas por difração de raios X com radiação da linha K α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT MDP, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa de 2θ de 5° a 75° com um passo de 0,025°/s.

5.3.2 Morfologia

A morfologia das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando os equipamentos JEOL JSM 6060 e JEM 1200EXII, respectivamente. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

5.3.3 Área específica e volume de poros

A área específica e o volume de poros foram medidos através da isoterma de adsorção de nitrogênio (N₂) a 77 K pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner and Hallenda), respectivamente. Para as análises, foi utilizado o equipamento Quantachrome Nova 1000e. As amostras foram previamente degaseificadas à temperatura de 110°C em vácuo durante 1 hora.

5.3.4 Absorbância e reflectância difusa

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa foram utilizadas para determinação da energia de *band gap* das amostras. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV2450PC com esfera integradora ISR-2200. A faixa espectral utilizada foi de 250 a 450 nm.

A energia de *band gap* foi determinada através da Equação de Kubelka-Munk (Equação 5.1). Este método é baseado no pressuposto de que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde R é o valor de reflectância no comprimento de onda, e α e S são coeficientes de absorbância e espelhamento, respectivamente. A razão α/S é elevada ao quadrado para ampliação da região no gráfico.

Para semicondutores como o TiO_2 , que apresentam energia de *band gap* bem definida, o coeficiente de absorção α depende da energia do fóton conforme a Equação 5.2.

$$\alpha = \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad \text{Equação 5.2}$$

Aplicando a primeira derivada da reflectância, a Equação 5.2 converge para uma expressão resultante apresentada pela Equação 5.3.

$$E_g = h\nu_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad \text{Equação 5.3}$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν_g é a frequência da transição BV – BC, e c é a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3 \times 10^8$ m/s).

5.3.5 Ensaios de fotocatalise

Os experimentos foram realizados em um sistema fotocatalítico, apresentado na Figura 5.3, que consiste em um reator de vidro *pyrex* encamisado, dois suportes para irradiação de luz UV (em formato de meio-cilindros) possuindo no total 12 lâmpadas negras UVA (355-360 nm) de 8 W (Sylvania) e uma placa de agitação magnética. O reator de vidro possui um orifício vedado por um septo de silicone para a retirada de amostras. A temperatura do reator é mantida constante (30°C) através

de uma entrada e saída de água alimentada por um circulador de água termostatizado (Thermo Scientific).

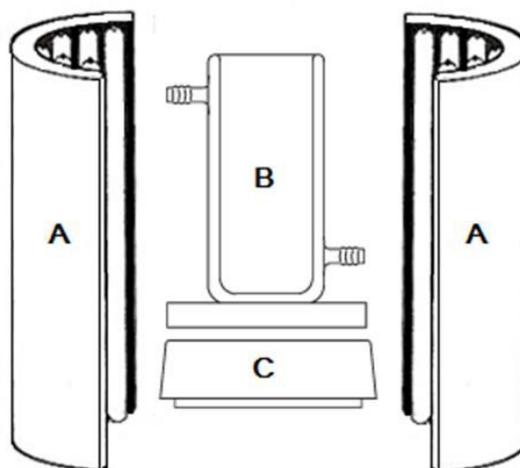
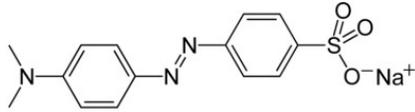
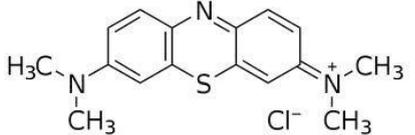


Figura 5.3. Representação do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de esterificação. (A) suportes das lâmpadas UV, (B) reator de vidro e (C) agitador magnético.

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada através da degradação de corantes sob luz UV. Neste trabalho, foram utilizados dois corantes, o alaranjado de metila e o azul de metileno, cujas propriedades estão descritas na Tabela 5.1.

Para os ensaios de fotocatalise, 200 mg do fotocatalisador foram adicionados a 125 mL do corante e dispersos em ultrassom por 15 min. Após a dispersão em ultrassom, a mistura foi mantida no escuro por 20 minutos para adsorção do corante. Alíquotas antes e depois do período no escuro foram coletadas através de uma seringa. A mistura foi então transferida para o reator de vidro. Após o sistema de iluminação UVA ser ligado, amostras foram coletadas a cada 20 minutos de reação e filtradas através de um filtro de 0,22 μm para retenção das nanopartículas.

Tabela 5.1. Descrição dos corantes utilizados para os testes de degradação por fotocatalise e seus valores de concentração em meio aquoso.

Corante	Estrutura Molecular	Tipo	Concentração (ppm)
Alaranjado de metila		Aniônico	20
Azul de metileno		Catiônico	20

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo RF5301PC, para a determinação da concentração do corante na amostra. A eficiência da atividade fotocatalítica relacionada ao tempo de exposição UV foi medida a partir da transmitância e calculada de acordo com a concentração do corante (C) na amostra pela concentração inicial do corante (C_0).

5.3.6 Ensaios de adsorção

Foram preparadas isotermas de adsorção do azul de metileno para estudar o mecanismo de adsorção dos nanotubos de TiO_2 . Os ensaios foram realizados em um processo batelada, onde 20 mg de uma amostra de nanotubos foram introduzidos a 20 mL de uma solução de corante com diferentes concentrações iniciais (C_0). Sob agitação contínua no escuro por 1 hora, a suspensão foi filtrada e a absorbância de UV-visível mediu a concentração residual de azul de metileno em solução. A quantidade de equilíbrio de adsorção (Q_e) de azul de metileno foi calculada de acordo com a Equação 5.4.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

Equação 5.4

onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_0 é a concentração inicial e C_e a concentração de equilíbrio (mg/L) do azul de metileno, M é a massa dos nanotubos (g), e V é o volume da solução de azul de metileno (L).

5.4 ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO VIA FOTOCATÁLISE

Para os testes de esterificação e melhor compreensão nos estudos e mecanismos de reação, foi utilizado o ácido oleico como reagente. Tal ácido graxo foi escolhido devido à sua presença comum nos principais óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel. A reação de esterificação do ácido oleico com metanol, inicialmente testada com o catalisador TiO_2 P25, foi realizada através do processo de fotocatalise, formando no final da reação oleato de metila e água.

De acordo com a razão molar metanol:ácido oleico, foram preparadas soluções 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1. As concentrações de catalisador estudadas foram de 5, 10, 15 e 20% (m/m ácido oleico). Cada solução foi transferida para o reator fotocatalítico, onde foi mantido sob irradiação UV e agitação constante, a temperatura de 30°C. O tempo total da reação foi de 4 horas. Uma amostra em branco foi preparada com ausência de luz UV e de catalisador. Outra amostra em branco foi preparada sem a presença de luz UV, mas com presença de catalisador na concentração de 15%. Uma amostra foi preparada sem o catalisador (0%) com as mesmas condições experimentais. Testes utilizando os nanotubos de TiO_2 como fotocatalisador foram posteriormente realizados.

O tempo de irradiação de luz UV também foi estudado, iniciando as coletas em 30 minutos e terminando em 4 h de reação. As amostras em intervalos diferentes de tempo foram coletadas, utilizando uma seringa descartável com um filtro para retirada do catalisador e armazenadas em eppendorfs para posteriores análises.

Terminada a reação, as amostras foram transferidas para tubos de 15 mL e centrifugadas por 30 minutos (4000 rpm) em uma centrífuga (Quimis) para separar o catalisador da solução. Após a separação, as amostras foram aquecidas a 110°C por 15 minutos para remover a água resultante da reação de esterificação e também o excesso de metanol utilizado na solução. As amostras foram então armazenadas em frascos âmbar para posteriores análises.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa GC/MS para determinação da presença do oleato de metila em sua composição. O cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17A, acoplado ao detector de espectrometria de massa Shimadzu, modelo 5050A foi utilizado para as análises. Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:25). A coluna utilizada foi de polidimetilsiloxano com 5% de grupos fenila DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). O sistema operou no modo SCAN, ou seja, produzindo uma varredura do espectro de cada pico cromatográfico, permitindo a comparação com espectros da biblioteca do equipamento. Para a preparação das amostras, pesou-se 10 mg em um balão de 1 mL, completando com heptano. O volume de injeção foi de 1 μ L.

A quantificação das amostras foi realizada em um cromatógrafo a gás, modelo GC 2014 da Shimadzu, utilizando o detector de ionização de chama (FID) equipado com uma coluna de polietilenoglicol Rtx-wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m). A injeção foi realizada no modo *split* (1:50). Para a determinação do teor de éster, foi preparada uma curva de calibração no equipamento sob as mesmas condições empregadas na análise das amostras. Foi utilizado o padrão oleato de metila para a preparação das soluções com concentrações conhecidas. A curva de calibração gerada relaciona a área dos picos do oleato de metila com a concentração da solução injetada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO₂

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam imagens por MET dos nanotubos de TiO₂ obtidos pelo método hidrotérmico convencional.

A Figura 6.1 mostra detalhes da amostra HC-110-20. É possível observar uma morfologia tubular de titânia, com diâmetros entre 20 e 80 nm. Este resultado mostra que estas condições de temperatura e de tempo (110°C - 20h) foram suficientes para a formação dos nanotubos de TiO₂, o que está de acordo com estudos anteriores relatados por outros autores^{44,54}. Observa-se também a formação de filamentos com diâmetros menores do que os dos nanotubos (Figura 6.1a) e também a presença de nanopartículas de TiO₂ que não reagiram (Figura 6.1b).

A Figura 6.2 apresenta imagens por MET da amostra HC130-48, nas quais é visível a presença de estruturas não-tubulares ou nanofitas de TiO₂ (Figura 6.2a). Uma possível presença de nanotubos também pode ser observada (Figura 6.7b).

A transformação de nanotubos de TiO₂ em nanofitas pode ser explicada pelo aumento da temperatura e pelo tempo de reação. Segundo Huang e colaboradores⁸², maiores tempos de reação favorecem a formação das nanofitas. Isto ocorre devido à dissolução do nanotubo pela precipitação de Ti⁴⁺. Este fenômeno foi observado neste trabalho por MET (Figura 6.3), onde nanopartículas de titânia foram encontradas na superfície interna e externa dos nanotubos, proporcionando o preenchimento do tubo e também dos poros. Esses autores ainda afirmam que os nanotubos podem se ligar aos que se apresentam paralelos a ele, e juntamente com o fenômeno de precipitação do Ti⁴⁺, formam nanofitas com diâmetros maiores. Neste trabalho, o fenômeno da ligação dos nanotubos não foi observável pelas imagens MET, sendo que as nanofitas formadas não apresentaram diâmetros maiores. No entanto, este fato é também relatado por Zhu e colaboradores⁸³, que concluíram que as nanofitas são formadas pelo agrupamento de nanotubos alinhados, que em seguida se colapsam na forma de um bastão.

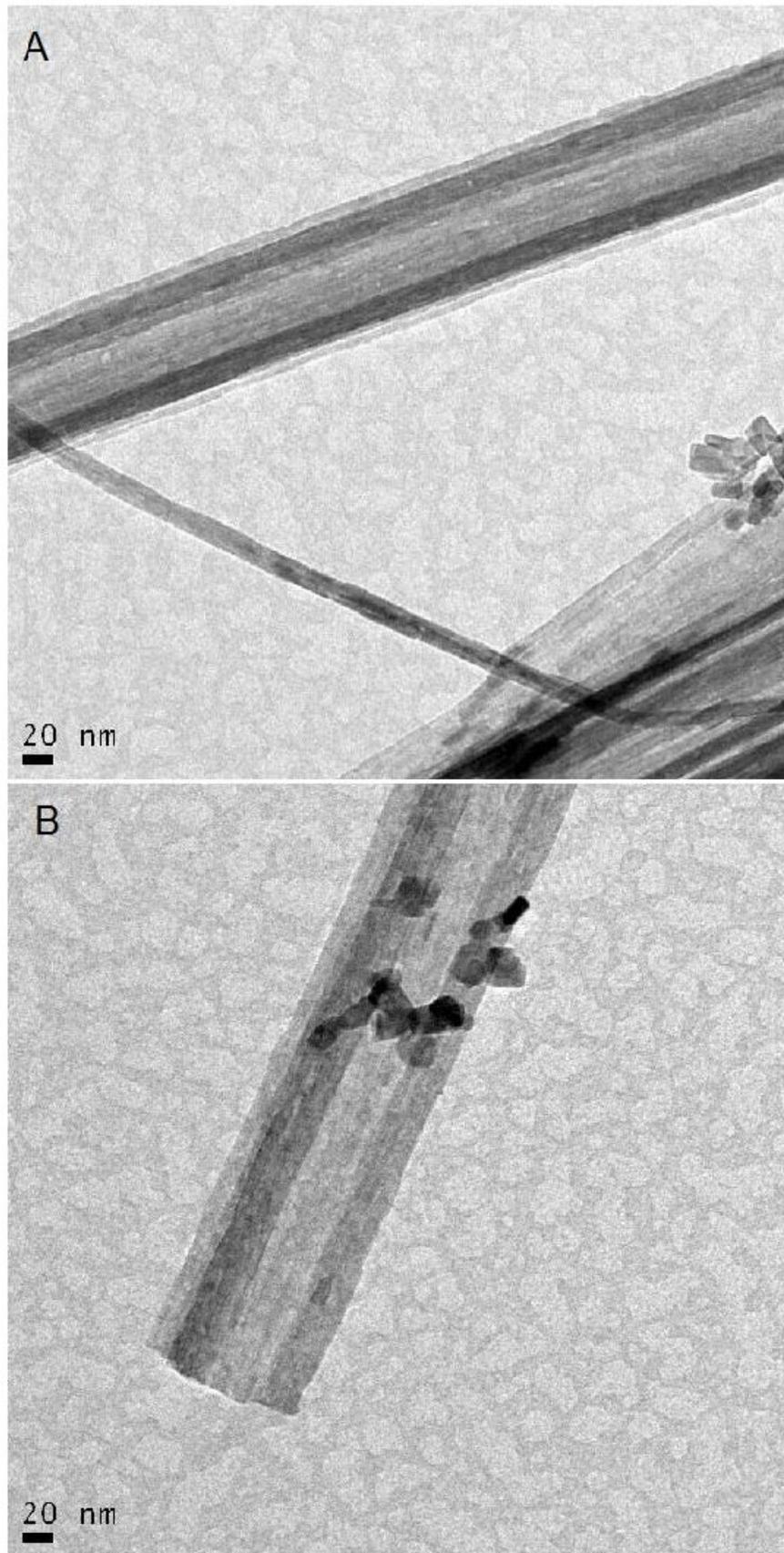
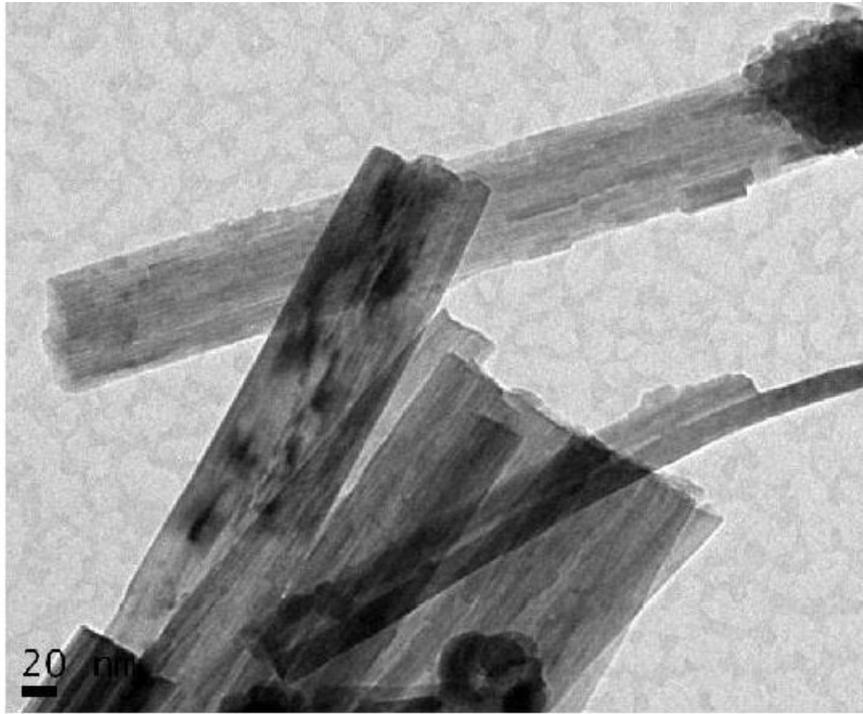


Figura 6.1. Imagens por MET da amostra HC110-20.

A



B

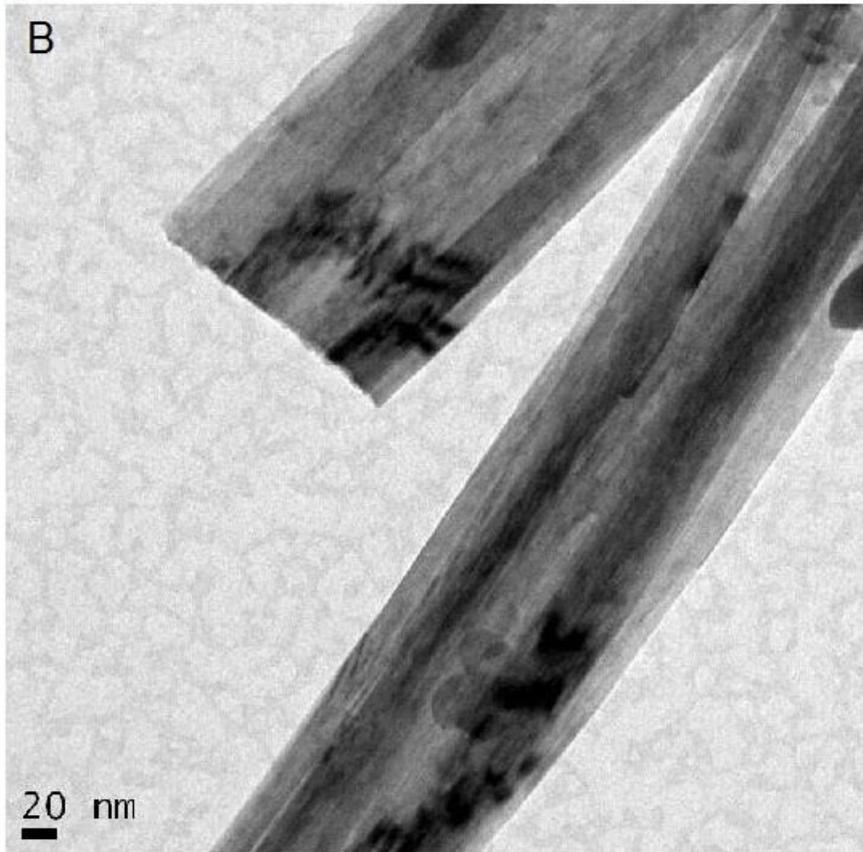


Figura 6.2.1imagens por MET da amostra HC 130-48.

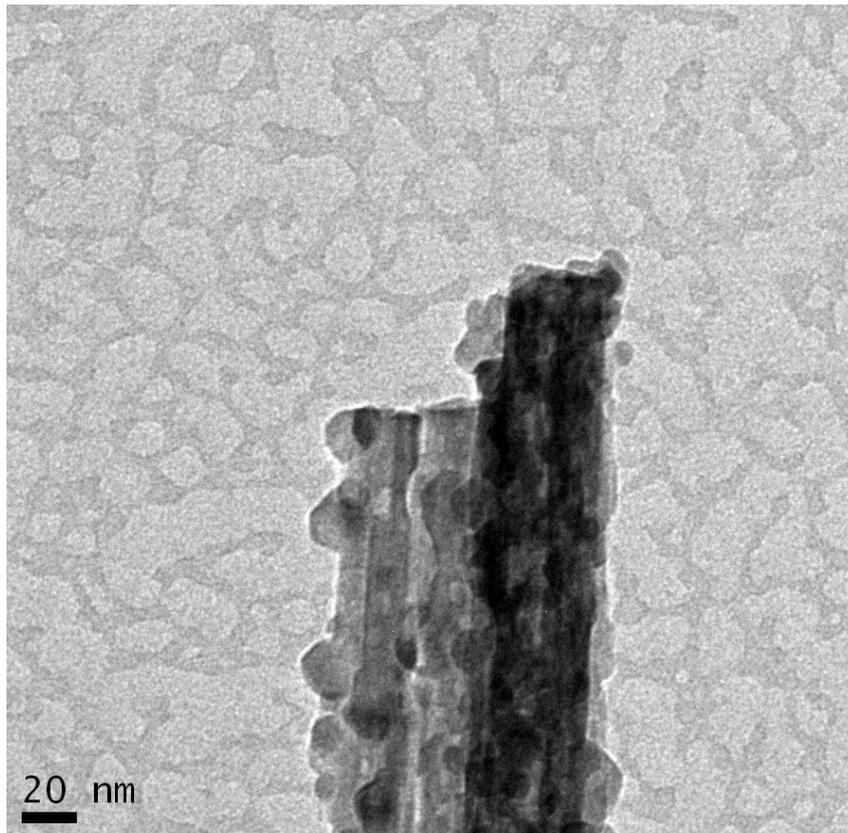


Figura 6.3. Imagem por MET da amostra HC130-48 mostrando nanopartículas na superfícies dos nanotubos.

A Figura 6.4 apresenta imagens por MEV de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional (HC110-20 e HC130-48). É possível observar a formação aglomerada de fibras alongadas, com perfis semelhantes entre as duas amostras. Não é possível constatar um aumento do diâmetro em um tempo maior de reação (48 h), de acordo com as análises morfológicas. A diferenciação das estruturas tubulares e não-tubulares das amostras foi observável apenas através de MET.

A Figura 6.5 mostra imagens por MET das amostras obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas sintetizadas na temperatura de 110°C. Assim como o método hidrotérmico convencional, ocorreu a formação de nanotubos na temperatura de síntese de 110°C para o método assistido por micro-ondas. Pelas imagens, observa-se a presença dos nanotubos, juntamente com algumas nanopartículas que não reagiram após 1,5 horas de reação (Figura 6.5a). Já a amostra sintetizada com 3 horas de reação (Figura 6.5b) aparenta apresentar possíveis nanofolhas em sua composição.

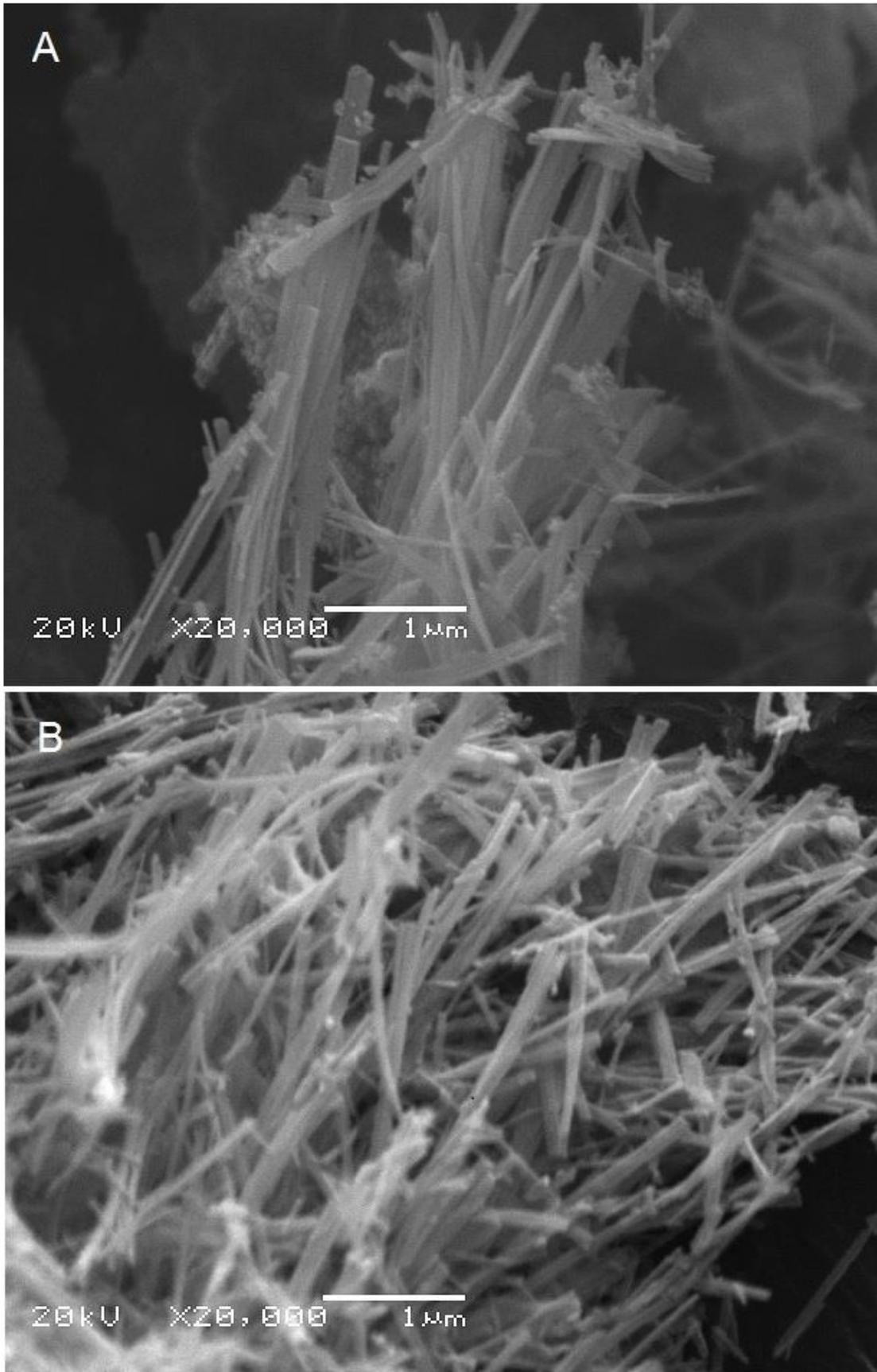


Figura 6.4. Imagens por MEV das amostras (a) HC110-20 e (b) HC130-48.

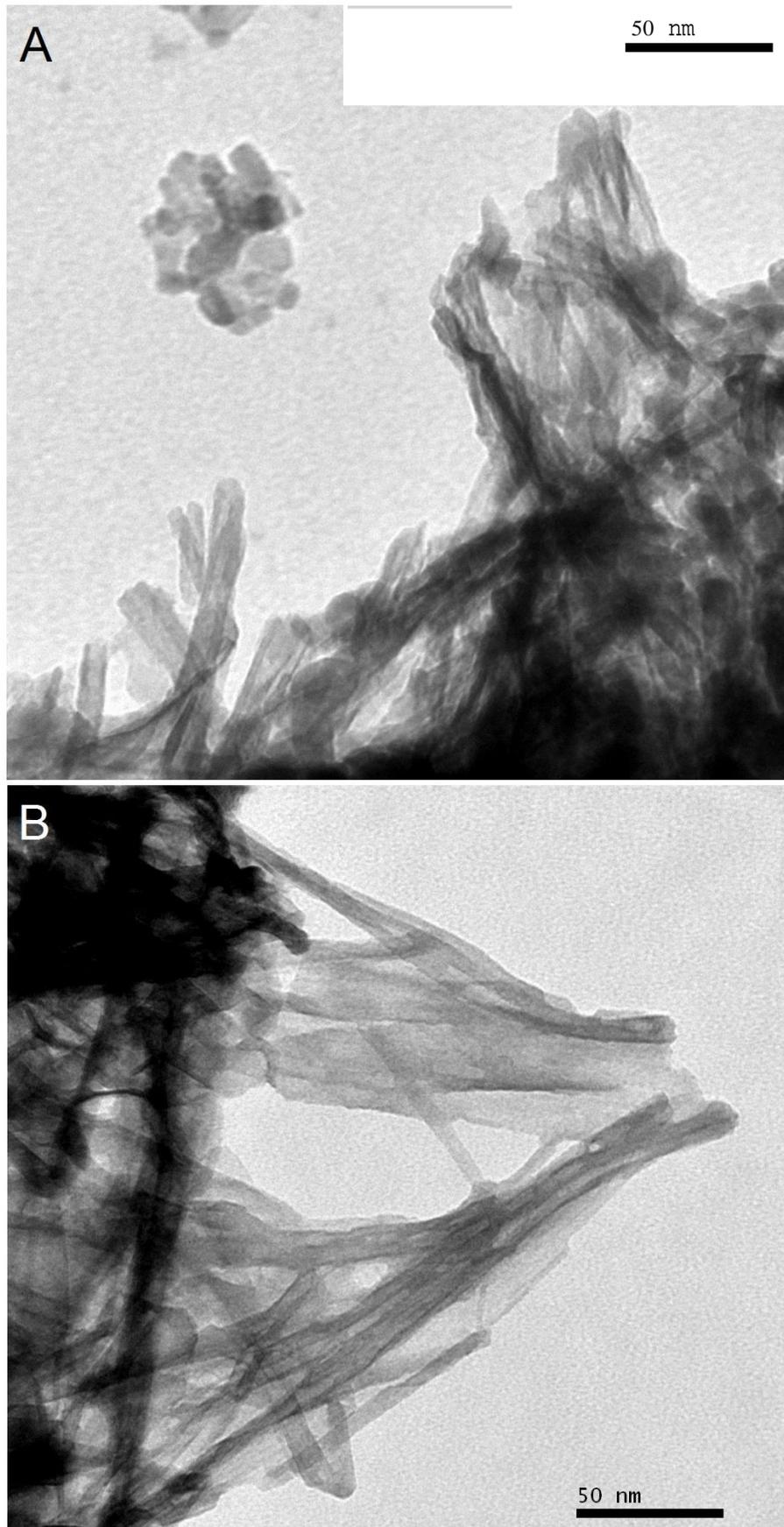


Figura 6.5. Imagens por MET das amostras (a) HM0110-1,5 e (b) HM0110-3.

As amostras sintetizadas a 130°C também foram analisadas por MET e suas imagens são mostradas pela Figura 6.6.

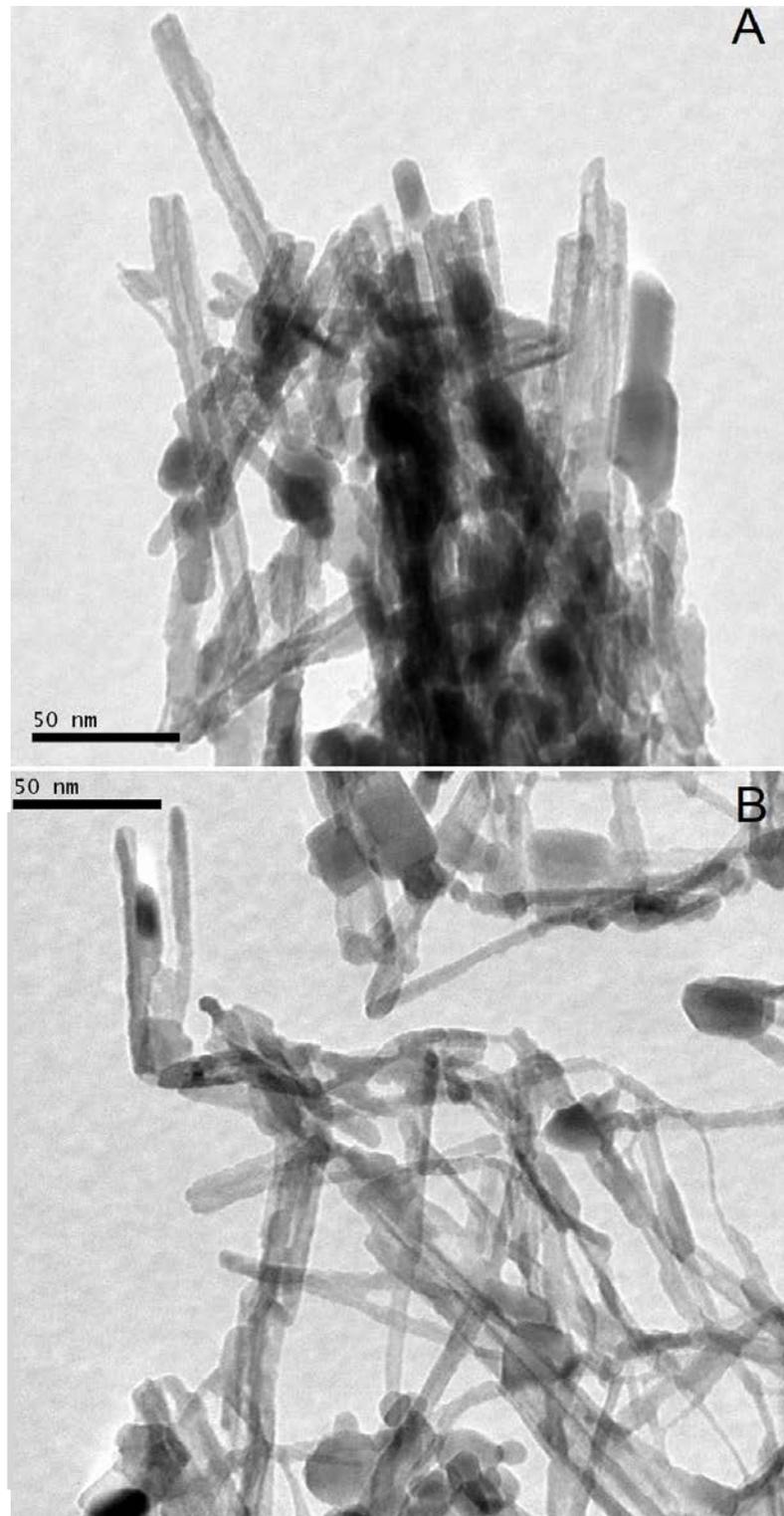


Figura 6.6. Imagens por MET das amostras (a) HM0130-1,5 e (b) HM0130-3.

Ambas as amostras mostraram estruturas tubulares homogêneas. No entanto, a amostra sintetizada por 3 horas de reação (Figura 6.6b) apresentou estruturas com diâmetros menores, similares a nanofitas.

A Figura 6.7 mostra as imagens obtidas de amostras sintetizadas a 150°C.

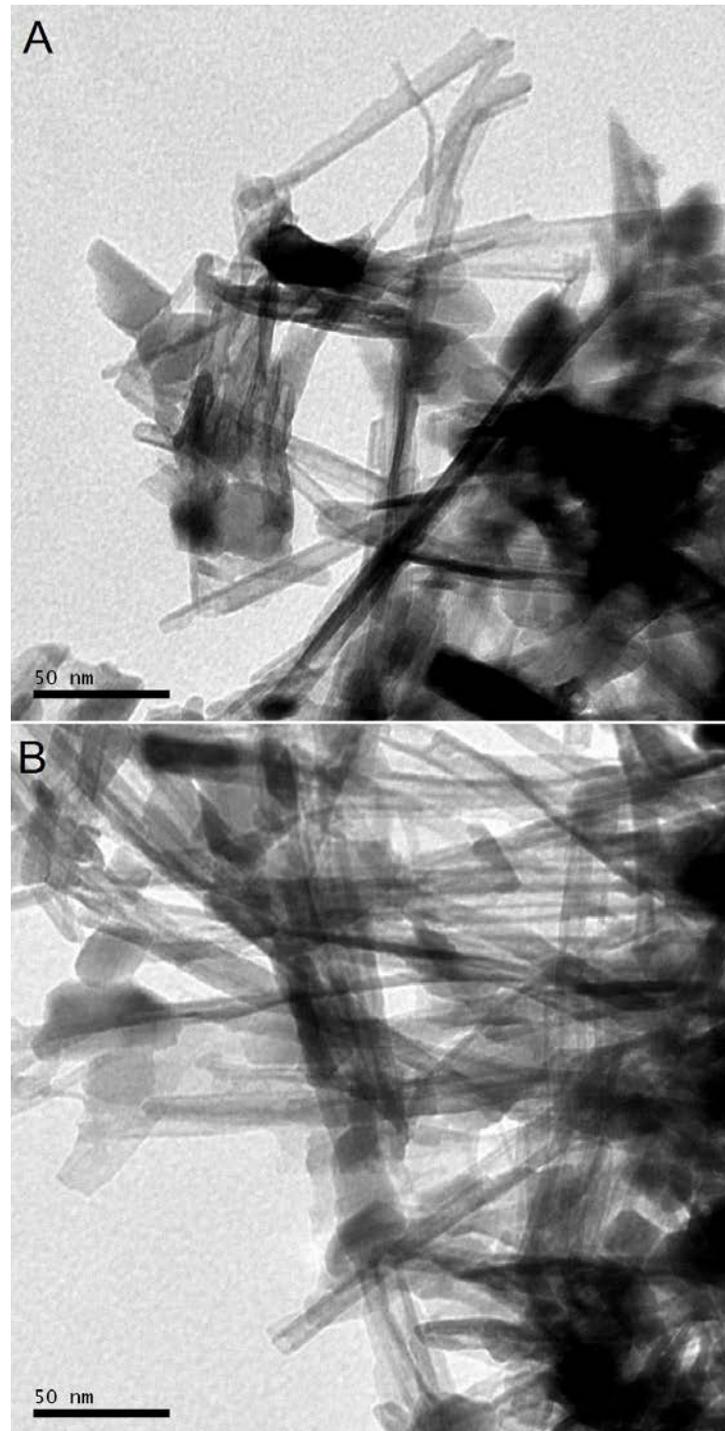


Figura 6.7. Imagens por MET das amostras (a) HMO150-1,5 e (b) HMO150-3.

A 150°C, as amostras apresentaram uma composição predominante de nanotubos, similares aos apresentados pelas amostras sintetizadas a 110°C e 130°C.

Os resultados da síntese pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas HMO apresentaram nanotubos de TiO₂ mais homogêneos, com estruturas tubulares similares em todas as amostras, mesmo variando o tempo e a temperatura de síntese. Esta homogeneidade no diâmetro dos nanotubos de TiO₂ apresentada pelo HMO pode ser atribuída pelo tipo de aquecimento a que foram submetidos. O aquecimento pela energia de micro-ondas é transmitido direto na solução, proporcionando uma nucleação homogênea e um crescimento de nanotubos uniformes. Em contrapartida, no método hidrotérmico convencional há um gradiente térmico, o que pode ter ocasionado a formação de nanotubos com diferentes diâmetros.

Diferentemente do método convencional, as temperaturas maiores não afetaram as estruturas tubulares, onde, inclusive, os nanotubos foram predominantes em amostras sintetizadas a 150°C. Os nanotubos de TiO₂ obtidos apresentaram diâmetros em torno de 10 a 12 nm, menores em comparação com os obtidos pelo método convencional (20 a 80 nm).

Esta diferença de diâmetro dos nanotubos pode estar relacionada ao crescimento das nanofolhas proveniente da dissolução das partículas precursoras do TiO₂. De acordo com Alves⁸⁴, a taxa de dissolução destas partículas corresponde à quantidade de espécies de titânia por unidade de tempo no meio reacional. Esta taxa influencia diretamente a velocidade de crescimento da nanoestrutura, que pode ocorrer preferencialmente por empilhamento multi-lamelar e por ligações laterais destas espécies, formando as nanofolhas. Depois, ocorre o processo termodinamicamente favorável, que é o encurvamento e o enrolamento das nanofolhas. Assim, a morfologia final dos nanotubos de TiO₂ depende de um balanço entre (i) a velocidade de dissolução e posterior recristalização e (ii) a velocidade de encurvamento das nanofolhas. Se a taxa de dissolução/recristalização é alta, a formação de uma nanoestrutura com maior número de lamelas é obtida rapidamente, tornando-as mais rígidas e conseqüentemente diminuindo a velocidade de encurvamento, gerando o nanotubo com maior diâmetro e paredes com múltiplas

lamelas (espessa). No caso contrário, o crescimento das nanofolhas ocorre de forma gradual com processo de curvatura, levando à formação de nanotubos de menor diâmetro e com poucas lamelas.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS NANOTUBOS DE TiO₂

6.2.1 Fases Cristalinas Presentes

A Figura 6.8 apresenta os espectros da difração de raios X para as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional a 110°C e 20 h de reação, com diferentes pHs.

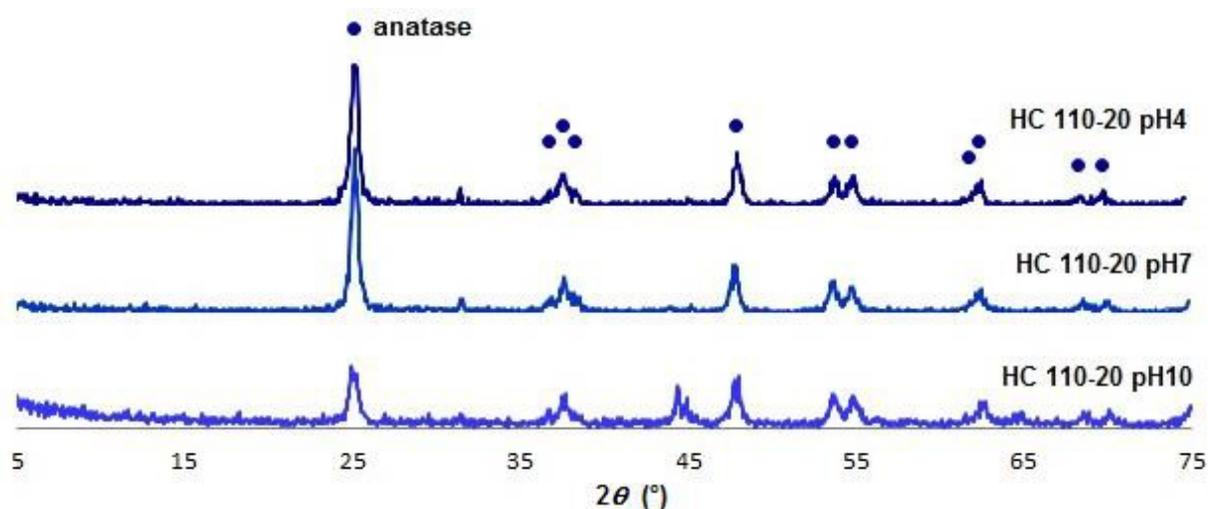


Figura 6.8. Espectros da difração de raios X dos nanotubos de TiO₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional com diferentes pHs.

De acordo com os difratogramas, pode-se verificar a presença da fase anatase nas amostras. No entanto, observa-se uma redução na intensidade dos picos para a amostra com pH 10. A presença de íons Na⁺ pode ter afetado a cristalinidade da amostra, permanecendo uma estrutura mais amorfa mesmo após o tratamento térmico. Tsai e Teng⁵² estudaram as propriedades dos nanotubos de TiO₂ com diferentes pós-tratamentos. Os autores constataram que o sódio presente nos nanotubos preserva a estrutura de titanatos mesmo após o tratamento térmico.

Os espectros da difração de raios X para as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional a diferentes temperaturas e tempos de reação,

com pH 4, foram comparados com o TiO₂ P25. Os resultados são apresentados na Figura 6.9.

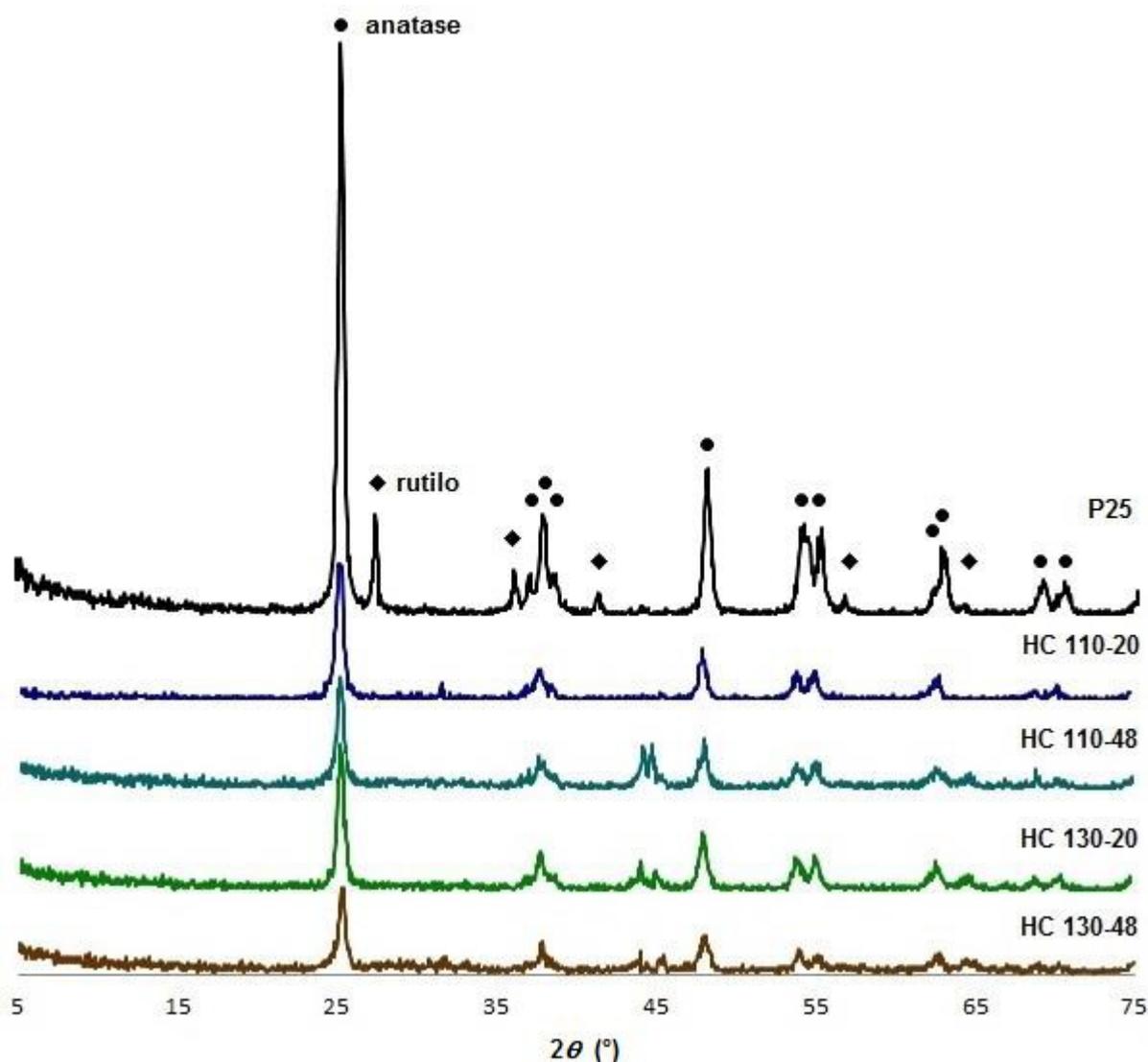


Figura 6.9. Espectros da difração de raios X do P25 e dos nanotubos de TiO₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional.

A partir dos dados cristalográficos e observando os espectros, pode-se concluir que os nanotubos têm estrutura cristalina da fase anatase, sem maiores evidências da fase rutilo. Já para o P25, nota-se a presença das fases anatase e rutilo, confirmando os dados do fabricante. Estes resultados indicam que ambas as fases do precursor são convertidas para uma estrutura amorfa durante o tratamento hidrotérmico, formando apenas a fase cristalina anatase após o tratamento térmico da amostra.

As propriedades fotocatalíticas das nanopartículas de TiO_2 são fortemente dependentes da natureza da fase cristalina. A fase anatase exibe, em geral, uma atividade fotocatalítica mais alta que a fase rutilo, e, por isso, é a fase desejável na obtenção dos nanotubos.

Os principais picos característicos da fase anatase presentes nos espectros em um ângulo de 2θ são 25° , 38° , 48° , 55° e 63° . Os principais picos característicos da fase rutilo são 27° , 36° e 39° , presentes apenas no P25.

A Figura 6.10 apresenta os resultados da difração de raios X para os nanotubos de TiO_2 sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

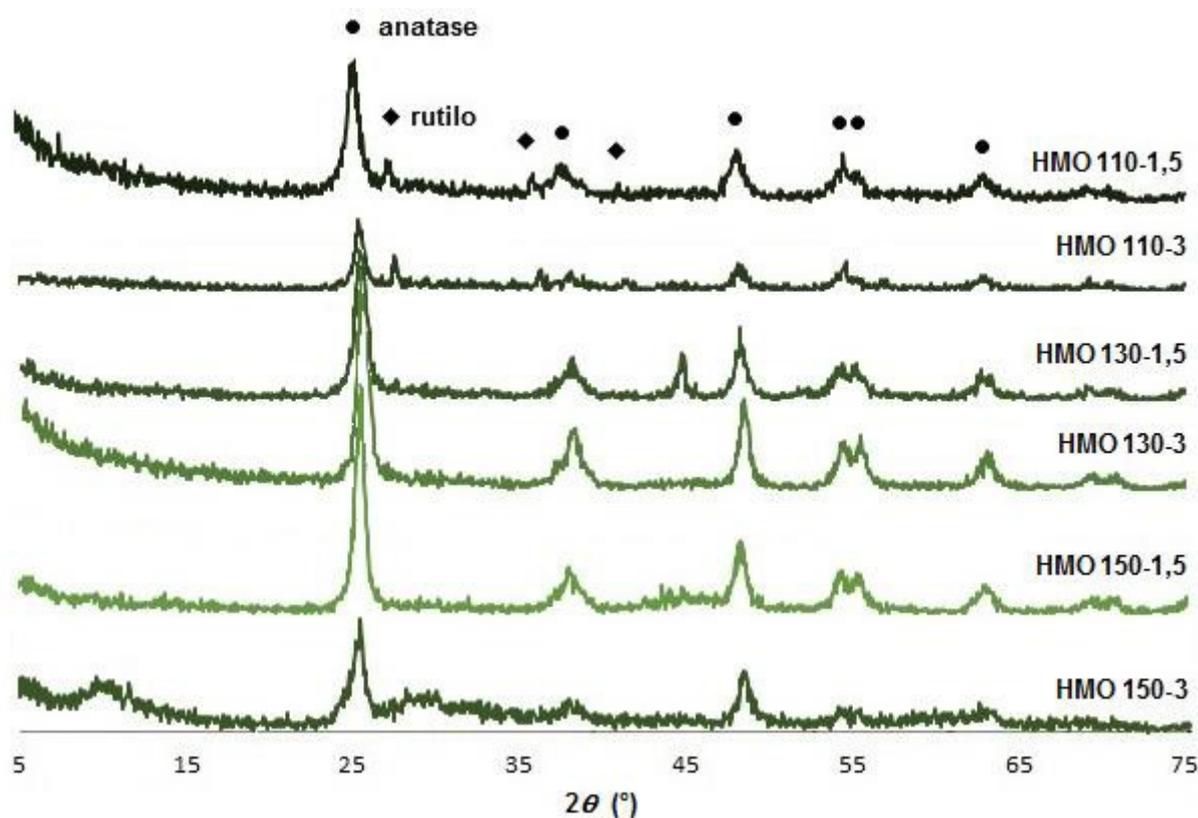


Figura 6.10. Espectros da difração de raios X dos nanotubos de TiO_2 sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Analisando os espectros, observa-se a formação predominante da fase anatase para as amostras deste método. No entanto, para as amostras sintetizadas a 110°C com irradiação por micro-ondas, observa-se evidências da fase rutilo. Uma

justificativa para este resultado seria a amorfização incompleta das amostras nessa temperatura mais baixa durante a síntese, permanecendo as fases cristalinas do precursor.

Uma amostra não tratada termicamente foi analisada por difração de raio X para investigar a mudança da estrutura dos nanotubos de TiO_2 . Os resultados são mostrados pela Figura 6.11.

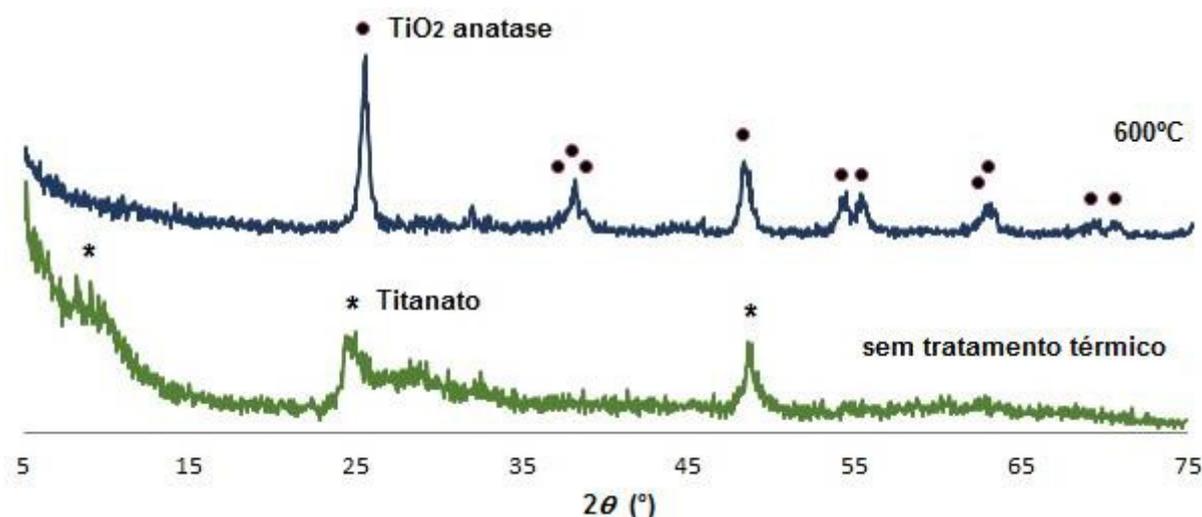


Figura 6.11. Espectros da difração de raios X da amostra HMO 150-3 antes e depois do tratamento térmico.

Alguns trabalhos^{85,86} atribuem a presença do pico a 10° ao espaçamento interlamelar das estruturas compostas por titanatos. Seo e colaboradores⁸⁷ sugeriram que durante o processo hidrotérmico ocorre uma gradativa redução dos picos das fases rutilo e anatase do precursor em novos picos de pouca cristalinidade, correspondentes ao titanato, o que indicaria a formação das nanopartículas em folhas de titanato. O mesmo foi relatado pelo trabalho de Jiang e colaboradores⁸⁸ que propuseram que a fase cristalina das paredes dos nanotubos se reorganiza da estrutura de titanato para a fase cristalina anatase durante tratamento térmico. Ao contrário da fase anatase, a estrutura titanato não possui considerável eficiência fotocatalítica⁸⁹. Desta forma, é importante o tratamento térmico da amostra para a obtenção da fase cristalina anatase.

Analisando os espectros, observa-se a presença dos picos 10° , 24° e 48° , característicos da fase titanato, na amostra não tratada termicamente, comprovando

a formação de nanotubos de TiO_2 . Após o tratamento térmico, a estrutura deixa de ser amorfa e se torna cristalina, desaparecendo o pico em 10° , deslocando os demais picos e surgindo outros característicos da fase anatase.

6.2.2 Área Superficial e Volume de Poros

A Tabela 6.1 compara a área superficial e o volume de poros dos nanotubos de TiO_2 produzidos pelo método convencional, sintetizados a 110°C e 20 h de reação, com pós-tratamentos s pH 4, 7 e 10.

Tabela 6.1. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO_2 sintetizados pelo método hidrotérmico convencional em função do pH.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HC 110-20 pH 4	64,27	0,55
HC 110-20 pH 7	53,22	0,43
HC 110-20 pH 10	49,97	0,35

De acordo com os resultados, a amostra com o pH mais ácido (pH 4) apresentou o maior valor de área superficial e de volume de poros, ocorrendo uma gradativa redução dos valores conforme aumenta o pH. A diferença do volume de poros apresentada pelas amostras pode estar relacionada com o conteúdo de íons Na^+ presentes. A presença de íons Na^+ não é desejável, pois diminui significativamente a atividade fotocatalítica do TiO_2 ^{90,91}. O tratamento por lavagem ácida contribui para o aumento da área superficial e do volume de poros pela diminuição da presença de Na^+ . Nesta etapa, ocorre a troca de íons Na^+ por íons H^+ , proporcionando alterações na estrutura dos nanotubos.

A presença dos íons Na^+ e H^+ pode ser explicada pela estrutura dos nanotubos. As paredes dos nanotubos são constituídas por espécies químicas do tipo titanato ($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$). Tal característica levaria à necessidade de cátions na região interparedes para compensar as cargas negativas. Chen e colaboradores⁹²

sugeriram que os nanotubos de TiO_2 são formados por paredes de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ e as regiões interparedes ocupadas por H^+ , possuindo composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Tal composição também foi relatada por outros autores^{42,43}.

Em seu trabalho, Ferreira⁹³ sugere a reação de TiO_2 e NaOH , formando uma estrutura de titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), onde a região interparedes seria ocupada por íons Na^+ . Tal diferença promoveria uma pequena alteração na distância interplanar (Figura 6.12). Isto explicaria a troca dos íons Na^+ por H^+ após a lavagem ácida. Por fim, é proposta uma composição de $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, onde o valor de x dependeria das condições de lavagens a que os nanotubos seriam submetidos.

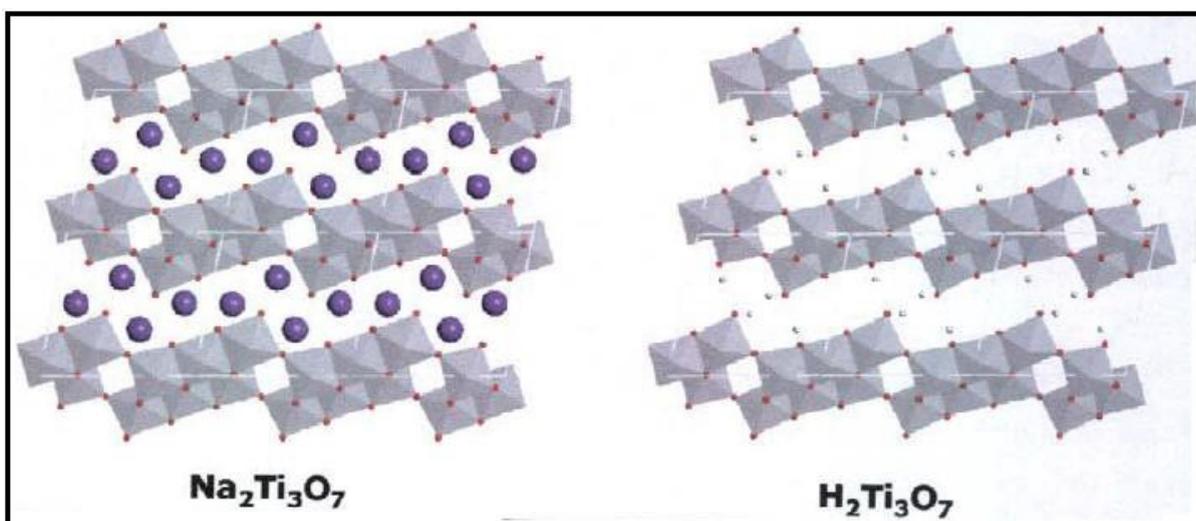


Figura 6.12. Representação esquemática da estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Lilás: Na^+ ; cinza claro: H^+ ; vermelho: oxigênio⁹³.

A partir dos resultados obtidos, para as demais amostras, foi escolhido o pH 4 como um parâmetro fixo no pós-tratamento dos nanotubos.

A Tabela 6.2 apresenta a área superficial e o volume de poros das demais amostras dos nanotubos de TiO_2 produzidos pelo método convencional.

Tabela 6.2. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO₂ sintetizados pelo método hidrotérmico convencional e do P25.

Amostra	Área superficial (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)
P25	58,34	0,19
HC 110-20	64,27	0,55
HC 110-48	41,39	0,39
HC 130-20	48,85	0,42
HC 130-48	36,32	0,11

As amostras sintetizadas em períodos e temperaturas maiores mostraram valores menores em sua área superficial e em seu volume de poros. O decréscimo foi mais acentuado para a amostra sintetizada a 130°C por 48 h. De certa forma, estes resultados são contrários aos obtidos por outros autores^{42,43,52}, que relataram uma alta área superficial para nanotubos produzidos a 130°C. O aumento da temperatura e do tempo de reação pode ter provocado a reação dos nanotubos para uma estrutura mais rígida, como nanobastões ou nanofitas (partículas não-tubulares), provocando a redução da área superficial e dos poros.

Durante os experimentos, observou-se uma alta pressão criada quando foram utilizadas temperaturas superiores a 130°C, o que ultrapassou a resistência do reator de teflon utilizado. Desta forma, o rendimento dos nanotubos apresentou uma limitação em função da temperatura de reação quando se utilizou a autoclave, não permitindo reações com temperaturas maiores que 130°C.

A Tabela 6.3 apresenta a área superficial e o volume de poros dos nanotubos de TiO₂ produzidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Os nanotubos produzidos pela técnica de irradiação por micro-ondas apresentaram maiores valores em área superficial, em comparação aos valores apresentados pelo método convencional. Em contrapartida, a amostra HMO 110-3 foi a única que apresentou uma área superficial pequena. As maiores áreas superficiais foram obtidas na maior temperatura (150°C) para os dois tempos de reação investigados (1,5 h e 3 h).

Tabela 6.3. Área superficial e volume de poros dos nanotubos de TiO₂ sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Amostra	Área superficial (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)
HMO 110-1,5	107,05	0,56
HMO 130-1,5	74,15	0,41
HMO 150-1,5	111,39	0,58
HMO 110-3	23,34	0,14
HMO 130-3	79,78	0,45
HMO 150-3	106,51	0,52

6.3 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOTUBOS DE TiO₂

Para os testes fotocatalíticos dos nanotubos utilizando o corante azul de metileno, observou-se que, no tempo de 0 minutos, houve a descoloração da solução. Isto pode ser atribuído ao fenômeno de adsorção. Por este motivo, para os testes fotocatalíticos, as amostras foram mantidas no escuro durante 20 minutos antes do início da fotocatalise.

A mudança na concentração do corante sobre a adsorção inicial e subsequente fotodegradação é apresentada pela Figura 6.13. Para os ensaios, foi utilizada uma solução de 20 ppm de azul de metileno.

Observa-se que os nanotubos possuem uma excelente capacidade de adsorção, além de também possuir atividade fotocatalítica. No tempo 0 minutos, a maioria dos nanotubos adsorveram mais de 90% do corante, e após 60 minutos de fotocatalise, a remoção final do corante foi de 99%. A amostra HC 130-48 reduziu no total 76% do corante na solução. Esta amostra, como foi mostrado em análises anteriores, possui uma estrutura predominantemente não-tubular. Desta forma, suas propriedades estruturais podem ter contribuído para o seu pior desempenho fotocatalítico. O P25, utilizado nos testes para comparação, adsorveu 5% do corante

e, após 60 minutos, apresentou um ótimo desempenho fotocatalítico, removendo no total 96% do corante.

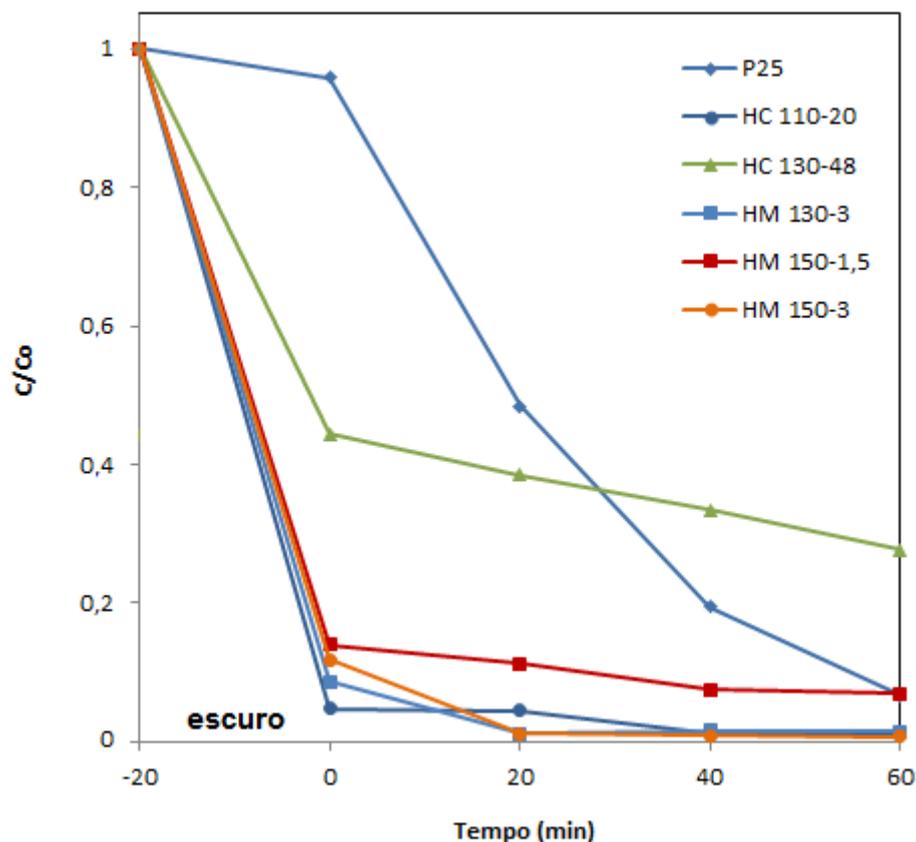


Figura 6.13. Resultados da fotocatalise com as amostras de P25 e dos nanotubos para a remoção do corante azul de metileno.

Foram realizados outros testes fotocatalíticos para o corante alaranjado de metila. Para estes testes, foi efetuado o mesmo procedimento, mantendo a solução no escuro por 20 minutos antes do início da fotocatalise. Os resultados são mostrados pela Figura 6.14.

Nota-se a diferença de comportamento, não ocorrendo de forma significativa a adsorção do corante alaranjado de metila antes da fotocatalise. Todos os nanotubos de TiO_2 , independentemente do método e das condições de síntese, apresentaram atividade fotocatalítica. Assim como com o corante azul de metileno, as nanofitas apresentaram o menor desempenho, degradando, em 60 min, 16% do corante. O P25 apresentou uma degradação um pouco mais rápida do alaranjado de metila, descolorindo 60% da solução em 60 minutos. Os nanotubos que

apresentaram melhor desempenho foram os das amostras sintetizadas a 150°C pelo método por irradiação de micro-ondas, degradando 50% do corante.

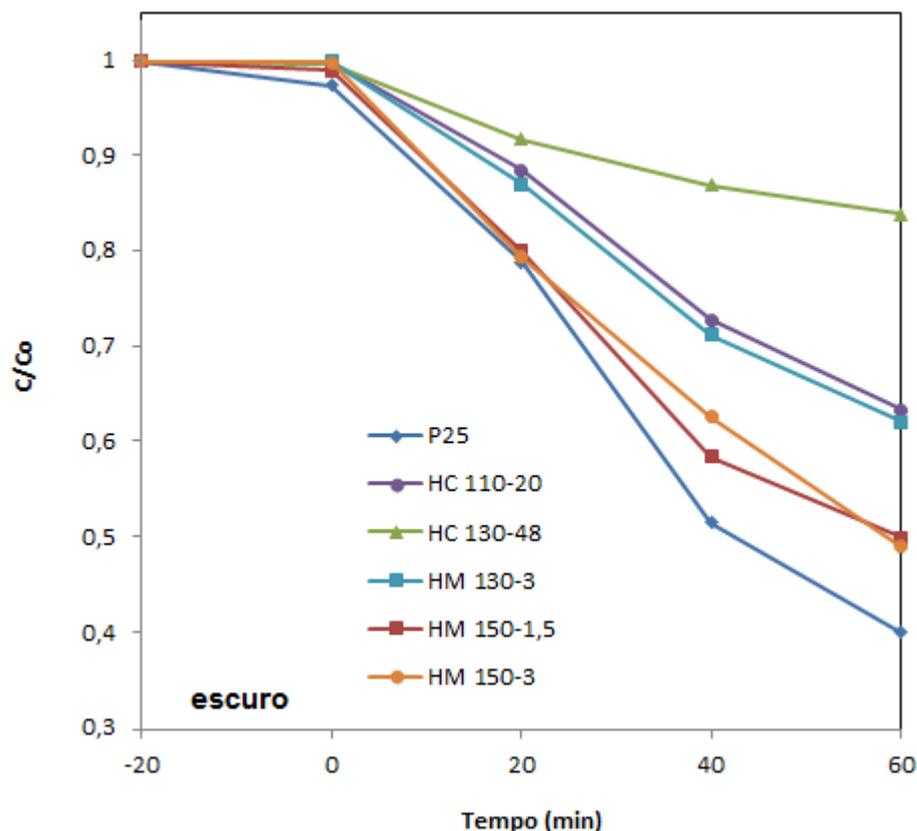


Figura 6.14. Resultados da fotocatalise com as amostras de P25 e dos nanotubos na degradação do corante alaranjado de metila.

Os resultados obtidos pela atividade fotocatalítica podem estar diretamente relacionados com a temperatura de síntese e a área superficial das amostras. As amostras sintetizadas em maiores temperaturas (150°C) apresentaram uma área superficial maior e, conseqüentemente, degradaram mais efetivamente o corante.

As sínteses na temperatura de 150°C só foram possíveis por micro-ondas, sendo resultado destas as amostras que apresentaram os melhores desempenhos nos ensaios fotocatalíticos. Desta forma, pode-se relacionar uma maior área superficial dos nanotubos de TiO_2 com um melhor desempenho fotocatalítico. Além da redução considerável no tempo de síntese, o método por irradiação de micro-ondas apresentou vantagens como formação de nanotubos de TiO_2 uniformes,

maiores temperaturas de síntese e obtenção de nanotubos com altas áreas superficiais.

O que pode ter contribuído para resultados tão distintos entre um corante e outro é a diferença em sua estrutura molecular. Sabe-se que o alaranjado de metila possui uma estrutura do tipo aniônica, diferentemente do azul de metileno, que é catiônica. A interação das moléculas dos corantes não é a mesma na superfície dos nanotubos. O que diferencia provavelmente os nanotubos do P25 é o maior número de grupos hidroxila (OH^-) em sua superfície. Por isso, os nanotubos apresentaram uma grande capacidade de adsorção.

Os grupos hidroxila presentes na superfície do TiO_2 são reconhecidos por desempenhar um importante papel no desempenho fotocatalítico^{16,42,43}. No entanto, são limitadas as explicações em trabalhos sobre a formação do grande número dos grupos hidroxila na superfície dos nanotubos de TiO_2 .

Através de investigações dos espectros no infravermelho, Qian e colaboradores⁹⁴ sugeriram a adsorção de moléculas de água pela superfície dos nanotubos. Os defeitos na estrutura dos nanotubos decorrentes pelas vacâncias de oxigênio podem favorecer esta reação, gerando, a partir da dissociação da água, em um grupo hidroxila na superfície dos nanotubos e um próton. O trabalho de Rendón-Rivera e colaboradores⁹⁵ sugere que essa dissociação da água ocorre devido à forte deformação do octaedro TiO_6 na estrutura encurvada do nanotubo.

Devido à sua alta área superficial, a adsorção de um substrato se torna bastante favorável na superfície dos nanotubos. O trabalho de Natarajan e colaboradores⁹⁶, a partir de análises no infravermelho, não revelou nenhuma mudança estrutural na estrutura cristalina dos nanotubos. Isto confirma que a adsorção preferencial do corante azul de metileno ocorre apenas na superfície dos nanotubos. Este fenômeno de adsorção nos nanotubos também foi comprovado por Bavykin e colaboradores⁹⁷ e Xiong e colaboradores⁹⁸. Todos são unânimes em afirmar que a adsorção preferencial do corante azul de metileno nos nanotubos é devido à interação eletrostática entre cargas opostas e não um processo de troca iônica, conforme mostra o esquema da Figura 6.15.

Desta forma, a natureza fortemente catiônica do azul de metila (carga positiva grupo dietilamina – $\text{N}(\text{Et})_2$) e a carga fortemente negativa dos grupos hidroxila

presentes na superfície dos nanotubos de TiO₂ leva à adsorção pelo processo de interação eletrostática. Não houve mudança de pH durante a adsorção, indicando que não houve o mecanismo de troca iônica, que liberaria prótons na solução.

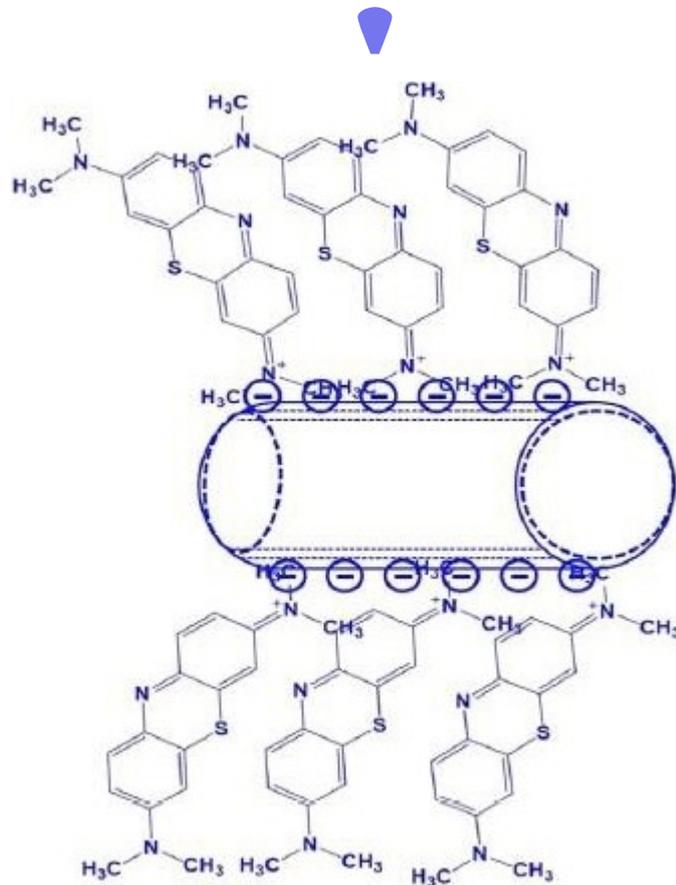
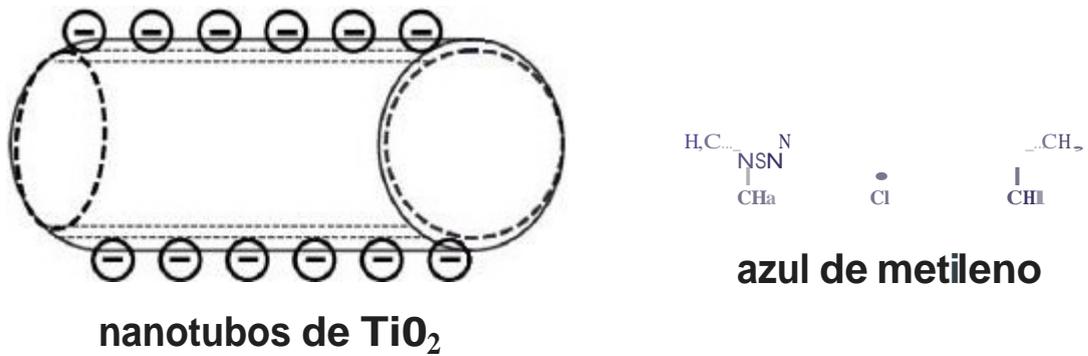


Figura 6.15. Esquema do mecanismo de adsorção do azul de metileno na superfície dos nanotubos de TiO₂. Adaptado de Natarajan e colaboradores:1⁶.

6.3.1 Energia de *Band Gap* dos Nanotubos de TiO₂

A Figura 6.16 apresenta espectros de reflectância difusa dos nanotubos de TiO₂. A partir do método de Kubelka-Munk (Equação 5.1), calculou-se a energia de *band gap* das amostras, apresentadas pela Tabela 6.4.

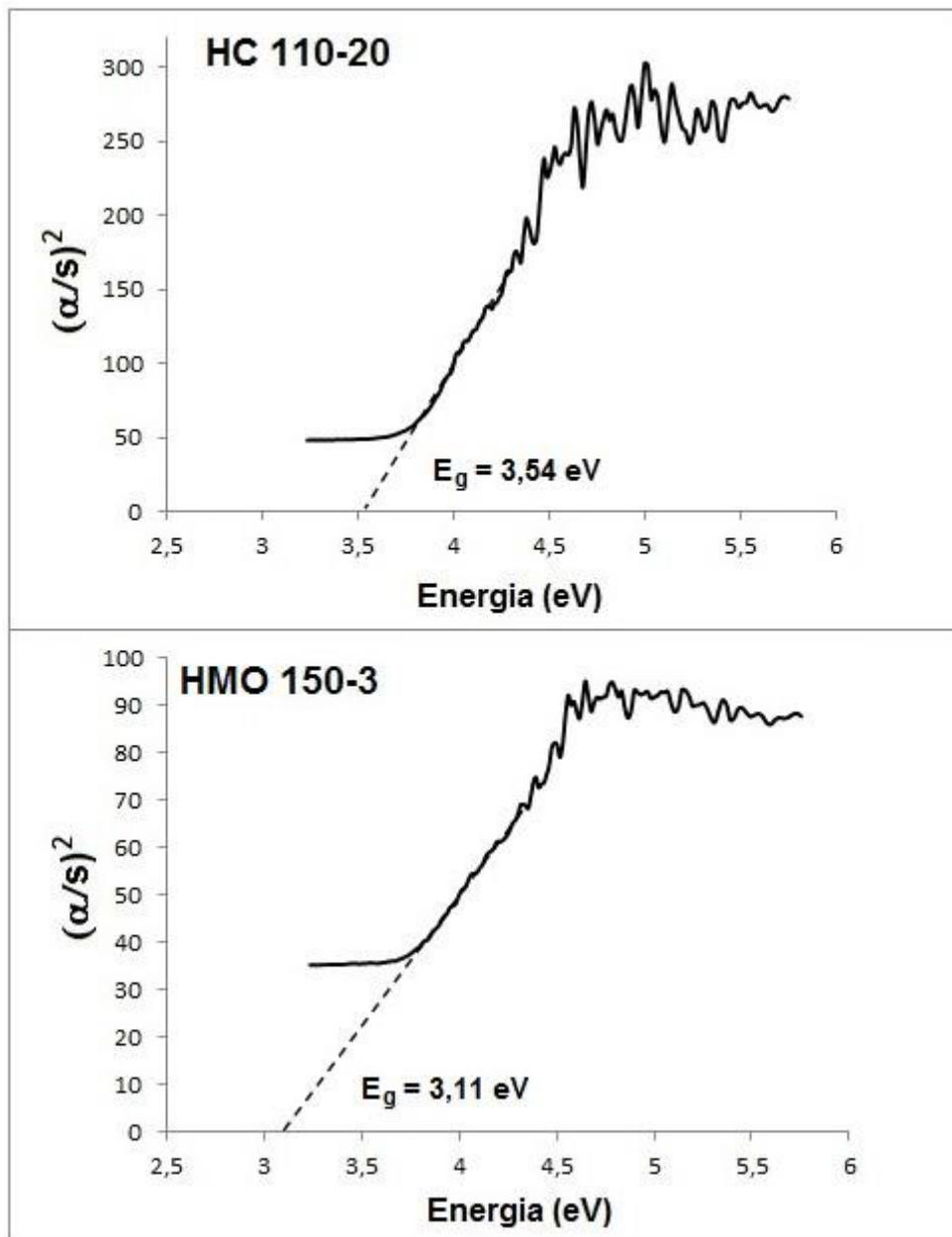


Figura 6.16. Espectros de reflexão difusa para estimação da energia de *band gap* das amostras de nanotubos de TiO₂.

Tabela 6.4. Energias de *band gap* dos nanotubos de TiO₂ e do P25 com os respectivos comprimentos de onda.

Amostra	λ (nm)	E_g (eV)
P25	378	3,28
HC 110-20	350	3,54
HC 110-48	402	3,08
HC 130-20	383	3,24
HMO 110-3	370	3,35
HMO 130-1,5	346	3,58
HMO 130-3	386	3,21
HMO 150-1,5	384	3,23
HMO 150-3	399	3,11

Os espectros mostram uma queda abrupta na reflectância, o que significa que houve uma absorção da radiação pela amostra. Esse fenômeno está associado à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um semiconductor. Isto é, é a energia necessária para o composto apresentar atividade fotocatalítica.

Os nanotubos de TiO₂ apresentaram uma energia de *band gap* na região de absorção de luz UV, não se diferenciando do TiO₂ P25 nesta propriedade. Desta forma, os nanotubos de TiO₂ apresentaram atividade fotocatalítica na região UV.

Algumas amostras, no entanto, apresentaram uma redução na energia. A amostra que apresentou o menor valor foi a HC 110-48 ($E_g = 3,08$ eV) com uma absorção no comprimento de onda de 402 nm. Isto significa que esta amostra alcançou a absorção no espectro da luz visível. É interessante observar que esta amostra apresentou os melhores resultados para a esterificação do ácido oleico entre os nanotubos de TiO₂.

Outra amostra que apresentou uma energia de *band gap* mais baixa ($E_g = 3,11$ eV) foi a HMO 150-3. Esta amostra se destacou pela melhor eficiência fotocatalítica para a degradação do corante alaranjado de metila.

De acordo com os resultados expostos, quanto menor a energia de *band gap*, maior potencial fotocatalítico teve o material, pois necessitou de menor energia para ativá-lo. Além da energia de *band gap*, também contribuíram para o desempenho na fotocatalise outros fatores, como as fases cristalinas presentes e a área superficial.

6.3.2 Mecanismo de Adsorção em Nanotubos de TiO₂

Para avaliar a capacidade de adsorção em nanotubos de TiO₂, durante os ensaios de fotocatalise, os dados de adsorção foram ajustados a uma equação isotérmica de Langmuir e Freundlich para descrever a natureza do equilíbrio de adsorção.

O modelo da isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam sobre a adsorção são de natureza semelhante às que envolvem uma reação química. Também se assume que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas. A expressão linear da isoterma de Langmuir⁹⁹ pode ser expressa pela Equação 6.1.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{Equação 6.1}$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida (mg/g), Q_0 é a quantidade máxima de adsorção (mg/g); b é a constante de adsorção (g/mg) e C_e é a concentração do azul de metileno no equilíbrio (mg/L). Os valores de Q_0 e b para adsorção de azul de metileno foram calculados a partir da intersecção e inclinação do gráfico linear C_e/Q_e versus C_e .

O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. A forma linear da equação de Freundlich¹⁰⁰ é dada pela Equação 6.2:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n \log C_e} \quad \text{Equação 6.2}$$

onde K_f (mg/g) é a capacidade de adsorção dos nanotubos e n sugere a favorabilidade do processo de adsorção. Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log Q_e$ versus $\log C_e$.

Os gráficos lineares obtidos são apresentados pela Figura 6.17 e os valores calculados são mostrados pela Tabela 6.5.

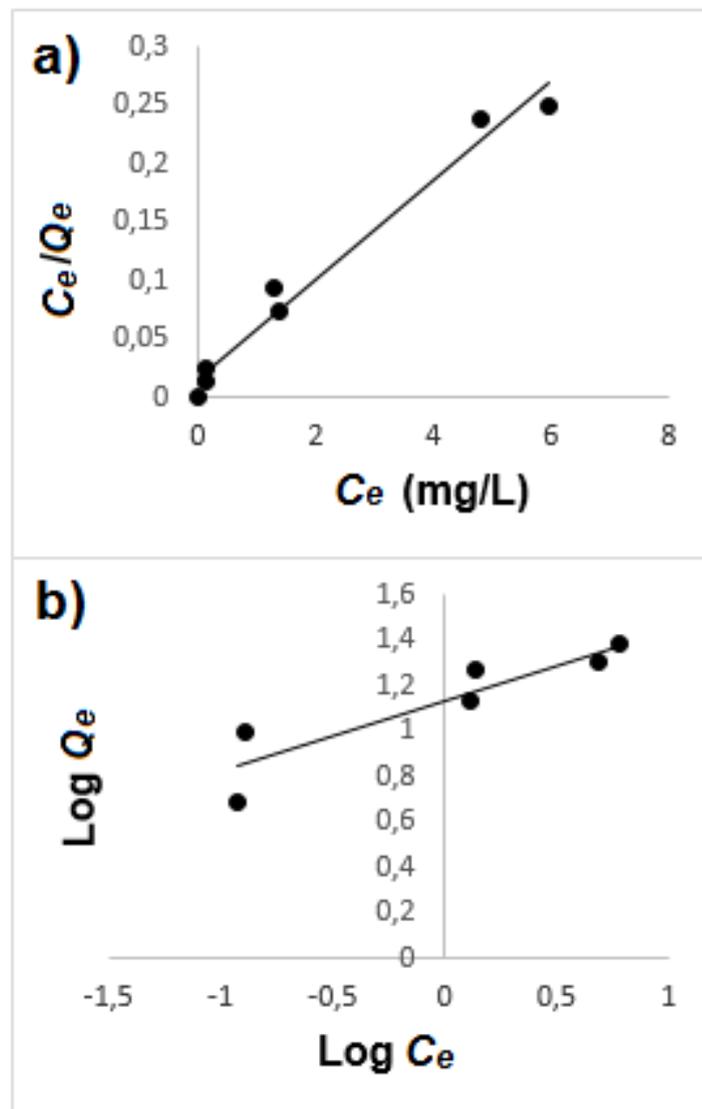


Figura 6.17. Gráficos lineares obtidos pelas isothermas de a) Langmuir (C_e/Q_e versus C_e) e b) Freundlich ($\log Q_e$ versus $\log C_e$).

Tabela 6.5. Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção do azul de metileno nos nanotubos de TiO₂.

Modelo	Parâmetros	Valores
Langmuir	Q_0 (mg/g)	23,64
	b (L/mg)	2,60
	R^2	0,9747
Freundlich	K_f (mg/g)	13,63
	n	3,18
	R^2	0,8302

Os resultados das isotermas de adsorção do azul de metileno sobre os nanotubos são apresentados pela Figura 6.18.

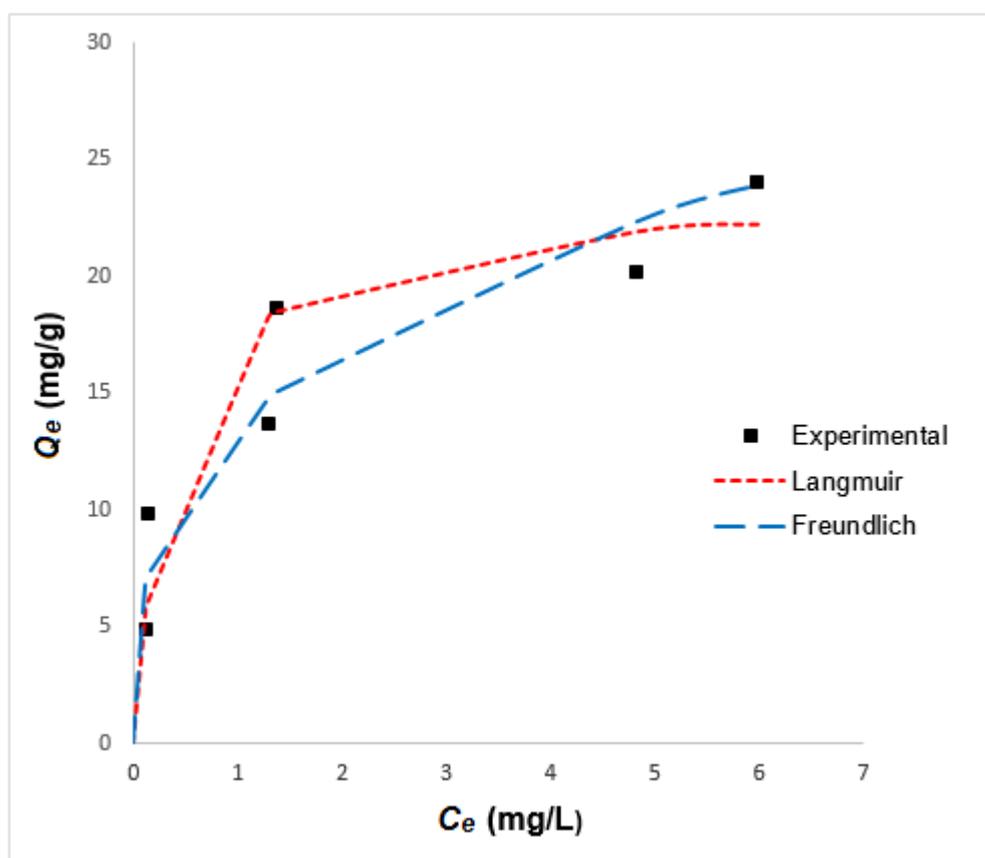


Figura 6.18. Isotermas de equilíbrio, com os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos nanotubos de TiO₂.

O resultado revelou que os dados experimentais foram bem adequados por ambas as isotermas de Langmuir e de Freundlich. No entanto, o coeficiente de correlação R^2 para o modelo de isoterma de Langmuir foi aparentemente mais elevada do que a do modelo de Freundlich para adsorção de azul de metileno.

O fato de a isoterma de Langmuir ter se adequado um pouco melhor nos dados experimentais pode ser devido à estrutura nanotubular uniforme dos nanotubos de TiO_2 e a distribuição homogênea dos sítios ativos. Isto indica que uma adsorção por monocamada provavelmente ocorreu neste tipo de estrutura.

A característica essencial da isoterma de Langmuir também pode ser avaliada pela constante adimensional de equilíbrio R_L dada pela Equação 6.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Equação 6.3}$$

Os valores entre 0 e 1 de R_L em diferentes concentrações iniciais de azul de metileno sugerem que a adsorção sobre a superfície dos nanotubos é favorável. Além disso, os baixos valores de R_L ($<0,04$) implicam que a interação das moléculas de azul de metileno é relativamente forte⁹⁸. O valor obtido de R_L neste trabalho foi de 0,016, portanto, os nanotubos de TiO_2 são bons adsorventes para o azul de metileno.

6.4 FOTOCATÁLISE COM NANOTUBOS DE TiO_2 NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Uma investigação sobre o processo fotocatalítico heterogêneo para obter uma eficiente esterificação de ácidos graxos foi realizada neste trabalho, utilizando, inicialmente, nanopartículas de TiO_2 (P25). Os nanotubos de TiO_2 sintetizados foram posteriormente utilizados como fotocatalisadores da reação, de acordo com os resultados obtidos com o P25.

6.4.1 Testes de esterificação com o TiO₂ P25

Os resultados dos ensaios de esterificação do ácido oleico por fotocatalise de acordo com a razão molar metanol:ácido oleico pelo teor de catalisador P25 são apresentados pela Figura 6.19.

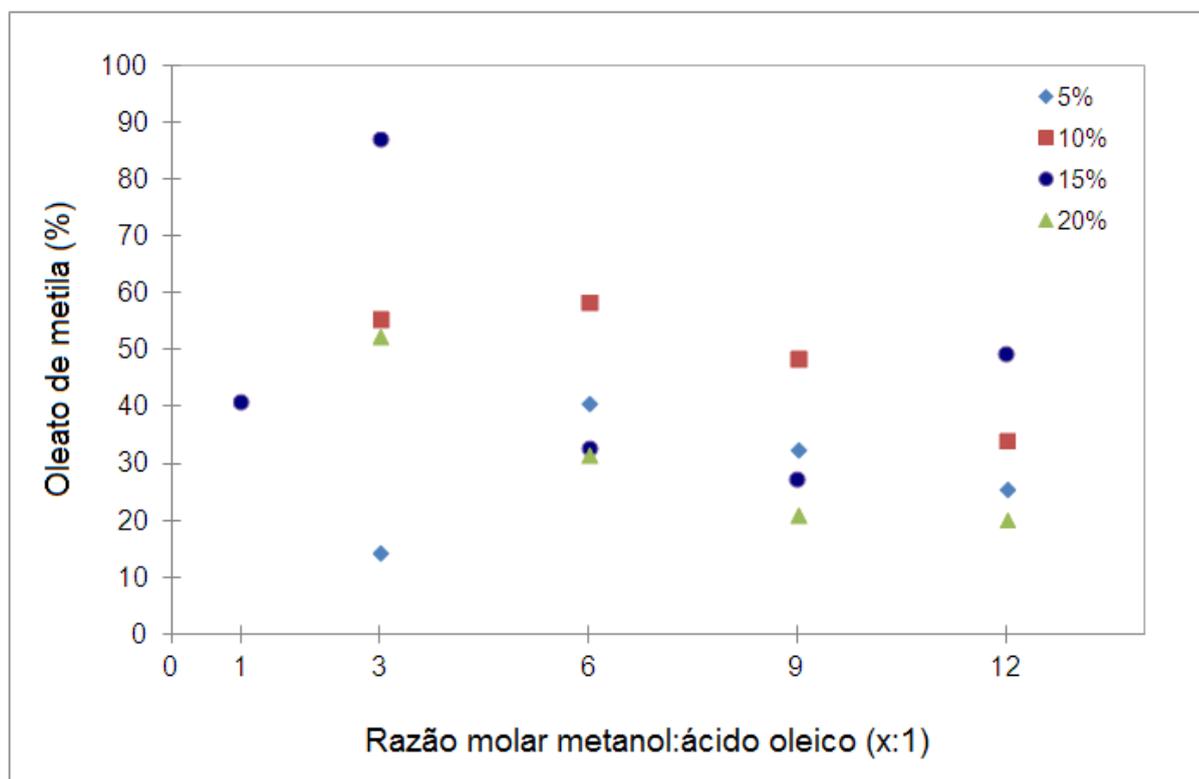


Figura 6.19. Variação do teor de oleato de metila após a reação por fotocatalise com TiO₂ P25, em função da concentração do metanol na reação.

De acordo com os resultados apresentados, o melhor rendimento em éster (oleato de metila) foi obtido, utilizando-se a razão molar de 3:1 (metanol:ácido oleico) e 15% de catalisador, com uma esterificação de 86,0%. Assim, não foi necessário utilizar um grande excesso estequiométrico de metanol para ocorrer a reação de esterificação. Estequiometricamente, a reação de metanol: ácido graxo é de 1:1.

Observou-se uma queda no teor de éster em todas as amostras onde foi utilizado 20% de catalisador. A concentração de catalisador pode ter elevado a saturação da solução, prejudicando essencialmente a absorção de luz UV pelo fotocatalisador e, conseqüentemente, impedindo sua reação com o ácido oleico e metanol. Como relatado nos trabalhos de Chen e Ray¹⁰¹, a velocidade de reação

aumenta com o aumento da concentração do catalisador até um valor ótimo, aproximando-se de um valor limite de alta concentração. Este valor limite resulta principalmente de dois fatores: agregação de partículas do catalisador em altas concentrações, causando um decréscimo no número de sítios ativos na superfície; e aumento da opacidade do meio reacional, levando a uma diminuição da passagem de radiação através da amostra. Isso reduziria a transmissão de luz para todas as partículas do catalisador.

De acordo com Gogate e Pandit¹⁰², com o aumento da concentração de catalisador há um crescimento de partículas irradiadas até que se alcance uma concentração crítica, onde todas as partículas estão iluminadas. A partir deste ponto, uma maior concentração de catalisador aumenta a opacidade do sistema reacional, provocando a diminuição da penetração da luz na solução, levando a uma queda na eficiência do processo.

Para analisar o comportamento sem catalisador e sem radiação UV, foram realizados os ensaios cujos resultados são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Resultados das amostras utilizando metanol na razão 3:1 sem catalisador e/ou na ausência de luz UV.

Amostra	Oleato de metila (%)
Sem luz UV e sem catalisador	3,4
Sem luz UV e 15% de catalisador	10,6
Com luz UV e sem catalisador	32,6

De acordo com os resultados, pode-se concluir que o conjunto de todos os fatores é necessário para uma boa esterificação por fotocatalise. A amostra preparada sem a presença de catalisador (0%) e com presença de luz UV apresentou uma esterificação de 32,6%. Uma diferença significativa para a amostra onde não houve a presença de luz UV (3,4%). Isto significa que ocorre a reação de esterificação sem a presença do catalisador, mas, com um rendimento menor em

comparação com algumas amostras onde foi adicionado o catalisador. A reação que ocorre neste caso é provavelmente a reação de fotólise, ou seja, a reação ocorre apenas pelo efeito da radiação UV. Hwu e colaboradores¹⁰³ utilizaram o mecanismo da fotólise para a esterificação de ácidos carboxílicos, utilizando vários álcoois. Em seu estudo, os melhores resultados necessitaram em um excesso de álcool (razão molar de 33:1 a 400:1), obtendo rendimentos de 66 a 99%.

Os resultados do teor de oleato de metila em diferentes tempos de irradiação UV são mostrados pela Figura 6.20.

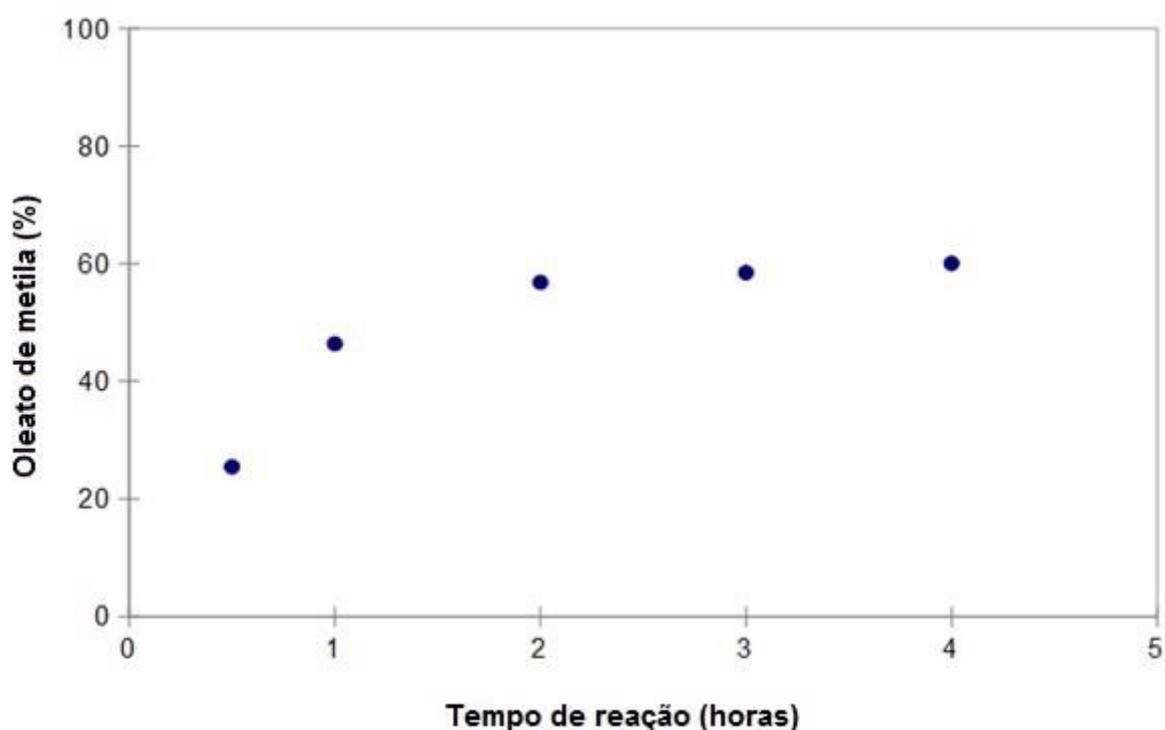


Figura 6.20. Variação do teor de oleato de metila em função do tempo de reação.

A amostra testada foi preparada com 15% de catalisador e 3:1 de metanol. Observa-se que a taxa em éster se estabiliza em apenas 2 horas de reação. Desta forma, a reação de esterificação por fotocatalise pode ocorrer em apenas 2 horas de reação. Em comparação com catalisadores heterogêneos, como no trabalho de Santos²², foi necessário um tempo de 5 horas para se obter bons rendimentos quando se utilizou o tungstato de sódio como catalisador. Além disso, foi necessária uma razão molar álcool:óleo de 54:1, um volume muito maior em comparação com os resultados obtidos neste trabalho (3:1) a partir da fotocatalise.

No entanto, sabe-se que a esterificação com óleos reais pode apresentar modificações no teor de éster, que pode ser influenciada pela presença de água, sais e outras moléculas orgânicas. O resultado da Figura 6.20 permite avaliar a viabilidade do processo de fotocatalise com relação ao tempo para a esterificação dos ácidos graxos.

O perfil cromatográfico do ácido oleico (ácido graxo) e do oleato de metila (éster) foi obtido para caracterização dos picos através do seu tempo de retenção. A Figura 6.21 mostra o cromatograma e o espectro de massa de uma amostra após a reação de esterificação utilizando como catalisador o P25.

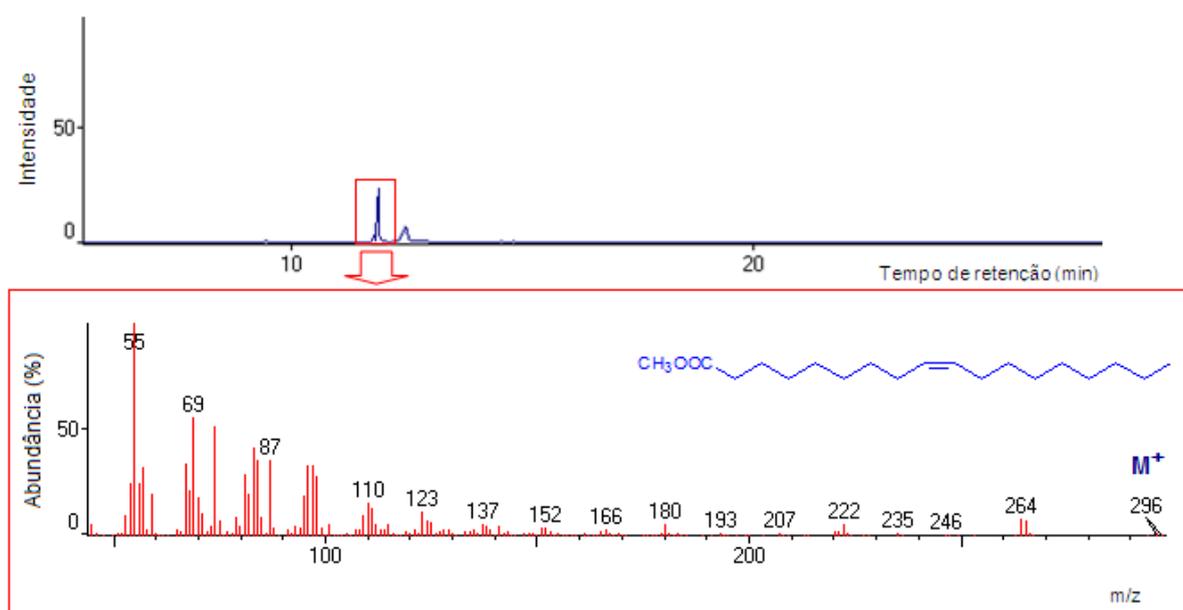


Figura 6.21. Cromatograma de uma amostra após a reação de esterificação mostrando a presença dos picos do oleato de metila e ácido oleico. No detalhe, o espectro de massa referente ao oleato de metila.

Observa-se a presença de apenas dois picos cromatográficos que correspondem ao oleato de metila e ao ácido oleico não reagido. O tempo de retenção do oleato de metila foi de 11,91 minutos e o do ácido oleico, 12,50 minutos. No espectro, o íon molecular ($m/z = 296$) indica que se trata da massa molecular do oleato de metila. É possível observar a abundância dos íons hidrocarbonetos, característica comum para ácidos graxos insaturados, que possuem fórmula geral $[C_nH_{2n-1}]^+$, proporcionando ao $m/z = 55$ como pico base do espectro. Pode-se concluir que a produção do oleato de metila a partir do ácido oleico é a única reação

que ocorre na fotocatalise, sendo que, neste trabalho, desejou-se a formação deste éster como produto principal da reação.

6.4.2 Testes de esterificação com os nanotubos de TiO₂

A investigação do comportamento dos nanotubos de TiO₂ nos ensaios de esterificação foi realizada primeiramente com o melhor resultado obtido com o P25, ou seja, com razão molar de 3:1 e 15% de catalisador. A Tabela 6.7 apresenta os resultados do teor de oleato de metila para algumas amostras de nanotubos de TiO₂, após a reação de esterificação.

Tabela 6.7. Resultados do teor de oleato de metila utilizando os nanotubos de TiO₂ como fotocatalisadores.

Amostra	Teor de oleato de metila (%)
HC 110-20	48,49
HC 110-48	59,33
HC 130-20	25,32
HC 130-48	22,65
HMO 130-1,5	23,80
HMO 130-3	29,53
HMO 150-1,5	25,78
HMO 150-3	38,52

A produção em éster na fotocatalise utilizando os nanotubos de TiO₂ apresentou valores menores que os obtidos com P25.

Uma possível explicação para este menor rendimento utilizando os nanotubos de TiO₂ em relação ao TiO₂ P25 pode estar relacionada com sua estrutura altamente reativa que levou a uma fotodegradação dos reagentes, reduzindo o rendimento da reação. Utilizando como base os resultados obtidos pelo cromatógrafo gasoso (GC

2014), o pico predominante após a fotocatalise é relativo ao éster oleato de metila. No entanto, em algumas amostras, ocorre a presença de pequenos picos além do oleato de metila, os quais não puderam ser identificados. Os cromatogramas de algumas amostras são apresentados pela Figura 6.22.

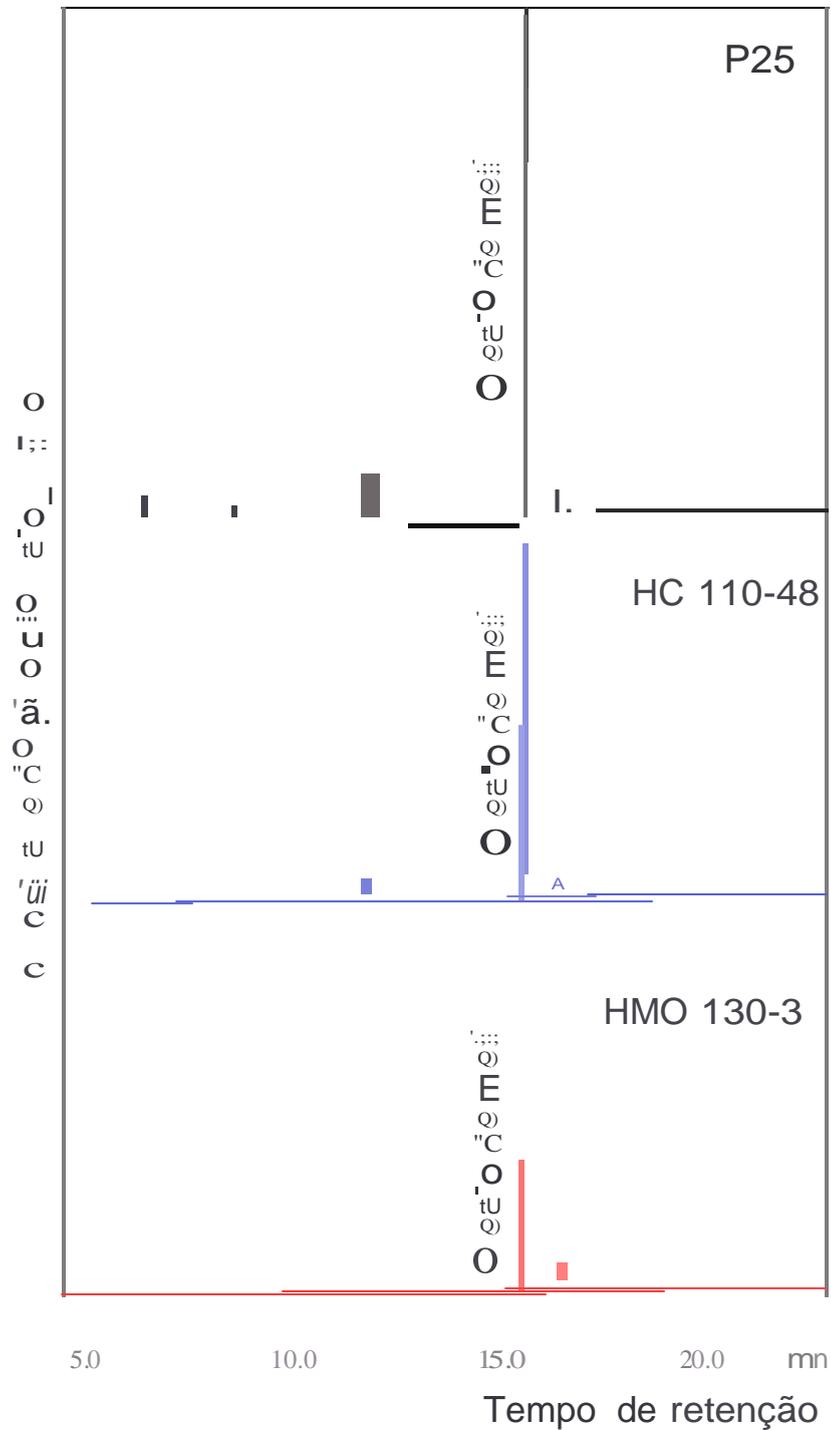


Figura 6.22. Cromatogramas obtidos após esterificação utilizando diferentes catalisadores.

O aparelho utilizado com detector de espectrometria de massa (GC/MS) possui uma sensibilidade menor para a mesma amostra quando injetada no GC 2014. Eventualmente, esse pequeno pico pode se tratar também de uma contaminação nos reagentes ácido oleico ou heptano durante a preparação da amostra.

Outro mecanismo que pode ter ocorrido durante a fotocatalise seria a adsorção de um dos reagentes na superfície do nanotubo de TiO_2 . Este possível mecanismo é pouco relatado pela literatura. Um dos únicos trabalhos encontrados foi o de Lee e colaboradores¹⁰⁴ que, a partir de análises pelo infravermelho (FTIR), concluiu que o ácido carboxílico pode interagir de duas formas com a superfície do TiO_2 . Primeiro, a partir do oxigênio do grupo carboxilato (R-COO^-) do ácido oleico pela interação com o cátion Ti^{+4} na superfície dos nanotubos de TiO_2 . A outra adsorção é pela formação de uma ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila (C=O) do ácido oleico e o grupo hidroxila dos nanotubos de TiO_2 . Um esquema sobre a adsorção do ácido oleico na superfície do nanotubo é mostrado pela Figura 6.23.

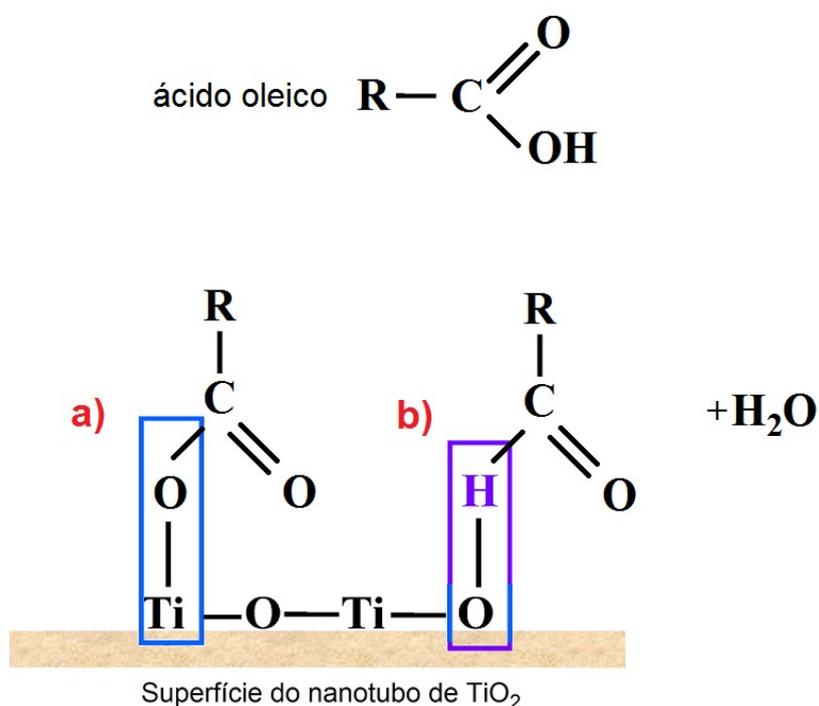


Figura 6.23. Mecanismos de adsorção do ácido oleico na superfície dos nanotubos de TiO_2 através a) do grupo carboxilato e b) do grupo carbonila.

6.5 MECANISMOS DE REAÇÃO DO TiO₂ NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

A reação de esterificação mostrada pela equação da Figura 3.2 é o mecanismo geral da esterificação fotocatalítica. No entanto, um estudo minucioso das etapas da reação da fotocatalise no processo de esterificação pode ajudar a aperfeiçoar a produção dos ésteres.

Primeiramente, sabe-se que após a captura de luz UV, o TiO₂ (semicondutor) é excitado por fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior ao nível de energia da banda, os elétrons (e^-) recebem a energia do fóton e são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas positivas (h^+) na BV. Assim, o par elétron-lacuna difunde para a superfície do semicondutor, tornando-o capaz de reações de transferência de elétrons, uma vez que eles interagem com as moléculas da solução. Se essa interação não ocorre, os pares se recombinam, dissipando como calor.

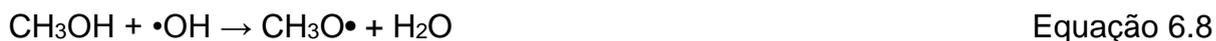
O mecanismo geralmente aceito da oxidação fotocatalítica do TiO₂ é representado a seguir:



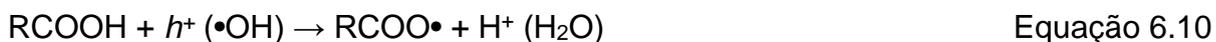
Moléculas de oxigênio adsorvidas agem como aceptores de elétrons fotogerados (O_2^-), e o grupo hidroxila reage com a lacuna fotogerada para produzir o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

A presença de oxigênio na solução favorece a degradação do metanol ($\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), e por isso, não há fornecimento de oxigênio durante a fotocatalise.

Com base no processo fotocatalítico do metanol proposto por Micic e colaboradores¹⁰⁵, o $\bullet\text{OH}$ reage com o CH_3OH (metanol) adsorvido, o qual é posteriormente oxidado para $\text{CH}_3\text{O}\bullet$. Posteriormente, o elétron reage com $\text{CH}_3\text{O}\bullet$, formando o radical $\bullet\text{CH}_3$. O O^- permanece preso na superfície por Ti^{+4} . Os autores utilizaram a espectroscopia EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) para detectar a presença dos intermediários na oxidação fotocatalítica do metanol.



No caso do ácido oleico, a oxidação direta por lacunas ou por radicais hidroxila acarretam na abstração de hidrogênio, produzindo um radical carboxila como produto da oxidação^{106,107}.



O $\bullet\text{CH}_3$ e o $\text{RCOO}\bullet$ gerados subsequentemente irão reagir para formar o produto oleato de metila.



Todas as etapas ocorrem na superfície do fotocatalisador onde são gerados os pares elétron-lacuna. Certas condições como forte agitação durante a reação são fatores importantes para a esterificação, uma vez que os radicais precisam interagir para formar os produtos finais (éster e água).

A formação de elétrons e lacunas pela excitação do semicondutor podem indicar que o oleato de metila é formado realmente por fotocatalise. Testes

complementares sobre a atividade fotocatalítica seriam necessários para comprovar esta afirmação.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Pelo método hidrotérmico convencional, a síntese de nanotubos de TiO_2 foi obtida de forma eficaz em 20 h de reação a 110°C . A forma cristalina anatase foi produzida para todas as amostras. Para algumas reações de síntese, a presença de nanofitas foi observada. Isto pode ser explicado pelo maior tempo de reação e maiores temperaturas, o que favoreceu a formação destas nanopartículas não-tubulares.

- O método por irradiação de micro-ondas apresentou maiores áreas superficiais e nanotubos com menores diâmetros em comparação ao método convencional. Além disso, apresentou outras vantagens como redução considerável no tempo de síntese, formação de nanotubos uniformes e maiores temperaturas de síntese.

- Todos os nanotubos sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila. As amostras sintetizadas em maiores temperaturas (150°C) obtidas por micro-ondas apresentaram uma área superficial maior e, conseqüentemente, degradaram melhor o corante. As sínteses em temperaturas de 150°C só foram possíveis por micro-ondas, sendo estas as amostras que apresentaram os melhores resultados nos ensaios fotocatalíticos. Desta forma, pode-se concluir que uma maior área superficial dos nanotubos influenciou diretamente em um melhor desempenho fotocatalítico.

- Entre as amostras sintetizadas, as nanofitas de TiO_2 apresentaram a menor eficiência fotocatalítica, o que pode estar diretamente relacionado com sua menor área específica.

- Os nanotubos se comportaram como adsorventes para os testes com o corante azul de metileno. A adsorção preferencial do corante azul de metileno ocorre na superfície dos nanotubos devido à interação eletrostática entre a natureza catiônica do azul de metileno e a carga fortemente negativa dos grupos hidroxila presentes na superfície dos nanotubos de TiO_2 .

- Nos experimentos de adsorção de equilíbrio, os nanotubos se adequaram um pouco melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. Provavelmente devido à estrutura nanotubular uniforme dos nanotubos de TiO_2 e a distribuição homogênea dos sítios ativos. Isto indica que uma adsorção por monocamada provavelmente ocorreu neste tipo de estrutura.

-A produção de oleato de metila pela fotocatalise obteve bons resultados na concentração de 3:1 de metanol, com um teor de oleato de metila de 86,0% utilizando 15% do catalisador P25. Isto mostra que não é necessário um elevado volume de metanol para que uma reação efetiva em éster seja obtida.

- A reação de esterificação por fotocatalise pode ocorrer em apenas 2 horas de reação, um tempo menor do que mostrado por outros catalisadores heterogêneos (5 horas).

-A esterificação do ácido oleico pelos nanotubos apresentaram valores abaixo dos obtidos pelo P25. A adsorção do ácido oleico na superfície dos nanotubos pode ter sido o fenômeno que contribuiu para os menores resultados em éster.

-Diante destes resultados, a esterificação por fotocatalise foi apresentada como uma alternativa promissora para a etapa de esterificação na produção de biodiesel. A utilização do catalisador é uma qualidade mais limpa em comparação com a etapa tradicional, no qual utiliza um catalisador homogêneo ácido. O aumento da seletividade para a síntese de nanotubos de TiO_2 pode fornecer um material com melhor desempenho fotocatalítico para a produção de ésteres.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se propor que na continuação deste trabalho sejam realizados os seguintes experimentos:

- i. Utilizar novos parâmetros para a obtenção de nanotubos (metais ou promotores) que previna a adsorção do ácido oleico;
- ii. Estudar a reutilização dos nanotubos e avaliar o tempo de desativação dos mesmos;
- iii. Estudar o uso de óleos reais com alto teor de ácidos graxos livres para a esterificação por fotocatalise;
- iv. Sintetizar fotocatalisadores capazes de serem ativados por radiação solar para a produção de ésteres.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Silva, W.L. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2012.
2. Nogueira, R.F.P. e Jardim, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova* 21 (1998) 69-72.
3. Faccini, C.S. *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
4. Meher, L.C., Vidya Dagar, D., Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Ren. Sust. Energy Rev.* 10 (2006) 248-268.
5. Aranda, D.A.G., Santos, R.T.P., Tapanes, N.C.O., Ramos, A.L.D., Antunes, O.A.C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catal. Lett.* 122 (2008) 20-25.
6. Corro, G., Pal, U., Tellez, N. Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. *Appl. Catal. B: Env.* 129 (2013) 39-47.
7. Corro, G., Tellez, N., Ayala, E., Marinez-Ayala, A. Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO₂.HF solid catalyst for FFA esterification step. *Fuel* 89 (2010) 2815-2821.
8. Leão, L.S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2009.
9. Aranda, D.A.G., Gonçalves, J.A., Peres, J.S., Ramos, A.L.D., de Melo Jr, C.A.R., Antunes, O.A.C., Furtado, N.C., Taft, C.A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 709-716.
10. Yan, S., Salley, S.O., Simon Ng, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 203-212.
11. Takagaki, A., Toda, M., Okamura, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Domen, K., Hara, M. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal. Today* 116 (2006) 157-161.
12. Marchetti, J.M., Errazu, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel* 87 (2008) 3477-3480.

13. Zhen, B., Li, H., Jiao, Q., Li, Y., Wu, Q., Zhang, Y. SiW₁₂O₄₀ – based ionic liquid catalysts: catalytic esterification of oleic acid for biodiesel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10374-10380.
14. Alves, A.K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. Tese de Doutorado, UFRGS, 2008.
15. Bagnara, M. Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2011.
16. Nunes, A.P.B. Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2011.
17. Canakci, M., Van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats wuth high free fatty acids. *Am. Soc. Agric. Eng.* 44 (2001) 1429-1436.
18. Lei 11.097, de janeiro de 2005. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em 26 de setembro de 2013.
19. Moraes, M.S.A., Krause, L.C., Cunha, M.E., Faccini, C.S., Menezes, E.W., Veses, R.C., Rodrigues, M.R.A., Caramão, E.B. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. *Energy & Fuels* 22 (2008) 1949-1954.
20. Rosset, I.G. *Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação*. Dissertação de Mestrado, USP, 2011.
21. Corro, G., Tellez, N., Bañuelos, F., Mendoza, M.E. Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source. *Fuel* 97 (2012) 72-79.
22. Santos, V.C. *Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais*. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2010.
23. Kucek, K.T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Dissertação de Mestrado, UFP, 2004.
24. Silva, T.A.R. Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. Tese de Doutorado, UFG/UFMS/UFU, 2011.
25. Encinar, J.M. González, J.F. Rodríguez-Reinares, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Proc. Techn.* 88 (2007) 513-522.
26. de Melo Júnior, C.A.R. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas. Dissertação de Mestrado, UNIT, 2008.

27. Cordeiro, C.S., Silva, F.R., Wypych, F., Ramos, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova* 34 (2011) 477-486.
28. Brealey, G.J., Uri, N. Photochemical oxidation-reduction and photocatalysis. The photochemical activity of FeCl_4^- in alcohol as oxidizing agent and as catalyst. *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 257-262.
29. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37-38.
30. Buth, D.F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2009.
31. Barcelar Junior, A.C. Tratamento fotocatalítico (TiO_2/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel. Dissertação de Mestrado, USP, 2012.
32. Sauer, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2002.
33. Paulino, P.N. Fotorredução catalítica de CO_2 para geração de produtos de alto valor energético. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2011.
34. Espindola, J.S. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2010.
35. Gonçalves, R.V. Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para a fotogeração de hidrogênio. Tese de Doutorado, UFRGS, 2012.
36. Chatterjee, D., Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobio.* 6 (2005) 186-205.
37. Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Goswami, D.Y. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J. Nanomat.* 2012 (2012) 1-22.
38. Nakata, K., Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C* 13 (2012) 169-189.
39. Mazali, I.O. Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (Vycor). Tese de Doutorado, UNICAMP, 2001.
40. Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., Grimme, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO_2 modifications. *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 1-8.
41. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates Jr., J.Y. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.

42. Li, W., Fu, T., Xie, F., Yu, S., He, S. The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability. *Mater. Lett.* 61 (2007) 730-735.
43. Zhang, S., Peng, L.-M., Chen, Q., Du, G.H., Dawson, G., Zhou, W.Z. Formation mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256103-1-256103-4.
44. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A; Sekino, T., Niihara, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir.* 14 (1998) 3160-3163.
45. Ma, R., Fukuda, K., Sasaki, T., Osada, M., Bando, Y. Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6210-6214.
46. Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y., Wang, N. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281-283.
47. Yuan, Z.-Y., Su, B.-L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Coll. Surf. A.* 241 (2004) 173-183.
48. Wang, W., Varghese, O.K., Paulose, M., Grimes, C.A. A study on the growth and structure of titania nanotubes. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 417-422.
49. Wu, D., Liu, J., Zhao, X., Li, A., Chen, Y., Ming, N. Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires and nanobelts. *Chem. Mater.* 18 (2006) 547-553.
50. Bavykin, D.V., Parmon, V.N., Lapkin, A.A., Walsh, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370-3377.
51. Kukovecz, K., Hodos, M., Horváth, E., Radnóczy, G., Kónya, Z., Kiricsi, I. Oriented crystal growth model explain the formation of titania nanotubes. *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 17781-17783.
52. Tsai, C.C., Teng, H. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO_2 with different post-treatments. *Chem. Mater.* 18 (2006) 367-373.
53. Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Trapalis, C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 249 (2006) 135-142.
54. Yang, J., Jin, Z., Wang, X., Li, W., Zhang, J., Zhang, S., Guo, X., Zhang, Z. Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Dalton Trans.* 20 (2003) 3898-3901.
55. Macak, J.M., Zlamal, M., Krysa, J., Schmuki, P. Self-organized TiO_2 nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small.* 3 (2007) 300-304.

56. Lin, C-H., Lee, C-H., Chao, J-H., Kuo, C-Y., Cheng, Y-C., Huang, W-N., Chang, H-W., Huang, Y-M., Shih, M-K. Photocatalytic generation of H₂ gas from neat ethanol over Pt/TiO₂ nanotube catalysts. *Catal. Lett.* 98 (2004) 61-66.
57. Macak, J.M., Barczuk, P.J., Tsuchiya, H., Nowakowska, M.Z., Ghicov, A., Chojak, M., Bauer, S., Virtanen, S., Kulesza, P.J., Schmuki, P. Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1417-1422.
58. Kim, D., Ghicov, A., Albu, S.P., Schmuki, P. Bamboo-type TiO₂ nanotubes: improved conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16454-16455.
59. Kodama, A., Bauer, S., Komatsu, A., Asoh, H., Ono, S., Schmuki, P. Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. *Acta Biomater.* 5 (2009) 2322-2330.
60. Hoyer, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir.* 12 (1996) 1411-1413.
61. Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y., Aucouturier, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629-637.
62. Ku, S.J., Jo, G.C., Bak, S.M., Kim, S.M., Shin, Y.R., Kim, K.H., Kwon, S.H., Kim, J.-B. Highly ordered freestanding titanium oxide nanotube arrays using Si-containing block copolymer lithography and atomic layer deposition. *Nanotechnol.* 24 (2013) 1-8.
63. Bavykin, D.V., Friedrich, J.M., Walsh, F.C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties and applications. *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807-2824.
64. Brammer, K.S., Oh, S., Frandsen, C.J., Jin, S. Chapter 9 – Biomaterials and biotechnology schemes utilizing TiO₂ nanotube arrays. *Biomaterials Science and Engineering*, Prof. Rosario Pignatello (Ed.), InTech, (2011) 193-210.
65. Silva, P.M. Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: desenvolvimento de novas metodologias de deposição de cocatalisadores metálicos. Tese de Doutorado, UFRGS, 2013.
66. Liu, N., Chen, X., Zhang, J., Schwank, J.W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal. Today.* 225 (2014) 34-51.
67. Feng, S.H., Xu, R.R. New materials in hydrothermal synthesis. *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 239-247.

68. Li, R., Chen, G., Dong, G., Suna, X. Controllable synthesis of nanostructured TiO₂ by CTAB-assisted hydrothermal route. *New J. Chem.* 38 (2014) 4684-4689.
69. Chen, X.B., Mao, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891-2959.
70. Peng, Y.-P., Lo, S.-L., Ou, H.-H., Lai, S.-W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *J. Haz. Mat.* 183 (2010) 754-758.
71. Li, L., Qin, X., Wang, G., Qi, L., Du, G., Hu, Z. Synthesis of anatase TiO₂ nanowires by modifying TiO₂ nanoparticles using the microwave heating method. *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 8006-8011.
72. Tavares, M.T.S. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de TiO₂, e aplicação em nanocompósito. Dissertação de Mestrado, UFRN, 2013.
73. Ou, H.-H., Lo, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 179-191.
74. Cui, L., Hui, K.N., Hui, K.S., Lee, S.K., Zhou, W., Wan, Z.P., Thuc, C.-N.H. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Mater. Lett.* 75 (2012) 175-178.
75. Sczancoski, J.C., Cavalcante, L.S., Joya, M.R., Espinosa, J.W.M., Pizani, P.S., Varela, J.A., Longo, E. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. *J. Coll. Interf. Sci.* 330 (2009) 227-236.
76. Costa, C.D. Hematita: um novo método de síntese para a indústria. Dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2011.
77. Oliveira, D.B. Análise do aquecimento por microondas em uma cavidade monomodo utilizando uma técnica semi-analítica. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2007.
78. Huang, K.-C., Chien, S.-H. Improved visible-light-driven photocatalytic activity of rutile/titania-nanotube composites prepared by microwave-assisted hydrothermal process. *Appl. Cat. B: Env.* 140-141 (2013) 283-288.
79. Chung, C.-C., Chung, T.-W., Yang, T. C.-K. Rapid synthesis of titania nanowires by microwave-assisted hydrothermal treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2301-2307.
80. Manfroi, D.C., Anjos, A., Cavalheiro, A.A., Perazolli, L.A., Varela, J.A., Zaghete, A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties. *Ceram. Int.* 40 (2014) 14483-14491.

81. Wu, X., Jiang, Q.-Z., Ma, Z.-F., Fu, M., Shangguan, W.-F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation. *Solid State Commun.* 136 (2005) 513-517.
82. Huang, J., Cao, Y., Huang, Q., He, H., Liu, Y., Guo, W., Hong, M. High-temperature formation of titanate nanotubes and the transformation mechanism of nanotubes into nanowires. *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 3632-3637.
83. Zhu, K.R., Yuan, Y., Zhang, M.S., Hong, J.M., Deng, Y., Yin, Z. Structural transformation from NaHTi₃O₇ nanotube to Na₂Ti₆O₁₃ nanorod. *Solid State Commun.* 144 (2007) 450-453.
84. Alves, D.C.B. Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em óxido de grafeno. Tese de doutorado, UFMG, 2013.
85. Mourão, H.A.J.L. Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio. Tese de Doutorado, UFSCAR, 2012.
86. Morgan, D.L., Zhu, H.-Y., Frost, R.L., Waclawik, E.R. Determination of a morphological phase diagram of titania/titanate nanostructures from alkaline hydrothermal treatment of Degussa P25. *Chem. Mater.* 20 (2008) 3800-3802.
87. Seo, H.-K., Kim, G.-S., Ansari, S.G., Kim, Y.-S., Shin, H.-S., Shim, K.-H., Suh, E.-K. A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures. *Solar En. Mat. Solar Cells.* 92 (2008) 1533-1539.
88. Jiang, F., Zheng, S., An, L., Chen, H. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7188-7194.
89. Turki, A., Kochkar, H., Guillard, C., Berhault, G., Ghorbel, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Appl. Catal. B: Env.* 138-139 (2013) 401-415.
90. Lee, N.-H., Oh, H.-J., Jung, S.-C., Lee, W.-J., Kim, D.-H., Kim, S.-J. Photocatalytic properties of nanotubular-shaped TiO₂ powders with anatase phase obtained from titanate nanotube powder through various thermal treatments. *Int. J. Photoenergy.* 2011 (2011) 1-7.
91. Qamar, M., Yoon, C., Oh, H., Lee, N., Park, K., Kim, D., Lee, K., Lee, W., Kim, S. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide. *Catal. Today.* 131 (2008) 3-14.
92. Chen, Q., Du, G.H., Zhang, S., Peng, L.-M. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Cryst. B.* 58 (2002) 587-593.
93. Ferreira, O.P. Nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamelares): preparação, caracterização e propriedades. Tese de doutorado, UNICAMP, 2006.

94. Qian, M.L., Zhang, T., Wageh, S., Jin, Z.S., Du, Z.L., Wang, Y.S., Xu, X.R. Study of blue electroluminescence from titania nanotubes doped into a polymeric matrix. *Nanotechnology* 17 (2006) 100-104.
95. Rendón-Rivera, A., Toledo-Antonio, J.A., Cortés-Jácome, M.A., Angeles-Chávez, C. Generation of highly reactive OH groups at the surface of TiO₂ nanotubes. *Catal. Today* 166 (2011) 18-24.
96. Natarajan, T.S., Bajaj, H.C., Tayade, R.J. Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration. *J. Colloid Interf. Sci.* 433 (2014) 104-114.
97. Bavykin, D.V., Redmond, K.E., Nias, B.P., Kulak, A.N., Walsh, F.C. The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes. *Aust. J. Chem.* 63 (2010) 270-275.
98. Xiong, L., Yang, Y., Mai, J., Sun, W., Zhang, C., Wei, D., Chen, Q., Ni, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chem, Eng. J.* 156 (2010) 313-320.
99. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
100. Freundlich, H.M.F. Uber die adsorption in losungen. *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
101. Chen, D. e Ray, A.K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Wat. Res.* 32 (1998) 3223-3234.
102. Gogate, P.R. e Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Env. Res.* 8 (2004) 501-551.
103. Hwu, J. R., Hsu, C-Y, Jain, M.L. Efficient photolytic esterification of carboxylic acids with alcohols in perhalogenated methane. *Tetrah. Let.* 45 (2004) 5151-5154.
104. Lee, S.J., Han, S.W., Yoon, M., Kim, K. Adsorption characteristics of 4-dimethylaminobenzoic acid on silver and titania: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study. *Vib. Spect.* 24 (2000) 265-275.
105. Micic, O.I., Zhang, Y., Cromack, K.R., Trifunac, A.D., Thurnauer, M.C. Trapped holes on titania colloids studied by electron paramagnetic resonance. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7277-7283.
106. Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J.J., Emilio, C.A., Litter, M.I. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 223-231.

107. Testa, J.J., Grela, M.A., Litter, M.I. Experimental evidence in favor of an initial one-electron-transfer process in the heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(vi) over TiO₂. *Langmuir* 17 (2001) 3515-3517.