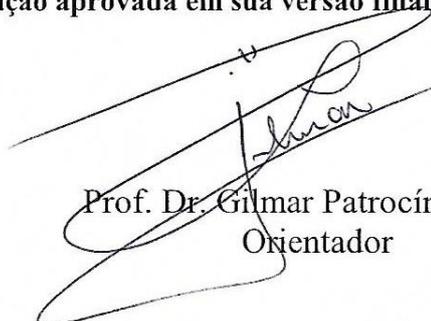


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

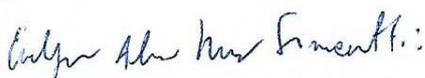
Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE CARVÃO REVESTIDO
COM DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim
Orientador



Prof.ª Dr.ª Evelyn Alves Nunes Simonetti
Coorientadora

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Fonseca, Beatriz Carvalho da Silva

Atividade Fotocatalítica de Carvão Revestido com Dióxido de Titânio / Beatriz Carvalho da Silva Fonseca.

São José dos Campos, 2018.

101f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2018. Orientador: Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim.

1. Óxidos de titânio. 2. Catálise. 3. Materiais compósitos. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Atividade Fotocatalítica de Carvão Revestido com Dióxido de Titânio.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FONSECA, Beatriz Carvalho da Silva. **Atividade Fotocatalítica de Carvão Revestido com Dióxido de Titânio**. 2018. 101f. Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

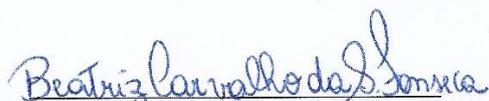
CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

TÍTULO DO TRABALHO: Atividade Fotocatalítica de Carvão Revestido com Dióxido de Titânio

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2018

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

Avenida Nove de Julho, nº 579, Ap.44. Jardim Apolo

CEP: 12.243-000, São José dos Campos - SP

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE CARVÃO REVESTIDO COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

Composição da Banca Examinadora:

Profa. Dra.	Deborah Dibbern Brunelli	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Gilmar Patrocínio Thim	Orientador	-	ITA
Profa. Dra.	Evelyn Alves Nunes Simonetti	Coorientadora	-	IFSP
Prof. Dr.	Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Membro interno	-	ITA
Prof. Dr.	Edson Cocchieri Botelho	Membro externo	-	UNESP

ITA

Dedico este trabalho a Deus e a minha família.

Agradecimentos

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela oportunidade e estrutura concedidas para a realização do meu trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim, por sua orientação, apoio, incentivo, confiança e amizade ao longo do mestrado.

À minha coorientadora Evelyn Alves Nunes Simonetti, por toda ajuda, paciência, dedicação, ensinamentos e amizade ao longo do trabalho.

A todos os professores e alunos do ITA que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

A todos os meus amigos do laboratório, por toda ajuda, amizade e momentos de alegria.

À Universidade Federal do Ceará, em especial, à Profa. Diana Cristina Silva de Azevedo e à pós doutoranda Karine Oliveira Moura, pela recepção, ensinamentos e auxílio nas análises de BET.

À Escola de Engenharia de Lorena, em especial, à Profa. Liana Alvares Rodrigues, por todo o seu auxílio, dedicação, paciência e ensinamentos durante os testes fotocatalíticos.

Ao INPE pelas análises MEV-FEG, em especial, ao Dr. João Paulo Barros Machado, pelo seu auxílio.

À UNIFESP, em especial, às doutorandas Laura Angélica Ardila Rodríguez e Jéssica Aparecida Magalhães, e à técnica de laboratório Thais Helena Francisco, por toda cooperação.

Ao Departamento de Mecânica do ITA pelas análises de microscopia, em especial ao Dr. Wellington Alves Santos, por todo suporte.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LABMAT) do ITA, em especial ao Dr. Tiago Moreira Bastos, por toda ajuda e suporte nas análises de DRX, Raman e FT-IR.

Aos meus pais, Vera Lúcia Carvalho dos Santos e Antônio Anael da Silva, pela educação, carinho, incentivo, compreensão, conselhos, dedicação e apoio ao longo da minha vida.

Aos meus irmãos, Lucas Carvalho da Silva e Gustavo Carvalho da Silva, pela cumplicidade, incentivo, carinho e apoio.

Ao meu esposo, Thiago Antônio Fonseca da Silva, pela compreensão, incentivo, apoio e carinho nas horas mais difíceis.

À todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas; é quem faz as verdadeiras perguntas”.

(Claude Lévi-Strauss)

Resumo

Nesse trabalho foi estudado o processo fotocatalítico de compósitos formados por carvão ativado e TiO_2 para degradação de azul de metileno. Para tanto, o carvão ativado foi revestido com diferentes espessuras de TiO_2 e foi avaliado a influência da razão mássica, composição e arranjo entre estes componentes na atividade catalítica. Como suporte catalítico foram utilizados dois tipos de carvões: carvão ativado oriundo de cascas de macadâmia e o oriundo de caroços de abacate (sem ativação). Para o revestimento dos carvões com TiO_2 preparou-se uma dispersão contendo o carvão dispersado com dodecil sulfato de sódio (SDS), e a outra solução contendo o isopropóxido de titânio. A seguir, a solução do precursor de dióxido de titânio foi gotejada lentamente na dispersão do carvão. Para finalizar a síntese, a amostra foi filtrada a vácuo, seca na estufa e calcinada a 400 °C. Para variar a espessura de TiO_2 dos diferentes compósitos, a solução contendo o precursor de TiO_2 teve o volume de seus reagentes aumentados ou reduzidos. Foram sintetizados seis diferentes compósitos com variadas quantidades percentuais em massa de TiO_2 (16%, 32% e 64%), além do TiO_2 puro. A difratometria de raios X (DRX) e o espalhamento Raman mostraram que a fase do TiO_2 formada nos compósitos foi a anatase. A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) mostraram que o revestimento dos carvões com TiO_2 foi realizado com êxito. O estudo de adsorção de N_2 dos compósitos quantificou a área superficial e volume de poros para cada amostra, os quais diminuíram para as amostras que contém maior quantidade de TiO_2 em sua volta. Também pelas isotermas de N_2 observou-se que as amostras possuem diferentes tipos de poros, entre eles microporos e mesoporos. A análise de reflectância difusa mostrou que os compósitos absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda. A fotocatalise foi empregada na degradação do azul de metileno, sob ação de uma lâmpada que simula a radiação solar, e neste ensaio, dentre todos os compósitos sintetizados, os que continham uma maior espessura de TiO_2 apresentou a melhor performance. Estes compósitos e o TiO_2 foram utilizados no processo de fotodegradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível. O compósito que apresentou maior absorbância no comprimento de onda do visível apresentou uma maior taxa de degradação do corante. A amostra de TiO_2 puro sintetizado apresentou a maior fotodegradação, possivelmente atribuída a maior quantidade de partículas presentes no meio reacional. Também foi estudada a influência da rota de síntese na atividade catalítica dos compósitos. A rota que propiciou a formação de compósitos homogêneos em toda a sua extensão, com maior interação interfacial entre seus componentes, foi a que formou fotocatalisadores mais eficientes.

Abstract

In this work was studied the photocatalytic process of composites formed by activated carbon and TiO_2 for the degradation of methylene blue. Therefore, activated carbon was coated with different thicknesses of TiO_2 and evaluated the influence of the mass ratio, composition and arrangement in the catalytic activity. Two types of charcoal were used as catalytic support: activated charcoal from macadamia peels and from avocado cores (without activation). A dispersion containing the charcoal dispersed in sodium dodecyl sulfate (SDS) and the other solution containing the titanium isopropoxide was prepared for the coating of the coals. Then, the solution containing the precursor of the titanium dioxide was slowly dropped into the dispersion of the carbon. The sample was vacuum filtered, oven dried and calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$. In order to vary the thickness of the TiO_2 in different composites, the solution containing the TiO_2 precursor had the volume of its reactants increased or reduced. Six different composites with different mass percentages of TiO_2 (16%, 32% and 64%) were synthesized, as well as pure TiO_2 . X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering showed that the TiO_2 phase formed in the composites was anatase. Scanning electron microscopy and high-resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) showed that the coating of carbons with TiO_2 was successful. The N_2 adsorption study of the composites quantified the surface area and pore volume for each sample, which decreased for the samples containing the highest amount of TiO_2 in their turn. In addition, according to isotherms, the samples have different pore types, including micropores and mesopores. Diffuse reflectance analysis showed that the composites absorb radiation over a wide range of wavelengths. Photocatalysis was employed in the degradation of the methylene blue under the action of a lamp that simulates the solar radiation and those containing a higher TiO_2 thickness presented the best performance. These composites and TiO_2 were used in the process of photodegradation of methylene blue under visible light irradiation. The composite that presented the highest absorbance in the wavelength of the visible had a higher rate of degradation of the dye. The sample of pure TiO_2 synthesized showed the highest photodegradation, possibly attributed to the greater number of particles present in the reaction medium. The influence of the route of synthesis on the catalytic activity of the composites was also studied. The route that increased the formation of homogeneous composites in all its extension, with good interfacial interaction between its components, was the one that formed more efficient photocatalysts.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama esquemático da fotocatalise. Adaptado de (BORA; MEWADA, 2017).....	18
Figura 2: Representação esquemática das etapas envolvidas na fotocatalise. Adaptado de (BORA; MEWADA, 2017).....	19
Figura 3: Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) rutila, (b) anatase e (c) brookita (WOODLEY; CATLOW, 2009).....	20
Figura 4: Esquema da preparação de nanocompósitos (nanotubos de carbono-TiO ₂) pelo método sol-gel com envoltório de surfactante. Adaptado de (LI et. al., 2011).....	25
Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção (RIOS, 2015, apud Rouquerol et. al., 2014).....	28
Figura 6: Tipos de histereses. Adaptado de (THOMMES, 2010).....	29
Figura 7: Fluxograma para a obtenção dos C-ABA-AC e C-MAC-AC.....	35
Figura 8: Fluxograma para a obtenção dos C-ABA-AM e C-MAC-AM.....	36
Figura 9: Espectro FT-IR das amostras C-MAC, C-MAC-AC e C-MAC-AM.....	41
Figura 10: Espectro FT-IR das amostras C-ABA, C-ABA-AC e C-ABA-AM.....	42
Figura 11: Micrografias das amostras C-MAC, C-MAC-AC e C-MAC-AM, respectivamente..	44
Figura 12: Micrografias das amostras C-ABA, C-ABA-AC e C-ABA-AM, respectivamente..	45
Figura 13: Difratomogramas de Raios-X das amostras C-MAC-AM e C-ABA-AM.....	46
Figura 14: Difratomogramas de Raios-X das amostras P25, TiO ₂ sintetizado e dos compósitos formados por carvão de abacate recoberto por TiO ₂	47
Figura 15: Difratomogramas de Raios-X das amostras P25, TiO ₂ sintetizado e dos compósitos formados por carvão de macadâmia recoberto por TiO ₂	48
Figura 16: Espectro Raman do TiO ₂ sintetizado e atribuição dos modos normais de vibração...50	
Figura 17: Modo vibracional anatase E _g para o TiO ₂ e compósitos ABA-xTiO ₂	51
Figura 18: Modo vibracional anatase E _g para o TiO ₂ e compósitos MAC-xTiO ₂	52
Figura 19: Espectros Raman para o TiO ₂ sintetizado e compósitos ABA-xTiO ₂	53

Figura 20: Espectros Raman para o TiO_2 sintetizado e compósitos MAC-x TiO_2	54
Figura 21: Micrografias (a e b) do TiO_2 sintetizado.....	55
Figura 22: Micrografias da amostra C-MAC-AM.....	56
Figura 23: Micrografias (a, b e c) do compósito MAC-0.5 TiO_2	57
Figura 24: Micrografias (a, b e c) da amostra MAC-1.0 TiO_2	58
Figura 25: Micrografias (a, b e c) da amostra MAC-2.0 TiO_2	59
Figura 26: Micrografias da amostra C-ABA-AM.....	60
Figura 27: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-0.5 TiO_2	61
Figura 28: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-1.0 TiO_2	62
Figura 29: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-2.0 TiO_2	63
Figura 30: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos carvões C-MAC (a) e C-MAC-AM (b).....	64
Figura 31: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos carvões C-ABA (a) e C-ABA-AM (b).....	65
Figura 32: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos compósitos ABA-0.5 TiO_2 (a) e MAC-0.5 TiO_2 (b).....	65
Figura 33: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos compósitos ABA-1.0 TiO_2 (a) e ABA-2.0 TiO_2 (b).....	65
Figura 34: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos compósitos MAC-1.0 TiO_2 (a) e MAC-2.0 TiO_2 (b).....	66
Figura 35: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ do TiO_2 sintetizado ($196,15^\circ\text{C}$).....	66
Figura 36: Distribuição do diâmetro de poros para o carvão de macadâmia ativado a partir de isotermas de N_2 a 77 K	70

Figura 37: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos ABA-1.0TiO ₂ e ABA-2.0TiO ₂ a partir de isothermas de N ₂ a 77 K.....	71
Figura 38: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos MAC-1.0 TiO ₂ e MAC-2.0 TiO ₂ a partir de isothermas de N ₂ a 77 K.....	72
Figura 39: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos ABA-0.5TiO ₂ e MAC-0.5TiO ₂ a partir de isothermas de N ₂ a 77 K.....	73
Figura 40: Espectros de absorção para o TiO ₂ e dos compósitos ABA-xTiO ₂ e MAC-xTiO ₂	74
Figura 41: Gráfico $(\frac{Abs}{\lambda})^2$ versus $1/\lambda$ para o TiO ₂ e os compósitos ABA-xTiO ₂ e MAC-xTiO ₂	76
Figura 42: Quantidade de corante adsorvido no TiO ₂ e nos compósitos ABA-xTiO ₂ e MAC-xTiO ₂	78
Figura 43: Adsorção e atividade fotocatalítica do TiO ₂ e compósitos ABA-xTiO ₂ e MAC-xTiO ₂ na degradação do azul de metileno.....	82
Figura 44: Comparação do desempenho do TiO ₂ e compósitos ABA-xTiO ₂ e MAC-xTiO ₂ na degradação do azul de metileno.....	83
Figura 45: Imagem representativa da medida dos diâmetros das partículas de carvão revestidos com TiO ₂	86
Figura 46: Comparação do desempenho do TiO ₂ e compósitos ABA-2.0TiO ₂ e MAC-2.0TiO ₂ na degradação do azul de metileno, sob luz visível.....	90
Figura 47: Comparação do desempenho dos compósitos ABA-2.0TiO ₂ e ABA-2.0TiO ₂ -gel na degradação do azul de metileno, quando exposto à radiação solar e à luz visível.....	92

Lista de Tabelas

Tabela 1- Tamanho de cristalitos das amostras sintetizadas.....	49
Tabela 2 - Frequência e FWHM do modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos ABA- $xTiO_2$	51
Tabela 3 - Frequência e FWHM do modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos MAC- $xTiO_2$	52
Tabela 4 - Valores de área superficial, volume total de poros e de microporos, e microporosidade para os carvões puros e tratados, compósitos e TiO_2 sintetizado.....	68
Tabela 5 - E_{gap} calculados para o TiO_2 e os compósitos ABA- $xTiO_2$ e MAC- $xTiO_2$	77
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos e (%) de adsorção de azul de metileno nos materiais.....	80
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos das reações de fotodegradação pelos materiais.....	84
Tabela 8 - Raio médio e área média da partícula e densidade aproximada das amostras.....	88
Tabela 9 - Quantidade e área total das partículas (em 0,05 g de amostra) e velocidade específica aparente das reações fotocatalíticas normalizadas.....	88
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos das reações de fotodegradação pelos materiais, quando expostos à radiação no comprimento de onda visível.	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Processos Oxidativos Avançados.....	16
2.1.1	Emprego da fotocatalise na degradação de corantes orgânicos	16
2.2	Fotocatálise com compósitos Carvão-TiO ₂	19
2.2.1	Dióxido de titânio e sua aplicação fotocatalítica.....	19
2.2.2	Carvão Ativado.....	20
2.2.3	Revestimento carvão -TiO ₂	22
2.2.4	Processo Sol-gel	23
2.2.4.1	Processo Sol-gel adaptado com um envoltório de surfactante	24
2.3	Área superficial específica e porosidade dos fotocatalisadores	26
2.3.1	Caracterização Textural – Isotermas de N ₂	26
2.3.1.1	Determinação da Área Superficial Específica	29
2.3.1.2	Volume total de poros	30
2.3.1.3	Volume de Microporos.....	31
3	OBJETIVOS	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Obtenção do carvão de abacate (C-ABA)	34
4.2	Obtenção do carvão ativado de macadâmia (C-MAC)	34
4.3	Tratamento dos carvões C-ABA e C-MAC com ácido (AC)	35
4.4	Tratamento dos carvões C-ABA e C-MAC com amina (AM).....	35
4.5	Revestimento do carvão com TiO ₂	36
4.6	Caracterização dos carvões puros e tratados.....	37
4.7	Caracterização dos materiais sintetizados	38
4.8	Estudo da adsorção e fotocatalise dos materiais.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Funcionalização	41
5.1.1	Caracterização por FT-IR.....	41
5.1.2	Caracterização por MEV.....	43
5.2	Caracterização dos fotocatalisadores	46
5.2.1	Caracterização por DRX	46
5.2.2	Caracterização por espalhamento Raman	50
5.2.3	Caracterização por MEV-FEG	55
5.2.4	Caracterização Textural	64
5.2.4.1	Isotermas resultantes	64
5.2.4.2	Resultados de área superficial, volume de poros e microporosidade	68

5.2.4.3	Distribuição de tamanhos de poros.....	70
5.2.5	Espectros de reflectância difusa dos materiais sintetizados	73
5.2.6	Estudo da adsorção de azul de metileno pelos materiais sintetizados	77
5.2.7	Estudo da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados expostos à radiação “solar”	80
5.2.7.1	Efeito da quantidade e área total das partículas nas reações fotocatalíticas	85
5.2.8	Estudo da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados quando expostos à radiação no comprimento de onda do visível	89
5.2.9	Influência da rota de síntese na fotocátalise	91
6	CONCLUSÕES.....	94
7	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	96
	REFERÊNCIAS	97

1 Introdução

Os corantes orgânicos sintéticos estão presentes em diversos processos industriais que se estendem desde a indústria têxtil e de papel até a indústria cosmética e alimentícia. Durante o processamento industrial, estes corantes não são completamente fixados, o que leva o seu descarte em águas residuais. Estes compostos podem trazer grandes danos à saúde humana e ao meio ambiente. Os métodos convencionais de tratamento de resíduos, como precipitação, adsorção e filtração apenas transferem o composto de uma fase para outra (HONORATO et al., 2011). Dessa forma, se faz necessária a busca por métodos eficientes na descontaminação de efluentes industriais.

A fotocatalise é um método muito estudado para a degradação de poluentes persistentes. Ela se baseia na fotoexcitação de um semicondutor inserido no meio contaminado por luz solar ou luz artificial. O dióxido de titânio na fase anatase é um semicondutor bastante utilizado na fotocatalise. A combinação do TiO_2 com materiais carbonáceos é uma boa alternativa empregada para melhorar as propriedades fotocatalíticas deste semicondutor, como por exemplo, retardar a recombinação de portadores de cargas criados durante a fotoexcitação. Estes portadores isolados reagem com oxidantes e redutores disponíveis no meio, gerando radicais hidroxilas e radicais superóxidos, fundamentais na conversão dos contaminantes em água ou dióxido de carbono (BORA; MEWADA, 2017).

Dentre os materiais carbonáceos, uma alternativa é a utilização de carvão ativado na combinação com o dióxido de titânio que além de propiciar um aumento da superfície reativa do TiO_2 , pode promover uma alteração na largura da banda proibida (*band gap*) deste semicondutor, aumentando a absorção da radiação incidente. A formação de uma estrutura *core shell* pelo recobrimento do carvão com partículas de TiO_2 fornece uma interação interfacial eficiente entre estes dois componentes (LI et. al., 2011; ZHANG et al., 2014).

Esta dissertação engloba: revisão bibliográfica para o embasamento teórico dos principais temas nos quais esse trabalho se insere, principais objetivos, materiais e os métodos utilizados nas sínteses e caracterizações dos materiais e nos ensaios fotocatalíticos, apresentação e discussão dos resultados obtidos ao longo do trabalho, e finalmente, são apresentadas as conclusões obtidas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Processos Oxidativos Avançados

2.1.1 Emprego da fotocatalise na degradação de corantes orgânicos

O azul de metileno é um corante catiônico da classe dos corantes reativos, que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupos químicos do tipo $-N = N-$ ligados aos anéis aromáticos (ADAM; MUNIANDY; THANKAPPAN, 2013; HONORATO et al., 2015).

Nas indústrias os corantes sintéticos não são completamente fixados, sendo muitas vezes descartados em águas residuais. Na indústria têxtil, estima-se que são gerados de 40 a 65 L de efluente contaminado com corante por Kg de tecido produzido (MEZOHEGYI et al., 2012). Além da alta contaminação na água, os corantes catiônicos causam danos aos olhos e peles, além de possuírem um potencial cancerígeno que está associado aos metais pesados que são utilizados em sua síntese (ADAM; MUNIANDY; THANKAPPAN, 2013; GHAEDI et al., 2014). Os métodos de tratamento de resíduos convencionais utilizados apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, não os eliminando completamente. Além disso, estes métodos demandam extensivos investimentos no projeto de instalações e elevado custo energético (BORA; MEWADA, 2017). Sendo assim, se faz necessário estudar novos processos que sejam eficientes na descontaminação de poluentes, eliminando-os por completo, além de serem ambientalmente sustentáveis.

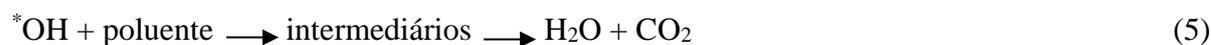
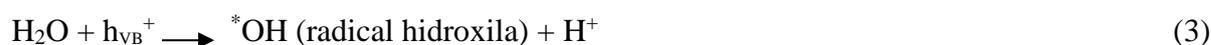
Pesquisadores têm buscado novas formas de utilizar fontes de energia sustentáveis e com custo reduzido nos processos de degradação de poluentes. A energia solar é uma opção fortemente almejada devido à sua alta disponibilidade e sustentabilidade. De sua energia total irradiada, o espectro solar se constitui de 3-5% de UV ($\lambda < 400$ nm) e em torno de 47% de luz visível ($400 > \lambda < 700$ nm) (BORA; MEWADA, 2017).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados devido à sua eficiência na conversão de contaminantes em produtos não agressivos ao meio ambiente, como CO_2 e H_2O (ZHAO et al., 2013; ANAS et al., 2015; GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2016; BORA; MEWADA, 2017). A fotocatalise gera radicais com alto potencial de oxidação em soluções aquosas que degradam diversos tipos de poluentes orgânicos presentes no meio (ZENG et al., 2012; ZANGENEH et al., 2014). Os POAs são eficientes em águas residuais

tóxicas que contenham produtos orgânicos não biodegradáveis, compostos fenólicos, pesticidas e compostos farmacêuticos (GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2016).

Na degradação fotocatalítica as reações são fotoinduzidas e envolve a conversão da energia de fótons em energia química (ZHAO et al., 2013; ZANGENEH et al., 2014). A Figura 1 apresenta o mecanismo básico de ativação do fotocatalisador. Basicamente, quando um fóton com energia maior ou igual à diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (largura de banda, banda proibida ou *band gap*) do semiconductor incide sobre este, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência. Uma vez que existem elétrons livres na banda de condução e lacunas na banda de valência, esses dois portadores de cargas podem se recombinar e dissipar a energia recebida em forma de calor ou reagir com espécies químicas adsorvidas na superfície do semiconductor por meio de reações de oxi-redução. Nestas reações de oxi-redução, os portadores de carga foto gerados, e^- e h^+ , reagem com oxidantes e redutores disponíveis, respectivamente, e formam radicais instáveis e altamente reativos. Estes radicais reagem com componentes presentes no meio, formando um número de espécies intermediárias até a conversão final em água e dióxido de carbono (BANSAL; CHAUDHARY; MEHTA, 2015; HINKOVA et al., 2015; CÂNDIDO, 2016; GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2016; BORA; MEWADA, 2017).

A seguir são mostradas as reações que envolvem o processo fotocatalítico (BORA; MEWADA, 2017):



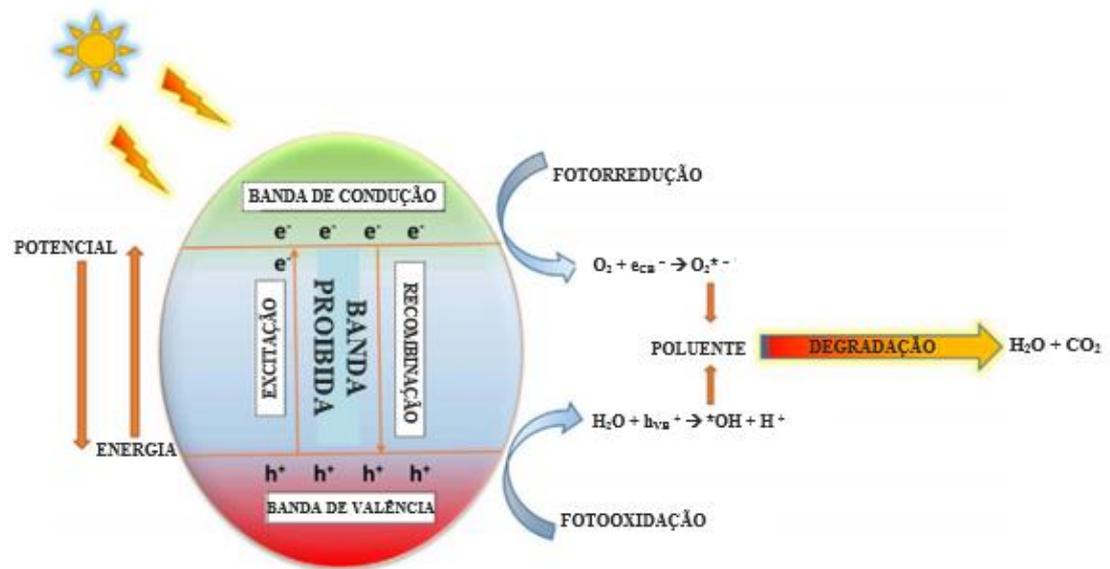


Figura 1: Diagrama esquemático da fotocatalise. Adaptado de (BORA; MEWADA, 2017).

A Figura 2 esquematiza as etapas envolvidas na fotocatalise heterogênea: transporte e adsorção do poluente na superfície do catalisador, reação com a fase adsorvida (que engloba a absorção de fótons), geração de portadores de carga livres (e^- e h^+), formação de radicais intermediários e produtos finais, dessorção e transporte dos produtos finais para a fase fluida (BORA; MEWADA, 2017).

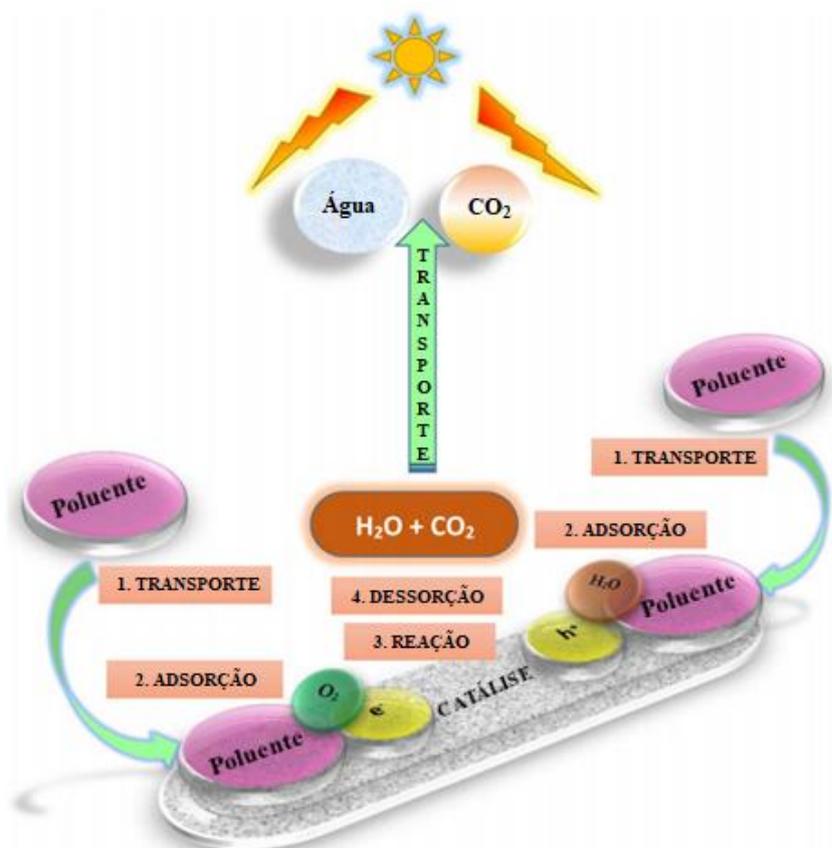


Figura 2: Representação esquemática das etapas envolvidas na fotocatalise. Adaptado de (BORA; MEWADA, 2017).

2.2 Fotocatálise com compósitos Carvão-TiO₂

2.2.1 Dióxido de titânio e sua aplicação fotocatalítica

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos diversos catalisadores que possibilitem a degradação de poluentes em sua superfície por processos de decomposição e oxidação (NASIR et al., 2013; RAGUPATHY; RAGHU; PRABU, 2014). Dióxido de titânio é bastante utilizado devido ao seu baixo custo, elevada estabilidade química e a possibilidade de ser usado em forma de pó ou filme (ADAM; MUNIANDY; THANKAPPAN, 2013; NASIR et al., 2013; CATALDO et al., 2016; WIEDMER et al., 2016). O TiO₂ apresenta grande área superficial e boa dispersão na forma de pó, favorecendo a fotocatalise (ZENG et al., 2012).

O dióxido de titânio se apresenta em três fases cristalinas distintas (Fig. 3) que apresentam diferentes densidades e *band gap*: rutila (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico) (BAGHERI et al., 2015; GUILLÉN et al., 2017).

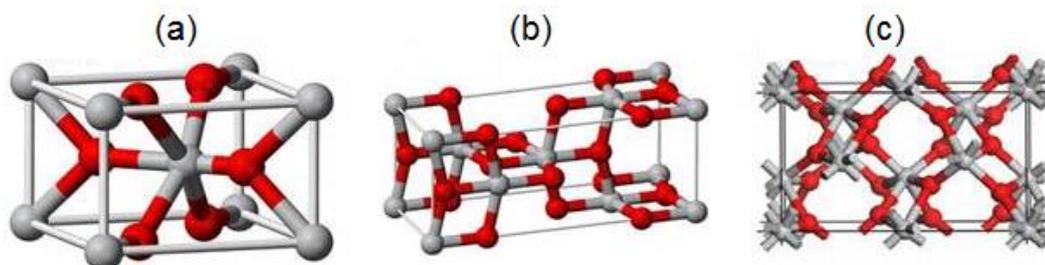


Figura 3: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutila, (b) anatase e (c) brookita (WOODLEY; CATLOW, 2009).

A estrutura atômica de superfície, tamanho, fase, cristalinidade e o grau de exposição do cristal reativo são fatores que afetam a atividade fotocatalítica do TiO_2 (ZHANG et al., 2014). A fase anatase apresenta características mais favoráveis para a fotocatalise devido à sua estrutura de coordenação que controla a adsorção de moléculas, a estrutura eletrônica da superfície que influencia no aprisionamento e separação de cargas e aos defeitos de superfície (ZANGENEH et al., 2015). Além disso, o *band gap* indireto da anatase é menor que seu *band gap* direto, e em geral, essa largura de banda indireta de um semiconductor propicia um maior tempo de vida de portadores de carga quando comparado à largura de banda direta (ZANGENEH et al., 2015).

No entanto, com o *band gap* da anatase sendo 3,2 eV, ocorre a absorção apenas da radiação ultravioleta, ou seja, para excitar seu par elétron-lacuna, é necessário irradiar com comprimento de onda menor que 380 nm. Além disso, a recombinação dos elétrons e lacunas é rápida (na ordem de nanossegundos), dificultando a reação com substâncias presentes na superfície do semiconductor (NASIR et al., 2013; PANG; ABDULLAH, 2013). Assim, o desafio neste trabalho é aumentar a absorção da radiação incidente e prolongar o tempo de vida de elétrons e lacunas através da modificação na composição do semiconductor, formado um composto que potencialize a atividade fotocatalítica (ZHANG et al., 2014).

2.2.2 Carvão Ativado

Carvões podem ser produzidos a partir de materiais que contenham alto valor de carbono e baixos níveis de compostos inorgânicos, como madeira, casca ou semente de frutas, e podem ser usados nas formas granular ou de pó (AMARAL et al., 2016; BRITO et al., 2016). Eles são muito empregados como adsorventes, suporte para catalisadores e em processos de purificação, e quando feitos a partir de vegetais apresentam baixo custo e são ecologicamente sustentáveis (BRITO et al., 2016; ZUBRIK et al., 2016). Quando submetidos à carbonização e em seguida à ativação, dão origem ao carvão ativado. A carbonização ocorre através da decomposição

pirolítica realizada à temperatura elevada (acima de 400 °C) em atmosfera inerte e sem agentes químicos, em que se removem os átomos de hidrogênio e oxigênio, agrupando átomos de carbono em estruturas semelhantes à grafita, produzindo um material com área superficial baixa (FERNANDES, 2008). A ativação converte o material carbonizado em um adsorvente com alta porosidade e uma área superficial específica alta, superior à 400 m²g⁻¹ (GUIMARÃES, 2006). A ativação física e química juntamente com processos pirolíticos são os principais processos empregados na síntese de carvão ativado (ZUBRIK et al., 2016). Processos físicos ou químicos podem modificar a área superficial específica, porosidade, tipo e quantidade de grupos funcionais.

A ativação induz a formação de muitos poros, fissuras e rachaduras, devido ao tratamento térmico seletivo imposto no carvão, sob condições apropriadas. Na ativação química se usa um composto inorgânico (ZnCl, H₂PO₄, NaOH ou KOH) e tratamento térmico entre 400 °C e 900 °C, com a carbonização ocorrendo simultaneamente (BRITO et al., 2016). Já na ativação física, o produto resultante da carbonização é tratado com gases oxidantes (vapor d'água, CO₂, ou O₂) em temperaturas elevadas (750-950 °C) (BRITO et al., 2016). Neste processo, a reação entre o carbono e o agente oxidante produz óxidos de carbono que são eliminados, formando a estrutura porosa interna do carvão. A diminuição percentual do peso do material em relação ao peso inicial antes da ativação revela o grau de rendimento do processo (GUIMARÃES, 2006).

No tratamento de contaminantes, o carvão ativado possui uma propriedade muito importante que é a adsorção. O mecanismo de adsorção de um corante envolve os seguintes passos: difusão do corante da solução para a superfície do carvão, difusão do corante pelas camadas da superfície, adsorção dos corantes pelos sítios ativos disponíveis e difusão do corante no interior dos poros (MEZOHEGYI et al., 2012). Os seguintes fatores influem na taxa de adsorção: tipo de interação entre adsorbato (corante) e adsorvente (carvão), área superficial do carvão e estrutura do poro, tamanho de partícula, temperatura, tempo de contato, pH e grupos químicos presentes na superfície (MEZOHEGYI et al., 2012).

A química da superfície do carvão formada por átomos (oxigênio, nitrogênio, fósforo) ligados aos átomos de carbono do carvão determina seu teor de umidade, atividade catalítica e de adsorção. A interação desses átomos com a cadeia carbônica se dá por grupos funcionais orgânicos tais como: ácido carboxílico, lactonas, carbonilas, aminas, etc. O tratamento com agentes oxidantes em fase líquida com ácidos (níttrico, sulfúrico ou fosfórico) formam grupos

carboxílicos, conferindo ao carvão maior capacidade de trocas iônicas, seletividade na adsorção, superfície hidrofílica e caráter ácido (FERNANDES, 2008).

Um tratamento bastante recorrente em materiais carbonosos é a funcionalização covalente, a qual propicia a formação de grupos funcionais na sua superfície. Esta funcionalização pode ser realizada com substâncias que contenham grupos químicos como, grupos carboxílicos e grupos amida. Além de melhorar a dispersão do carvão, esse tratamento pode aumentar a sua adesão interfacial com outros materiais (FERREIRA et al., 2016). O aumento da adesão do carvão propiciada pela funcionalização é importante quando se pretende usá-lo como suporte catalítico, na junção dele com outro material, possibilitando uma ligação eficiente.

2.2.3 Revestimento carvão -TiO₂

Estudos mostram que a atividade de um fotocatalisador pode ser aumentada pela dopagem do semicondutor com metais e não metais ou pela modificação de sua composição através da adição de suportes sob as partículas de TiO₂ (INAGAKI et al., 2015). Estas modificações têm sido utilizadas para maximizar a absorção da radiação incidente no processo de fotodegradação. A introdução de outras substâncias na matriz do TiO₂ pode alterar a sua largura de banda proibida, pois a energia desta banda não depende só da estrutura do cristal de titânia, mas também da sua morfologia e defeitos (RAGUPATHY; RAGHU; PRABU, 2014; ZHANG et al., 2014; ZANGENEH et al., 2015). A modificação do semicondutor por dopagem, modificação de superfície e sensibilização são as técnicas mais empregadas para aumentar o desempenho do semicondutor na fotocatalise (ZANGENEH et al., 2015).

A combinação do dióxido de titânio com materiais carbonáceos é uma boa alternativa para aumentar a atividade fotocatalítica deste semicondutor, já que ambos apresentam um efeito sinérgico entre si. Algumas técnicas são utilizadas para combinar o TiO₂ com matrizes carbonosas, sendo uma delas, o revestimento de carvão ativado, grafeno ou nanotubos de carbono com TiO₂ (ZHANG et al., 2014).

A modificação da estrutura do TiO₂ com substâncias carbonáceas pode levar a um aumento da área de superfície reativa, acarretando em uma maior taxa de reações catalíticas sob irradiação de luz visível (ZHAO et al., 2013; PANG; ABDULLAH, 2013). Além disso, ao acrescentar carvão ao semicondutor, os poros do carvão adsorvem e concentram os poluentes em sua superfície, possibilitando um maior número de reações químicas com a fase adsorvida. Assim, um catalisador formado pelo composto carvão ativado-TiO₂ tem a capacidade de

adsorver as moléculas orgânicas, aumentando a decomposição por meio de um maior contato delas com os sítios reativos (ZENG et al., 2012; GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2016).

O recobrimento do carvão com partículas de dióxido de titânio formando uma estrutura *core-shell* (óxido semiconductor revestindo um substrato) pode ser uma alternativa eficiente para aumentar o desempenho catalítico de um material, pois esse tipo de estrutura promove um contato interfacial e distribuição uniforme entre os componentes que a formam (ZHANG et al., 2014). Como o semiconductor é fotoexcitado na fotocatalise, ele estando na superfície externa da estrutura, poderia acarretar a uma maior absorção da radiação, aumentando as reações promovidas por esta excitação (ZENG et al., 2012).

2.2.4 Processo Sol-gel

A literatura frequentemente cita o uso da rota sol-gel para formação de compósitos carbono-TiO₂, pois, para que o TiO₂ se forme e cresça em volta do carbono é necessário a existência de sítos nucleantes. E por esta rota, a superfície do carvão pode atuar como um núcleo para o crescimento da fase de TiO₂ (ZHANG et al., 2014).

O processo sol-gel engloba qualquer rota de síntese de materiais que em um determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para o sistema *gel*. A dispersão de partículas coloidais (entre 1 e 100 nm) estável em um fluido é a base para qualificar o sistema *sol*, por outro lado, o termo *gel* caracteriza um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Na fase inicial da rota sol-gel, precursores inicialmente dissolvidos na solução passam por reações químicas de hidrólise e condensação, formando partículas coloidais dispersas (fase *sol*). Em seguida, essas partículas se ligam umas às outras sob alterações físico-químicas apropriadas e formam pequenas cadeias ramificadas (BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009; SIMONETTI, 2016). O crescimento dessas cadeias recebe o nome de gelificação e corresponde a transição da fase sol para a fase gel, formando cadeias ramificadas tridimensionais entrelaçadas (SIMONETTI, 2016). Posteriormente, o material obtido é seco e calcinado para a obtenção de uma estrutura cristalina (SIMONETTI, 2016).

O método sol-gel possibilita reações de gelificação em temperaturas próximas a 100 °C e obtenção de materiais sob diferentes configurações como filmes, membranas, pós etc. Entretanto, como pontos negativos destacam-se: o alto custo de alguns precursores, números

limitados de precursores disponíveis, longos tempos de processamento e a reprodutibilidade das propriedades finais dos materiais só é alcançada após um controle minucioso das condições experimentais (BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009; SIMONETTI, 2016).

2.2.4.1 Processo Sol-gel adaptado com um envoltório de surfactante

Apesar da grande aplicabilidade do processo sol-gel convencional na produção de compósitos, neste trabalho, procurou-se por um método que possibilitasse estudar e prever a relação entre a estrutura e composição dos compósitos com a atividade fotocatalítica. Além disso, buscou-se desenvolver compósitos com um bom contato interfacial e homogeneidade entre seus componentes, por meio de um controle de síntese mais preciso. Em geral, o método sol-gel convencional origina estruturas heterogêneas, com um crescimento de TiO_2 não uniforme na estrutura do carbono, formando superfícies carbonosas descobertas e aglomerados de dióxido de titânio (GAO et al., 2008).

Segundo Li et al. (2011), a capacidade de transferência de cargas em um compósito formado por carbono- TiO_2 depende da qualidade do contato interfacial entre estes dois componentes e da sua morfologia, sendo que um bom contato interfacial pode ser alcançado pela disposição dos componentes em uma estrutura *core-shell* (óxido semicondutor recobrindo um suporte). Para estas estruturas *core-shell*, a uniformidade do revestimento óxido e as propriedades físicas do material variam de acordo com o método de síntese. Em seu trabalho anterior, Gao et al. (2008) revestiu nanotubos de carbono com TiO_2 por meio de um método sol-gel adaptado: sol-gel com um envoltório de surfactante. Neste método, foi realizada uma dispersão prévia dos nanotubos em água e surfactante, utilizou isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) como precursor do TiO_2 e a solução que continha o precursor foi gotejada lentamente na dispersão de nanotubos de carbono. De acordo com Gao et al. (2008), estudos anteriores mostraram que a presença de surfactantes, como por exemplo, o dodecil sulfato de sódio, melhoraram significativamente a dispersão de nanotubos em soluções aquosas. O material quando bem dispersado fornece um suporte para o crescimento de nanopartículas de óxido em sua superfície, através de ligações covalentes.

A Figura 4 esquematiza o processo sol-gel adaptado com um envoltório de surfactante utilizado por Gao et al. (2008) e Li et al. (2011) para revestir nanotubos de carbono com dióxido de titânio.

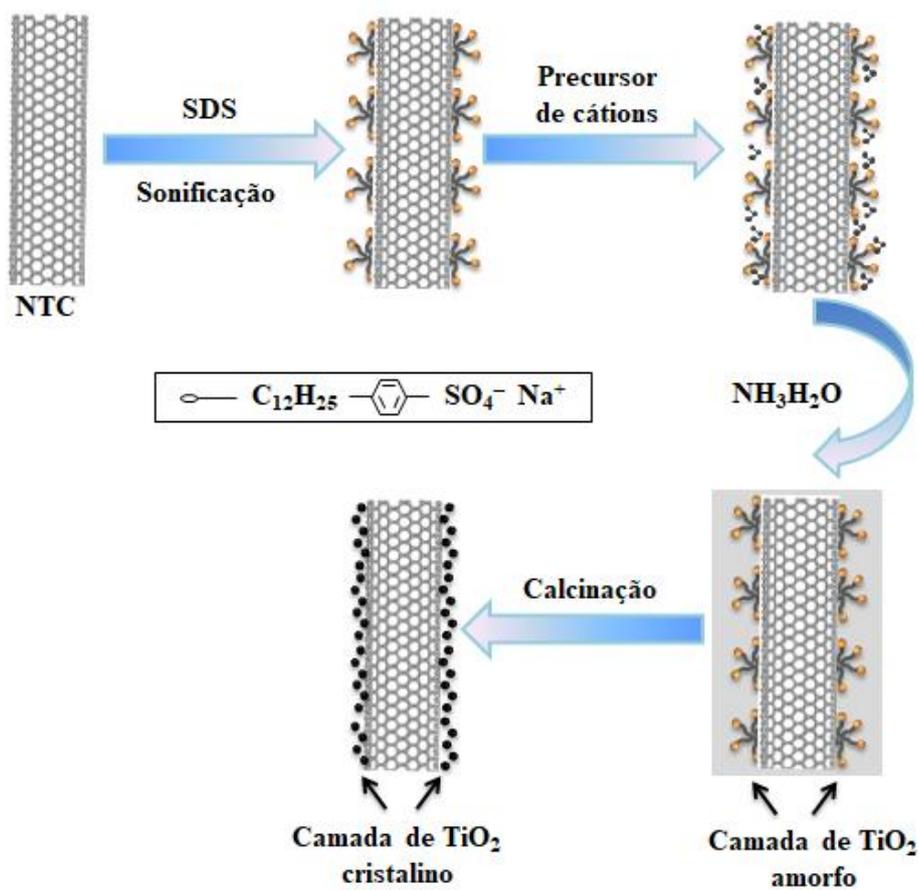


Figura 4: Esquema da preparação de nanocompósitos (nanotubos de carbono-TiO₂) pelo método sol-gel com envoltório de surfactante. Adaptado de (LI et. al., 2011).

A rota apresentada na Figura 4 possibilita a formação de camadas de dióxido de titânio (anatase) uniformes, contínuas e bem definidas sob os nanotubos de carbono, devido a presença de surfactante no meio reacional (LI et. al., 2011). Neste esquema está sendo representado desde a etapa de dispersão dos nanotubos de carbono até a calcinação do composto.

No trabalho de Gao et al. (2008) foi constatado que os nanocompósitos preparados por este método sol-gel adaptado exibiram um revestimento uniforme e melhor eficiência catalítica, quando comparados aos compósitos preparados por um método sol-gel convencional.

Neste trabalho, a técnica de revestimento adotada nos artigos de Gao et al. (2008) e LI et. al. (2011) foi adaptada e reproduzida para sintetizar compósitos carvão-TiO₂ com diferentes espessuras de TiO₂ na camada de revestimento.

2.3 Área superficial específica e porosidade dos fotocatalisadores

2.3.1 Caracterização Textural – Isotermas de N₂

A caracterização de materiais porosos quanto à área superficial, porosidade e distribuição do tamanho de poros é de grande importância para o entendimento do desempenho desses materiais em suas aplicações. O método de adsorção de gás é o mais empregado devido à possibilidade de acessar uma ampla faixa de tamanhos de poros, além de ser considerado um método econômico (THOMMES, 2010).

A adsorção, fenômeno físico-químico superficial, caracteriza-se pela adesão de moléculas de fase gasosa ou líquida em um sólido (MENEZES, 2017). Na adsorção física ocorre a condução de gás à superfície de um sólido (o adsorvente). O gás, quando já adsorvido, é denominado adsorbato. As forças envolvidas na fisissorção, responsáveis pela fixação na superfície no sólido, são as forças de Van Der Waals, englobando forças de dispersão de longo alcance e repulsão intermolecular de curto alcance. A natureza do sólido e tipos de moléculas adsorvidas, bem como temperatura e pressão, provocam variações nas intensidades dessas forças (THOMMES, 2010; MENEZES, 2017). O processo de adsorção física é regido por interações entre parede e fluido e fluido-fluido, como também pela estabilidade termodinâmica de fluidos confinados. Essas interações são refletidas na forma ou tipo da isoterma de adsorção (THOMMES, 2010). A dessorção é o processo inverso da adsorção, em que as moléculas que foram retidas pelo sólido retornam para a fase fluida (MENEZES, 2017).

No processo de adsorção de N₂, quantidades controladas de nitrogênio são alimentadas de forma gradual e o volume adsorvido pela amostra é calculado a partir da diferença de pressão antes e depois de se alcançar o equilíbrio. A isoterma de adsorção é construída ponto a ponto pela admissão de cargas sucessivas de gás no adsorvente (THOMMES et al., 2015). Além de classificar os tipos de isotermas (Fig. 5), a IUPAC classifica os poros de acordo com suas larguras internas, considerando o diâmetro em caso de poros cilíndricos, e a distância entre paredes opostas para o caso de poros tipo fenda. Para microporos, a largura interna de poros é menor que 2 nm, para mesoporos é entre 2 e 50 nm, e acima de 50 nm já se considera macroporo. A adsorção de gás é efetiva apenas para a determinação dos poros abertos (THOMMES, 2010).

Para a análise de micro e mesoporos, uma ampla faixa de pressão relativa é necessária para a realização de experimentos de fisissorção (THOMMES et al., 2015). A sorção em microporos é quase totalmente dominada por interações entre as moléculas do fluido e as paredes dos poros, sendo contínuo o preenchimento dos poros, sem transição de fase. O

preenchimento de microporos se dá em pressões relativas baixas ($P/P_0 < 0,01$). Acima dessa faixa, a evolução da adsorção é devida principalmente a interações adsorbato-adsorbato. Em contrapartida, a sorção de mesoporos depende de ambas as interações, atração entre fluido-parede e interações fluido-fluido. Em $P/P_0 > 0,02$ há a ocorrência de adsorção multicamada nas paredes dos poros e condensação capilar. A estabilidade de multicamadas adsorvidas é determinada por interações de Van Der Waals de longo alcance, tensão de superfície e curvatura da interface líquido-vapor, sendo os últimos mais significantes em camadas adsorvidas mais espessas. Em uma certa espessura adsorvida crítica, a multicamada não pode ser mais estabilizada, e a condensação ocorre no centro do poro, controlada por forças intermoleculares. Um deslocamento em massa no fluido, influenciado por interações parede-fluido nos poros, pode ser explicado pelo processo de condensação do poro, no qual o gás se condensa para uma fase líquida em pressões menores do que a pressão de saturação P_0 do fluido (THOMMES, 2010).

Um conhecimento prévio da estrutura de poros de um material é possível pela determinação de isotermas de adsorção experimentais. O formato de cada isoterma é dependente da natureza do adsorvente e fornece informações preliminares importantes. De acordo com a nova classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção podem ser divididas em nove grupos (Fig. 5), as quais são semelhantes às originalmente propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (RIOS, 2015).

As isotermas do tipo Ia e Ib são próprias de adsorventes microporosos, sendo as isotermas do tipo Ia correspondentes ao preenchimento de microporos mais estreitos, e as do tipo Ib, microporos mais amplos. Nos microporos, as interações adsorvente-adsorbato ocorrem em poros com diâmetro um pouco maior do que o diâmetro das moléculas do adsorbato. As isotermas Ia e Ib são reversíveis, côncavas para o eixo da pressão relativa (P/P_0), subindo acentuadamente a baixas pressões relativas até atingirem um limite que se aproxima da quantidade adsorvida a $P/P_0 = 1$. Uma faixa limitada de tamanho de poro é indicada pela estreita faixa de pressão necessária para atingir o platô (RIOS, 2015).

Isotermas do tipo II são características de materiais não porosos ou de adsorventes macroporosos, contendo uma adsorção irrestrita a altas pressões de P/P_0 . Essas isotermas são côncavas em relação ao eixo de pressão relativa, e assumem um formato quase linear com o aumento de pressão. Para pressões relativas mais altas, elas se tornam convexas em relação P/P_0 . Nas isotermas tipo IIa, não há a presença de histerese de adsorção, devido à completa reversibilidade das isotermas de adsorção-dessorção. Já para as isotermas tipo IIb, há a presença

de histerese do tipo H3, resultado da condensação capilar interparticular. Essa condensação ocorre quando a pressão de equilíbrio é igual à pressão de saturação do adsorbato (RIOS, 2015).

Interações fracas adsorvente-adsorbato em sólidos não porosos ou microporosos são representadas pelas isotermas do tipo III, as quais são convexas em relação à pressão relativa para toda a faixa de pressão (RIOS, 2015).

As isotermas do tipo IVa e IVb são típicas de adsorventes mesoporosos. Ambas possuem um formato semelhante às isotermas do tipo II na região de baixa pressão, mas apresentam um platô de saturação a pressões maiores. O tipo IVa apresenta um laço de histerese que está relacionado ao preenchimento e ao esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. Já as isotermas do tipo IVb são completamente reversíveis (RIOS, 2015).

As isotermas do tipo V indicam fracas interações adsorvente-adsorbato para sólidos microporosos ou mesoporosos, são convexas ao eixo P/P_0 , com formato crescente que se estabiliza a elevadas pressões relativas. Por fim, isotermas do tipo VI são características de adsorção camada a camada em uma superfície extremamente uniforme (RIOS, 2015).

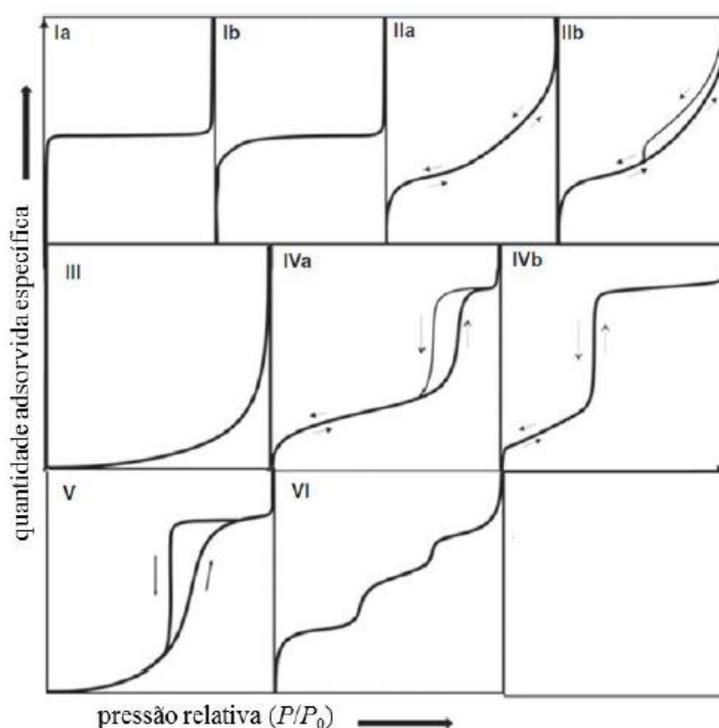


Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção (RIOS, 2015, apud. Rouquerol et. al., 2014).

A condensação capilar nos poros é acompanhada por histereses (consideradas propriedades intrínsecas da transição de fase vapor-líquido em um volume finito) e o seu entendimento fornece informações importantes sobre a estrutura e rede de poros, assim como, a textura do adsorvente. A IUPAC classifica as histereses em quatro tipos (H1-H4), de acordo com seu formato (Fig. 6). De acordo com essa classificação, o tipo H1 caracteriza materiais

porosos que exibem uma distribuição estreita e relativamente uniforme de poros. O tipo H2 está relacionado com materiais que possuem uma estrutura mais complexa de poros em que efeitos de rede são importantes. Isothermas com histerese tipo H3 são observadas em materiais que possuem agregados não rígidos ou em conjunto de poros de formato fenda, e este tipo não apresenta um limite de adsorção em altos valores de P/P_0 . Materiais complexos que possuem microporos e mesoporos são geralmente associados com a histerese tipo H4. (THOMMES, 2010).

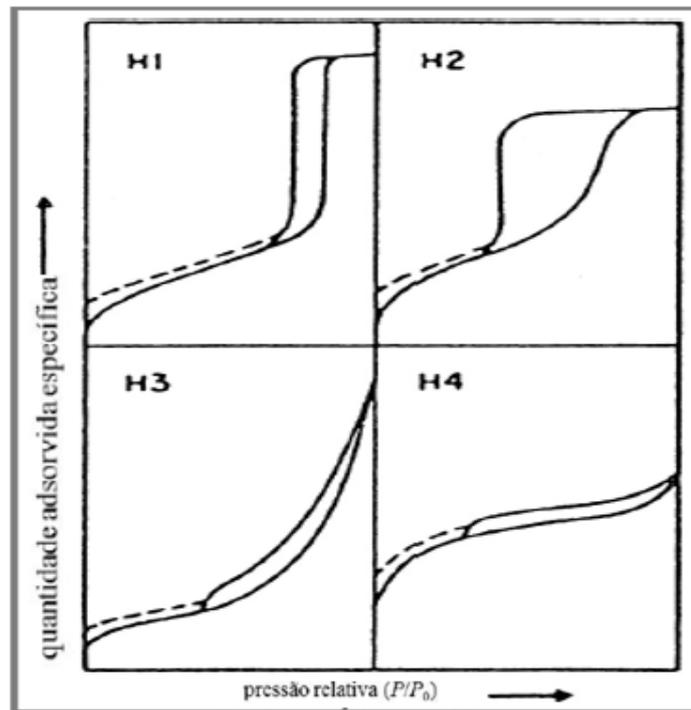


Figura 6: Tipos de histereses. Adaptado de (THOMMES, 2010).

2.3.1.1 Determinação da Área Superficial Específica

Um parâmetro crucial para otimizar o uso de materiais porosos é a área superficial. O método mais aplicado frequentemente é o Método BET introduzido por mais de sessenta anos atrás por Brunauer, Emmett e Teller. Primeiro, é necessário transformar a isoterma de adsorção em um gráfico BET, e a partir disso, derivar o valor BET da monocamada adsorvida (THOMMES, 2010).

Assim, a área superficial específica é determinada pelo ajuste da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Eq. 1) (RIOS, 2015):

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n_{ads} \left(1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C_b} + \left(\frac{C_b - 1}{n_m C_b}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

em que P_0 é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n_{ads} é o número de mols adsorvidos, n_m é o número de mols adsorvidos numa monocamada completa e C_b é a constante empírica da equação BET.

A partir do gráfico $(P/P_0)/n(1-(P/P_0))$ versus (P/P_0) é possível calcular o número de mols (n_m) numa monocamada completa. Este valor pode ser aplicado na Equação 2 para determinação da área superficial específica (α_{BET}) (RIOS, 2015; MENEZES, 2017):

$$\alpha_{BET} = n_m N_A \delta_s \quad (2)$$

em que N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e δ_s a área média ocupada por cada molécula de N_2 adsorvida na monocamada formada ($0,162 \text{ nm}^2$).

Usualmente, a equação BET é empregada na região linear da isoterma, em pressões relativas de 0,05 a 0,35. Para microporos, essa faixa pode ser menor (RIOS, 2015; MENEZES, 2017).

O método BET é tradicionalmente aceito pela comunidade técnica e científica e possibilita a comparação de diferentes materiais porosos em relação a um parâmetro textural comum (RIOS, 2015).

2.3.1.2 Volume total de poros

O volume total de poros é calculado pela determinação do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida antes da saturação do N_2 e, conseqüentemente, antes da sua condensação. Esse volume revela a quantidade de vazios específica (por unidade de massa) na estrutura do sólido adsorvente (RIOS, 2015).

De posse do número de mols adsorvidos na máxima pressão relativa permitida, calcula-se o volume total de poros por (Eq. 3) (RIOS, 2015):

$$V_p = n \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (3)$$

em que M é a massa molar do N_2 (28,09 g mol⁻¹) e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g cm⁻³).

2.3.1.3 Volume de Microporos

Para a determinação do volume de microporos, volume ocupado pela massa de nitrogênio adsorvida nos microporos na temperatura de -196,15 °C, adota-se a equação de Dubinin-Radushkevich (DR), a qual se baseia na teoria do potencial de Polanyi (Eq. 4) (ROUQUEROL et al., 2014):

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A_p^2}{E} \right) \right] \quad (4)$$

em que V_0 é o volume adsorvido na pressão relativa P/P_0 , V volume total que pode ser adsorvido, E é a energia característica para um dado sistema e A_p está relacionado com a afinidade de adsorção, conhecida como “potencial de adsorção” de Polanyi.

Expressando em termos de massa adsorvida, tem-se (Eq. 5) (ROUQUEROL et al., 2014; RIOS, 2015):

$$\log_{10} W = \log_{10} W_0 - D \log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (5)$$

em que W é a massa adsorvida na pressão P , W_0 é a massa total que o material pode adsorver e D é uma constante empírica da equação.

A partir do ajuste do gráfico $\log_{10} W$ versus $\log_{10}^2 (P_0/P)$ em uma região linear (preenchimento da monocamada do adsorbato), que em geral corresponde a faixa de $10^{-5} P/P_0$ e $0,4 P/P_0$, é possível obter o coeficiente linear da reta ($\log_{10} W_0$) e o coeficiente angular (constante D). Quanto maior o valor de D , menos microporoso é o adsorvente (RIOS, 2015; MENEZES,

2017). Finalmente, dispondo do valor de W_0 , e convertendo-o para número de mols, calcula-se o volume de microporos pela Equação 6 (ROUQUEROL et al., 2014; MENEZES, 2017):

$$V_o = n_{ads} \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (6)$$

em que M é a massa molar do N_2 , ρ_{N_2} a densidade do nitrogênio líquido e n_{ads} é o número de mols adsorvidos na máxima pressão relativa.

3 Objetivos

O objetivo desse trabalho é avaliar a influência da estrutura, arranjo e composição dos compósitos carvão-TiO₂ na atividade fotocatalítica de degradação do azul de metileno.

De modo específico, os objetivos são:

- Sintetizar fotocatalisadores com dois tipos de suportes carbonosos: carvão ativado oriundo de cascas de macadâmia e carvão oriundo da carbonização de caroços de abacate (sem ativação);
- Aumentar a dispersão e interação química dos carvões por meio de funcionalizações com ácido e com etilenodiamina;
- Realizar a síntese dos fotocatalisadores pelo revestimento dos carvões tratados com diferentes proporções mássicas de dióxido de titânio (16%, 32% e 64%);
- Realizar o estudo de adsorção do corante pelos compósitos;
- Avaliar a eficiência catalítica dos materiais sintetizados na fotodegradação de azul de metileno sob ação de uma lâmpada que simula a radiação solar e sob radiação de uma fonte de luz no comprimento de onda do visível.
- Estudar a influência da rota de síntese na atividade dos fotocatalisadores.

4 Materiais e Métodos

Para a síntese do compósito C-TiO₂ (carvão revestido com TiO₂) foram preparados dois tipos de carvão: um oriundo da carbonização de caroços de abacate e outro oriundo da carbonização seguida por ativação de cascas de macadâmia. Os processos para a obtenção dos dois carvões estão descritos nos tópicos 4.1 e 4.2 deste trabalho. O carvão ativado de cascas de macadâmia foi preparado na Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara d' Oeste, São Paulo.

Em seguida, um controle granulométrico dos carvões foi realizado através de uma peneiração sucessiva em duas peneiras de malhas diferentes: 400 Mesh e 500 Mesh. A porção retida na peneira de 500 Mesh foi utilizada nos passos experimentais seguintes.

Os carvões obtidos foram tratados com reagentes específicos para a formação de grupos funcionais em suas superfícies, possibilitando um aumento na sua dispersão e interação química. Esta técnica também chamada de funcionalização ocorreu em duas etapas subsequentes (itens 4.3 e 4.4), sendo a primeira reproduzida em um meio ácido, e a segunda com etilenodiamina.

Depois das funcionalizações, os carvões tratados foram revestidos com dióxido de titânio por meio do método sol-gel associado à etapa de dispersão do carvão funcionalizado com surfactante.

4.1 Obtenção do carvão de abacate (C-ABA)

Caroços de abacate foram descascados, picados e lavados com água deionizada. Os fragmentos resultantes foram secos a 100 °C e posteriormente triturados. Em seguida, o pó adquirido foi carbonizado em um forno tubular com atmosfera de argônio por duas horas a 800 °C, com uma taxa de 5 °C/min. O carvão formado foi macerado, peneirado e armazenado.

4.2 Obtenção do carvão ativado de macadâmia (C-MAC)

As cascas de macadâmia foram mecanicamente trituradas e em seguida peneiradas. O produto obtido (500 g) foi carbonizado em um reator de tubo de aço inoxidável (1000 mm de altura e 100 mm de diâmetro interno) instalado no interior de um forno elétrico vertical sob atmosfera de nitrogênio. A temperatura foi aumentada a partir da temperatura ambiente até 850 °C, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, e mantida durante 1 hora. Após isso,

ocorreu a etapa de ativação, na qual o fluxo de nitrogênio foi desligado, dando-se início ao fluxo de CO_2 em $600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 10 horas.

4.3 Tratamento dos carvões C-ABA e C-MAC com ácido (AC)

Após a operação de controle granulométrico (peneiração de cada carvão, C-ABA e C-MAC, em duas peneiras com abertura de malhas diferentes – 38 e 25 μm) ocorreu o tratamento dos carvões C-ABA e C-MAC com ácido. O fluxograma da Figura 7 descreve as etapas do processo.

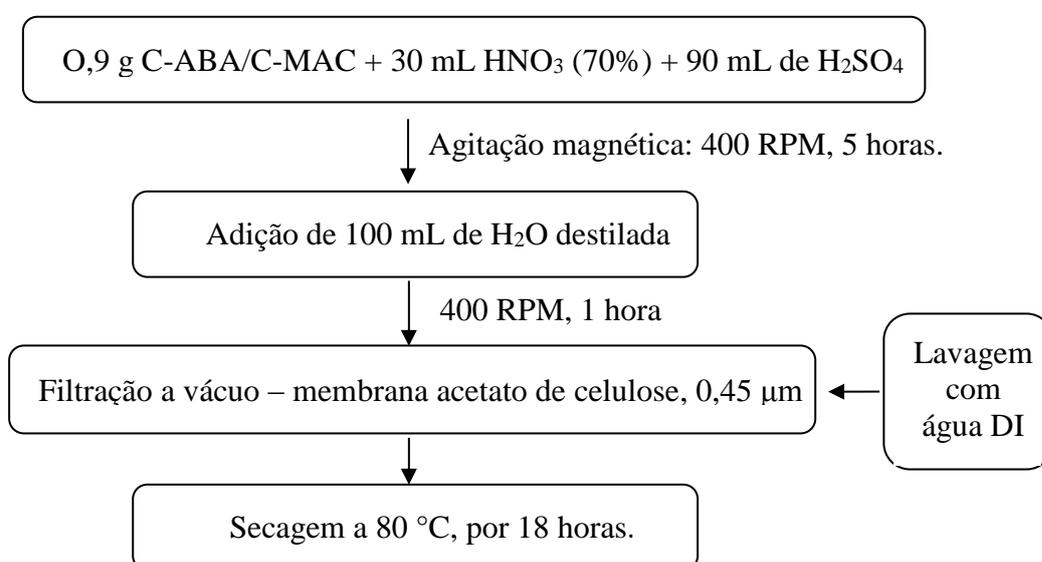


Figura 7: Fluxograma para a obtenção dos C-ABA-AC e C-MAC-AC.

Os produtos dessas funcionalizações foram nomeados como C-ABA-AC (carvão de abacate funcionalizado com ácido) e C-MAC-AC (carvão de macadâmia funcionalizado com ácido).

4.4 Tratamento dos carvões C-ABA e C-MAC com amina (AM)

Os carvões funcionalizados com ácido (C-ABA-AC e C-MAC-AC) foram moídos em um almofariz com auxílio de um pistilo e, em seguida, submetidos ao tratamento com etilenodiamina, como mostrado no fluxograma da Figura 8.

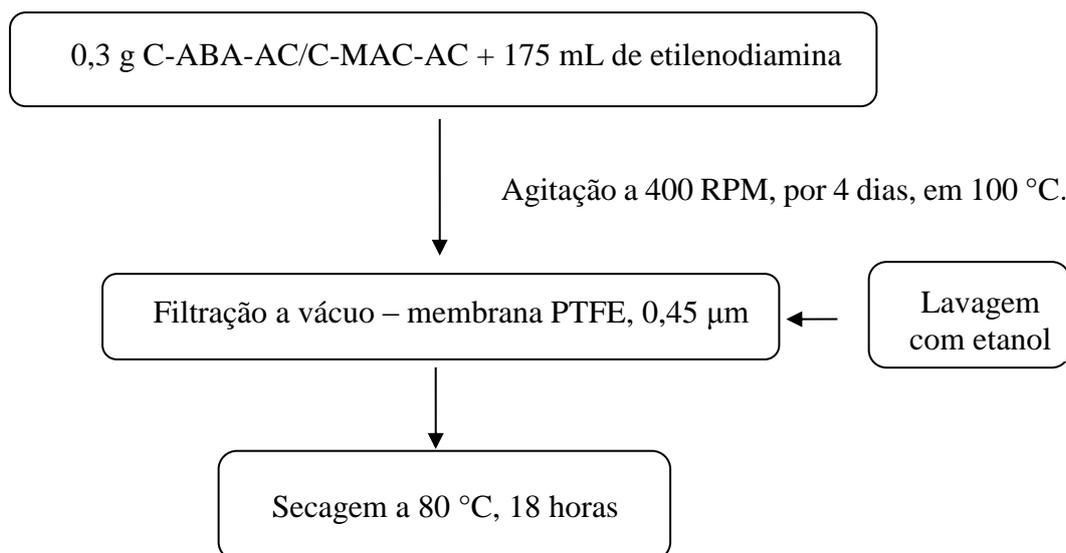


Figura 8: Fluxograma para a obtenção dos C-ABA-AM e C-MAC-AM.

Os produtos obtidos da funcionalização com etilenodiamina foram nomeados como C-ABA-AM (carvão de abacate funcionalizado com amina) e C-MAC-AM (carvão de macadâmia funcionalizado com amina).

4.5 Revestimento do carvão com TiO_2

As duas amostras de carvão funcionalizado com amina (C-ABA-AM e C-MAC-AM) foram submetidas a uma etapa de dispersão com surfactante antes do revestimento com dióxido de titânio. Para isso, uma quantidade de 0,08 g de C-ABA-AM/C-MAC-AM foi transferida para um béquer de 20 mL, ao qual adicionou-se 10 mL de água destilada e 0,18 g de dodecil sulfato de sódio (SDS). Esta mistura foi posicionada em uma ponteira ultrassônica por 30 minutos, com amplitude de 20 % e potência de 10 W.

A dispersão de carvão com SDS foi transferida para um béquer de 100 mL e 20 mL de etanol foram adicionados neste recipiente, permanecendo sob agitação magnética de 450 rpm, durante 30 minutos. Simultaneamente, em um béquer de 50 mL foi preparada a solução do precursor do dióxido de titânio adicionando-se 15 mL de etanol, 0,8 mL de isopropóxido de titânio e 0,2 mL de ácido acético. Esta solução foi mantida sob agitação magnética de 450 rpm, por 30 minutos.

Depois da agitação de ambas as misturas, a solução do precursor de dióxido de titânio foi incorporada lentamente, gota a gota, à dispersão do carvão e esta mistura foi mantida sob agitação por 2 horas.

Em seguida, ajustou-se o pH da solução em 9 com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) e adicionou-se 10 mL de etanol, continuando sob agitação magnética de 450 rpm por mais 30 minutos.

A mistura foi filtrada a vácuo com uma membrana PTFE de 0,45 μm . Durante a filtração, o compósito formado foi lavado com 250 mL de etanol. Posteriormente, realizou-se a secagem desse compósito em estufa a 80 °C, por 15 horas.

Depois de seco, o produto obtido foi moído e calcinado a 400 °C por 120 minutos, com uma rampa de aquecimento de 3 °C por minuto, em atmosfera inerte (argônio). Estes parâmetros de calcinação permitem a formação da fase anatase no compósito.

Todo o procedimento descrito neste tópico foi realizado para seis amostras no total. Tanto a amostra C-ABA-AM quanto a C-MAC-AM foram recobertas com três diferentes quantidades em massa de TiO_2 , mantendo-se fixa a massa de carvão (0,08 g). Para isso, foram variados os volumes dos reagentes da solução precursora de TiO_2 . Ou seja, as amostras com espessura intermediária de dióxido de titânio foram sintetizadas com as proporções da solução precursora já descrita anteriormente (15 mL de etanol, 0,8 mL de isopropóxido de titânio e 0,2 mL de ácido acético) e nomeadas como ABA-1.0 TiO_2 e MAC-1.0 TiO_2 . As amostras revestidas com a menor camada de dióxido de titânio tiveram as proporções dos reagentes da solução precursora reduzidas pela metade (7,5 mL de etanol, 0,4 mL de isopropóxido de titânio e 0,1 mL de ácido acético), sendo nomeadas como ABA-0.5 TiO_2 e MAC-0.5 TiO_2 . Finalmente, para a síntese dos compósitos com maior espessura de TiO_2 , utilizou-se o dobro dos volumes dos reagentes da solução precursora descritos (30 mL de etanol, 1,6 mL de isopropóxido de titânio e 0,4 mL de ácido acético), sendo nomeadas como ABA-2.0 TiO_2 e MAC-2.0 TiO_2 .

O dióxido de titânio puro foi sintetizado pela mesma rota descrita, diferenciando-se apenas na etapa de deposição gota a gota, em que a deposição não foi realizada na solução contendo carvão, mas sim na solução contendo apenas o surfactante (SDS) e água.

4.6 Caracterização dos carvões puros e tratados

Os carvões tratados foram submetidos às análises de FT-IR (espectroscopia de infravermelho) e MEV (microscopia eletrônica de varredura).

A espectroscopia no infravermelho foi usada para caracterizar os grupos químicos formados na superfície dos carvões após os tratamentos com ácido e etilenodiamina, e consequentemente, avaliar a eficiência de tais métodos. Essa análise foi empregada nas

amostras: carvões puros (C-ABA e C-MAC), carvões funcionalizados com ácido (C-ABA-AC e C-MAC-AC) e nas amostras funcionalizadas com etilenodiamina (C-ABA-AM e C-MAC-AM). As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com a realização de 12 varreduras. As amostras passaram por uma preparação prévia: foram prensadas na forma de pastilhas de KBr, em que 0,50 mg de cada amostra foi adicionada a 150 mg de KBr e, posteriormente, estas misturas foram prensadas em um disco de 1 cm de diâmetro sob uma pressão de 10 ton.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para se obter informações sobre a morfologia dos carvões puros e tratados. O objetivo maior aqui foi investigar e comparar a dispersão e distribuição das partículas de cada amostra, antes e depois de tratadas. A análise foi conduzida em um equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA 10. Primeiramente, para garantir a condutividade elétrica, as amostras foram dispersas em fita de carbono autocolante de dupla face e recobertas com um filme de 3 nm de ouro, utilizando uma tensão de operação de 15 kV sob alto vácuo e em SE (elétrons secundários).

4.7 Caracterização dos materiais sintetizados

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espalhamento Raman, ensaios MEV-FEG, caracterização textural por isothermas de N_2 e análise de reflectância difusa.

Na caracterização por DRX, o difratômetro usado é da marca PANalytical, modelo Impyrean, pertencente ao LABMAT do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. A radiação usada foi $\text{CuK}\alpha$ com operação a 40 kV e 40 mA, para valores de 2θ entre 10 e 90°, com $\Delta\theta=0,017^\circ$ e a uma velocidade de varredura de 0,42 $^\circ\text{s}^{-1}$. Pela espectroscopia de difração de raios X identifica-se a fase cristalina presente nos materiais.

A técnica de espalhamento Raman foi empregada para caracterizar os modos vibracionais dos compósitos e, conseqüentemente, suas estruturas. Ela foi realizada no Espectrofotômetro Horiba Scientific, que é operado com um laser sólido de YAG, em um comprimento de onda de 532 nm. Todos os espectros foram coletados sob mesma potência (10%), com 3 acumulações em 60 segundos, na região de 50 a 2000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no LABMAT do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

Para a obtenção de micrografias dos compósitos, a microscopia eletrônica de varredura foi operada sob uma tensão de 20 kv, com alto vácuo e no modo SE, no equipamento da marca

ZEISS, modelo EVO MA 10. As amostras foram dispersas em fita de carbono autocolante de dupla face e recobertas com filmes de 3 nm de ouro.

O ensaio MEV-FEG foi conduzido em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5310 situado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Para a análise, a amostra foi apenas dispersada em fita de carbono autocolante. A operação foi em modo SE e sob uma tensão de 5 KV.

A caracterização textural por meio de isotermas de N₂ a 77 K das amostras de carvão e dos compósitos, sucedeu-se em sua maioria no equipamento Autosorb-iQ3 (Quantachrome EUA), no Laboratório de Captura e Adsorção de CO₂, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na medida do volume de gás (N₂) adsorvido na amostra pela diferença de pressão antes e após o equilíbrio de adsorção. Antes da obtenção das isotermas, todas as amostras passaram por um tratamento prévio durante 6 horas, a uma temperatura de 150 °C, sob pressão reduzida de 10⁻⁶ bar. Algumas amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização Físico-Química da UNIFESP, pelo equipamento Quantachrome Instruments - NOVA 4200e, sob as mesmas condições.

Para obter informações sobre as características de absorção de luz dos materiais, analisou-se espectros de refletância difusa UV-Vis, originados no Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600) acoplado com uma esfera integradora. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais, localizado no Departamento de Engenharia Química da USP-Lorena.

4.8 Estudo da adsorção e fotocatalise dos materiais

Os ensaios de adsorção e fotodegradação para todos os compósitos e o TiO₂ foram realizados no Laboratório de Novos Materiais, localizado no Departamento de Engenharia Química da USP-Lorena. Com cada amostra os ensaios se sucederam como descrito a seguir. Na fase inicial, em um reator em batelada encamisado foram inseridos 0,05 g do fotocatalisador e 500 mL de solução do corante azul de metileno de concentração inicial aproximadamente 10 mg/L. Esta mistura foi mantida sob agitação magnética e no escuro até que se atingisse o equilíbrio de adsorção. Durante tempos pré-estabelecidos, retirou-se alíquotas de 2 mL que foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22 µm, sendo a concentração de corante no filtrado determinada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 673 nm. Após a determinação do equilíbrio de adsorção-dessorção, as amostras foram expostas à radiação de

uma fonte de luz artificial e iniciou-se o processo de fotocatalise. Nessa etapa, a mistura (corante e catalisador) permaneceu sob agitação magnética ao longo de todo tempo de exposição à luz (150 minutos) e a medida da concentração do corante no decorrer do tempo sucedeu-se da mesma forma da adsorção. A temperatura de todo o processo de adsorção e fotodegradação manteve-se em 25 °C, controlada pela circulação de água na jaqueta do reator

Avaliou-se a eficiência fotocatalítica de todos os materiais sintetizados (compósitos e TiO_2) sob irradiação de uma lâmpada que simula a luz solar (lâmpada Osram ultra-vitalux 300 W). Posteriormente, para alguns materiais selecionados, foi avaliada a eficiência fotocatalítica sob irradiação de uma fonte de luz no comprimento de onda do visível (lâmpada OSRAM L 36 W/954 2G11).

5 Resultados e Discussão

5.1 Funcionalização

5.1.1 Caracterização por FT-IR

Na Figura 9 estão apresentados os espectros FT-IR das amostras: C-MAC, C-MAC-AC e C-MAC-AM. Nos espectros de cada amostra estão evidenciadas as regiões que contém as bandas mais relevantes associadas aos grupos químicos formados após os tratamentos dos carvões.

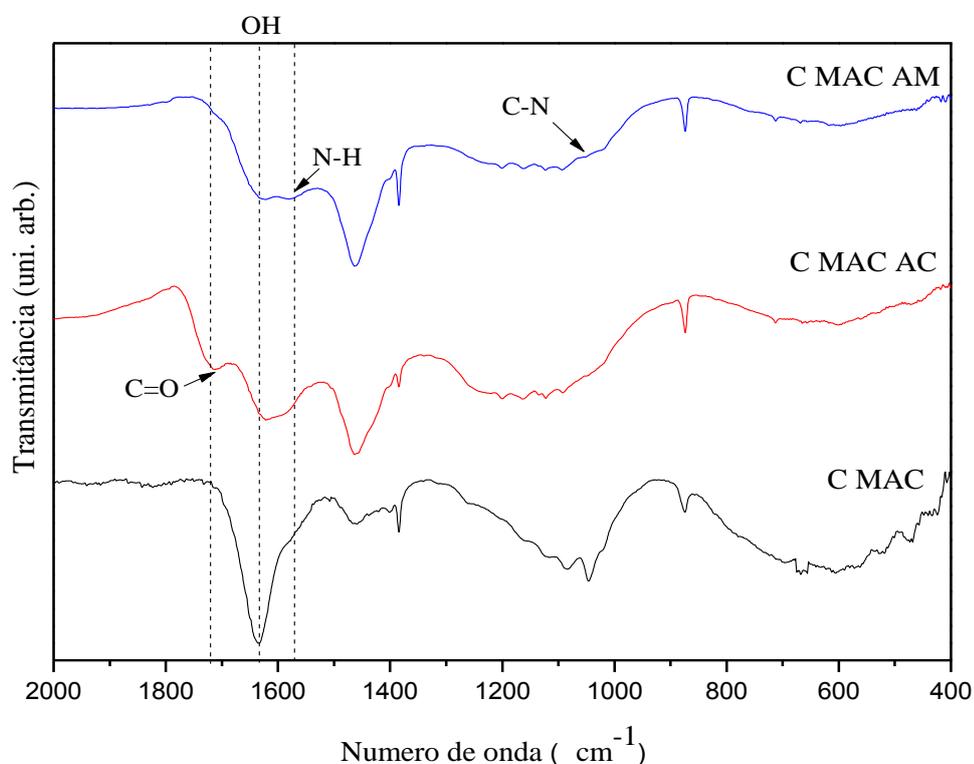


Figura 9: Espectro FT-IR das amostras C-MAC, C-MAC-AC e C-MAC-AM.

Como pode ser observado pela Figura 9, a amostra C-MAC-AC apresenta uma banda em 1700 cm^{-1} , a qual é característica do estiramento C=O que pertence ao grupo carboxílico COOH. A existência dessa banda em 1700 cm^{-1} se dá devido à ligação C-COOH adquirida na funcionalização com ácido (FERREIRA et al., 2016) e ela não aparece no espectro da amostra C-MAC (carvão de macadâmia puro). No espectro da amostra C-MAC-AM observa-se duas bandas características: em 1576 cm^{-1} que corresponde à flexão N-H em plano e em 1057 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-N (FERREIRA et al., 2016). Estas duas bandas surgem devido

ao aparecimento da ligação C-CO-NH(CH₂)₂NH₂ após o tratamento com etilenodiamina. O aparecimento das bandas específicas nos espectros dos carvões tratados sugere que foram formados grupos químicos (grupo carboxílico e grupo amida) na superfície do carvão de macadâmia após as funcionalizações. A banda referente ao número de onda de aproximadamente 1630 cm⁻¹ que aparece nos espectros das três amostras é característico da ligação OH da umidade da pastilha de KBr.

Na Figura 10 estão apresentados os espectros FT-IR das amostras: C-ABA, C-ABA-AC e C-ABA-AM. Como na Figura 9, aqui também, nos espectros de cada amostra estão evidenciadas as regiões que contém as bandas mais relevantes associadas aos grupos químicos formados após os tratamentos dos carvões.

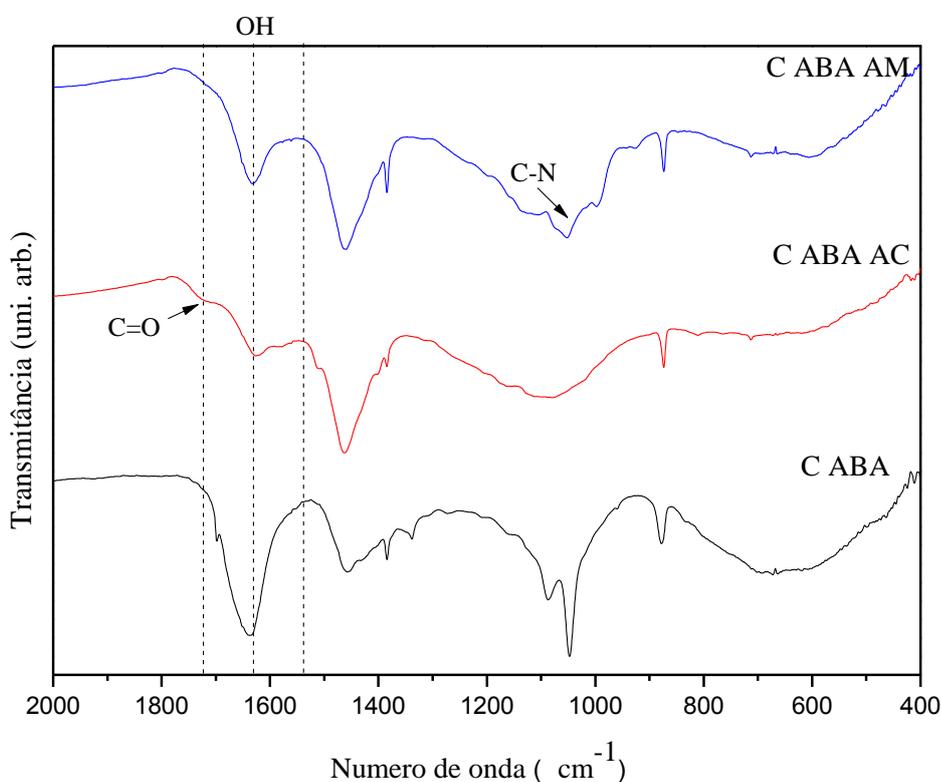


Figura 10: Espectro FT-IR das amostras C-ABA, C-ABA-AC e C-ABA-AM.

Como pode ser observado pela Figura 10, a amostra C-ABA-AC apresenta uma banda em 1721 cm⁻¹, a qual é característica do estiramento C=O que pertence ao grupo carboxílico COOH. Como já visto, a existência desta banda é devido à ligação C-COOH adquirida na funcionalização com ácido, não aparecendo no espectro da amostra C-ABA (carvão de abacate puro). Para a amostra C-ABA-AM, embora não esteja evidente a banda da flexão N-H como estava para a amostra C-MAC-AM, é possível observar a banda característica ao estiramento

C-N em 1054 cm^{-1} . Este estiramento só aparece porque há a presença da ligação CO-NH(CH₂)₂NH₂ na amostra, formada após o tratamento com etilenodiamina. Novamente, o aparecimento das bandas específicas nos espectros dos carvões tratados também sugere que foram formados grupos químicos (grupo carboxílico e grupo amida) na superfície do carvão de abacate após as funcionalizações. O pico referente ao número de onda de aproximadamente 1630 cm^{-1} que aparece nos espectros das três amostras na Figura 10 é característico da ligação OH da umidade da pastilha de KBr.

5.1.2 Caracterização por MEV

Na Figura 11 são apresentadas as micrografias das amostras C-MAC (carvão de macadâmia), C-MAC-AC (carvão de macadâmia funcionalizado com ácido) e C-MAC-AM (carvão de macadâmia funcionalizado com etilenodiamina), respectivamente. Nota-se que após os tratamentos com ácido e etilenodiamina houve uma grande melhora na distribuição das partículas dos carvões por toda extensão das amostras. Além disso, pode ser visualizado que a amostra C-MAC-AM se encontra mais homogênea. Observação semelhante pode ser feita para as amostras de carvão de abacate (C-ABA, C-ABA-AC, C-ABA-AM) apresentadas na Figura 12. Após o tratamento do carvão de abacate com ácido e etilenodiamina, as partículas apresentaram uma melhora na sua distribuição e homogeneidade.

Os círculos nas imagens das Figuras 11 e 12 destacam alguns aglomerados presentes nas amostras dos carvões antes das funcionalizações, os quais estão menos presentes nas imagens das amostras tratadas. Conclui-se que os tratamentos com ácido e etilenodiamina contribuíram para um aumento na homogeneidade dos carvões.

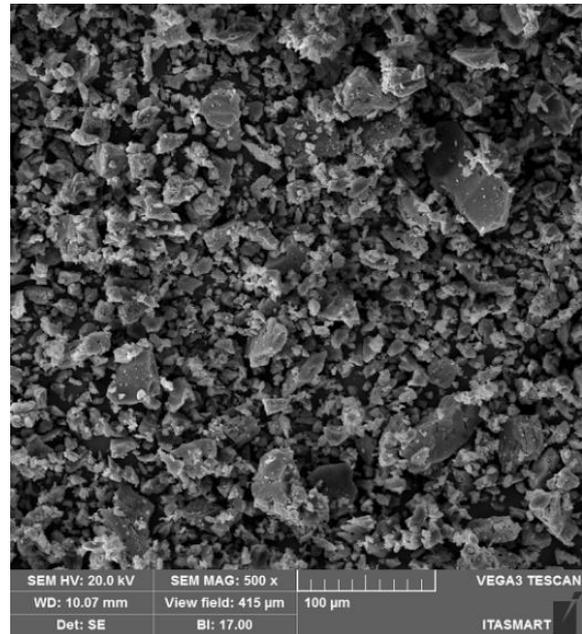
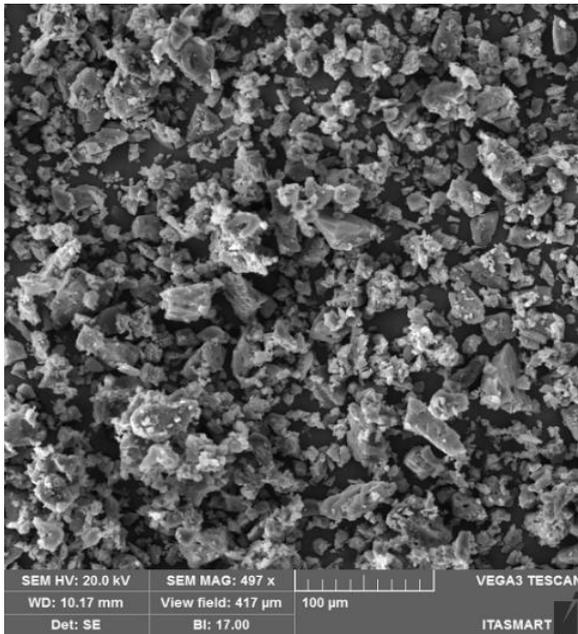
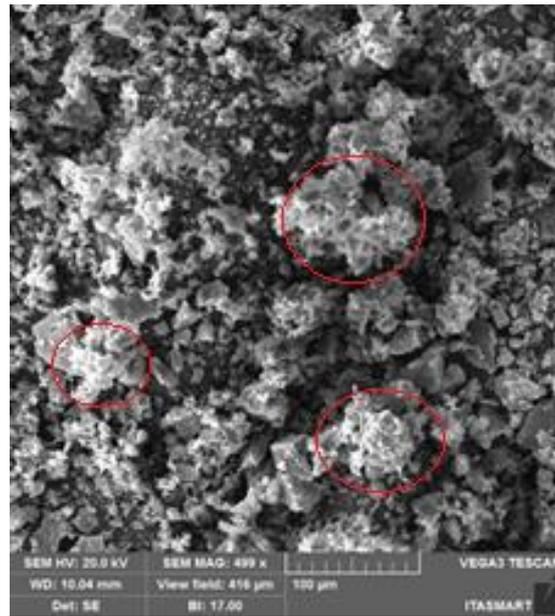


Figura 11: Micrografias das amostras C-MAC, C-MAC-AC e C-MAC-AM, respectivamente.

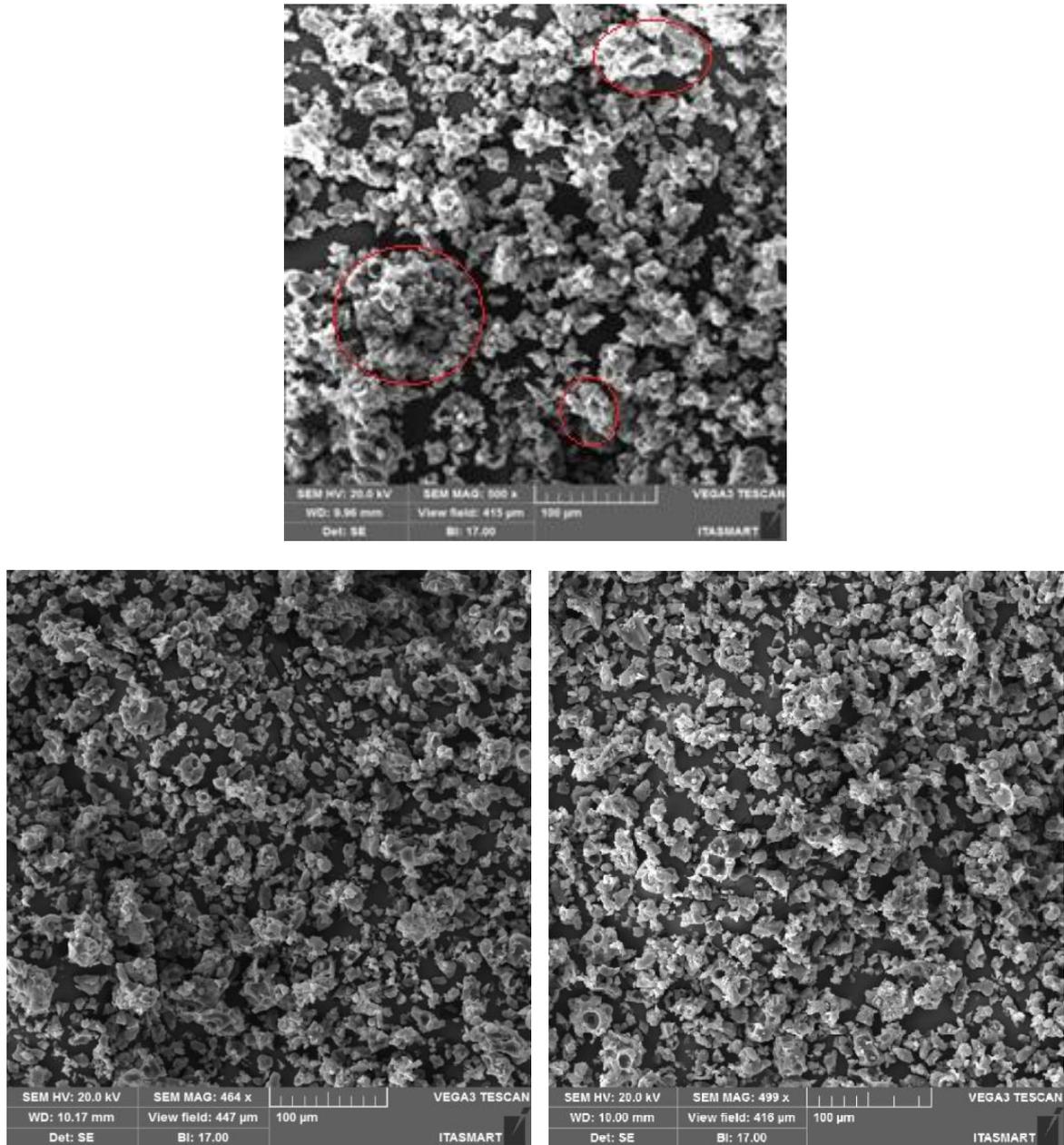


Figura 12: Micrografias das amostras C-ABA, C-ABA-AC e C-ABA-AM, respectivamente.

5.2 Caracterização dos fotocatalisadores

5.2.1 Caracterização por DRX

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada para identificar a estrutura cristalina dos materiais, assim como os tamanhos dos cristalitos.

A Figura 13 contém os difratogramas dos carvões funcionalizados, C-MAC-AM e C-ABA-AM. Os dois principais picos característicos de amostras carbonosas estão indicados na Figura 13 pelos picos $2\theta = 24^\circ$ e 44° , os quais correspondem aos planos (002) e (101) do grafite (OUZZINE et al., 2014; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2016). A baixa definição e intensidade desses picos revelam uma ordem estrutural reduzida nos materiais carbonosos.

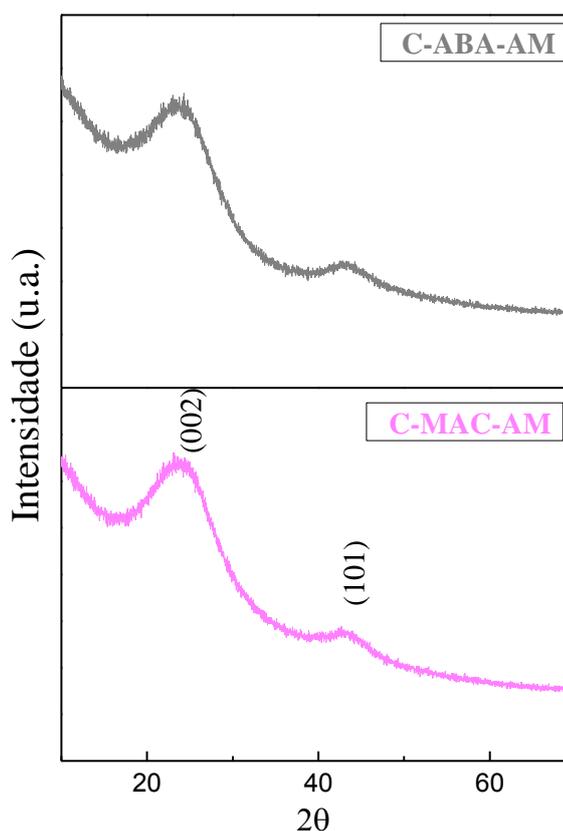


Figura 13: Difratogramas de Raios-X das amostras C-MAC-AM e C-ABA-AM.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os difratogramas das seguintes amostras: dióxido de titânio comercial (P25), TiO_2 sintetizado pela rota sol-gel, carvão de abacate e carvão de macadâmia revestidos com diferentes proporções mássicas de TiO_2 (0.5, 1.0 e 2.0 para as amostras com C-ABA, e 0.5, 1.0 e 2.0 para C-MAC). No TiO_2 sintetizado, a presença dos picos nos valores de 2θ iguais à 25.4° , 37.8° , 47.9° , 54.0° , 55.2° , 63.0° , 69.0° , 70.3° , 75.2° e 83.0°

ao decréscimo do tamanho de cristalito, pois, quanto mais largo forem os picos, menores são os tamanhos de cristalitos (confirmado pelos valores obtidos na Tabela 1). Além disso, a estrutura do substrato (carvão) pode interferir na cristalinidade do compósito (OUZZINE et al., 2014; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2016). Um deslocamento mínimo dos picos ao longo de 2θ em comparação com o TiO_2 puro pode ser causado pela dopagem de carbono na rede do TiO_2 , pois além do comprimento da ligação Ti-C ser maior do que da ligação Ti-O, o raio do átomo de carbono é maior que o raio do átomo de oxigênio, acarretando assim uma distorção na rede do TiO_2 .

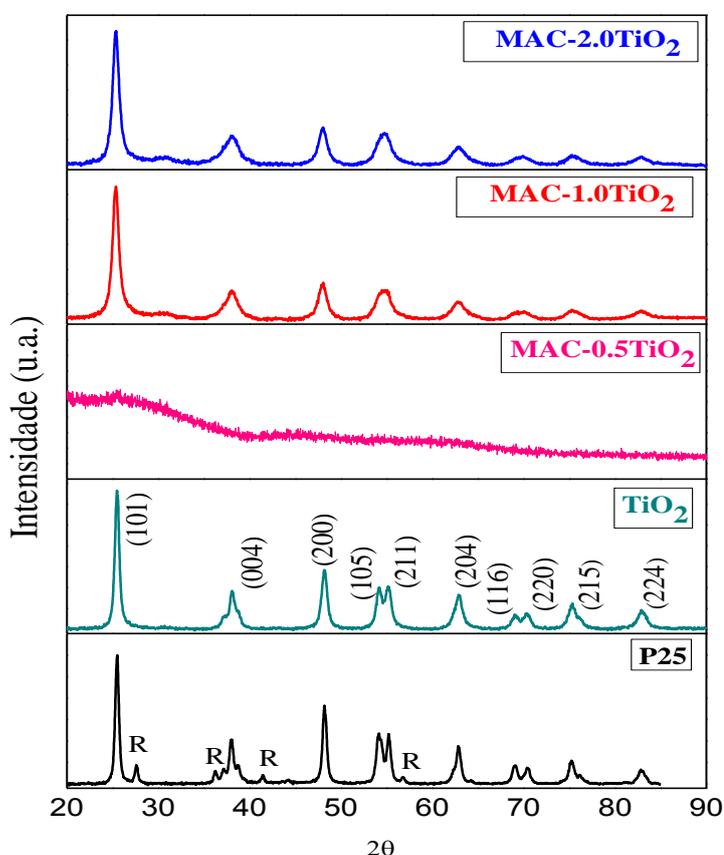


Figura 15: Difratoogramas de Raios-X das amostras P25, TiO_2 sintetizado e dos compósitos formados por carvão de macadâmia recoberto por TiO_2 .

Também pela Figura 15, nota-se que o compósito MAC-0.5TiO_2 se constitui de uma estrutura amorfa, pois não apresenta reflexões definidas. Nesta amostra, a intensidade de espalhamento do carvão pode ter sido muito maior do que a dos componentes cristalinos ou o TiO_2 formado é parcialmente cristalino. A hipótese de que o TiO_2 formado no compósito MAC-0.5TiO_2 tenha uma cristalinidade parcial poderia ser explicada pela possibilidade das partículas

de TiO₂ estarem bem dispersas na superfície do carvão. Esta dispersão levaria a uma grande energia interfacial entre o TiO₂ e o carvão que precisaria ser vencida para formar a rede cristalina durante a calcinação do material (WANG et al., 2009; MARTINS et al., 2017).

Com base nos difratogramas obtidos, o tamanho de cristalito das amostras foi determinado pela equação de Scherrer (Eq. 7) (PERMANA et al., 2014; MARTINS et al., 2017):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

em que D é o tamanho de cristalito (nm), λ (0,154 nm) é o comprimento de onda da radiação raios X, k é uma constante (0,94), β é a largura a meia altura do pico anatase (101) (em radianos) e o θ corresponde ao pico em 25,4°.

Os valores obtidos pela Equação 7 são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Tamanho de cristalitos das amostras sintetizadas.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
TiO ₂	21
ABA- 0.5TiO ₂	11
ABA- 1.0TiO ₂	10
ABA- 2.0TiO ₂	11
MAC-1.0TiO ₂	11
MAC- 2.0TiO ₂	12

Como mostrado na Tabela 7, os compósitos possuem tamanhos médios de cristalito que variam de 10 a 12 nm, bem menores do que para o TiO₂ puro (21 nm). Esta redução está associada possivelmente com a diferença de aglomerados de cristais formados nas diferentes nucleações, pois a rota de formação dos compósitos conta com maior quantidade de sítios nucleantes disponíveis (no carvão) do que a rota de síntese do TiO₂ puro.

5.2.2 Caracterização por espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é um método eficaz para a investigação de propriedades estruturais e vibracionais dos materiais, as quais são associadas com bandas específicas no espectro Raman. Diferentes posições e alargamento dessas bandas no espectro de uma determinada estrutura relaciona-se com efeitos de não estequiometria, pressão de superfície, entre outros (ZHANG et al., 2000; CHOI; JUNG; KIM, 2004).

De acordo com a análise do grupo fatorial, a anatase possui seis modos Raman ativos: A_{1g} , 2 B_{1g} e 3 E_g , os quais aparecem no espectro em: 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g) (OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978; CHOI; JUNG; KIM, 2004). A Figura 16 mostra o espectro Raman do TiO_2 sintetizado neste trabalho. Nesse espectro são observados os modos vibracionais da anatase E_g , B_{1g} e A_{1g} , concordando com a estrutura cristalina observada no difratômetro de raios-X dessa amostra. Além disso, o intenso modo E_g bem resolvido em $142,7\text{ cm}^{-1}$ correspondente a vibração externa da estrutura anatase e indica que a fase anatase formada alcança uma ordem de longo alcance (ZHANG et al., 2000).

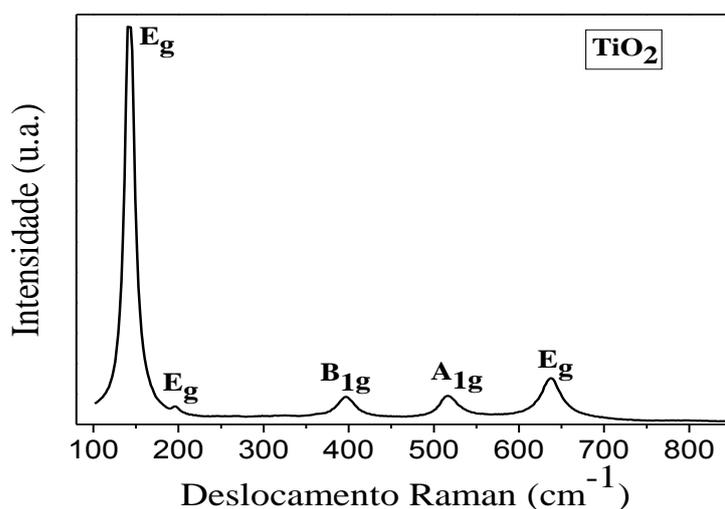


Figura 16: Espectro Raman do TiO_2 sintetizado e atribuição dos modos normais de vibração.

Para efeito de comparação entre os compósitos e a amostra de TiO_2 sintetizado, as frequências do modo vibracional de menor frequência, E_g , juntamente com sua largura à meia altura (FWHM) são apresentadas na Tabela 2 e Figura 17 para os compósitos ABA-xTiO_2 , e na Tabela 3 e Figura 18 para os compósitos MAC-xTiO_2 .

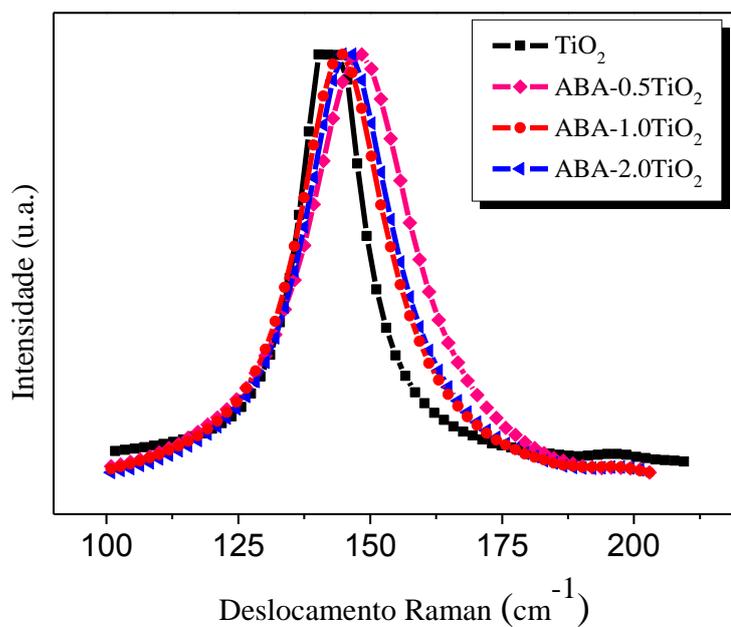


Figura 17: Modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos ABA-xTiO_2 .

Tabela 2 - Frequência e FWHM do modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos ABA-xTiO_2 .

Amostra	Frequência (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
TiO_2	142,7	15,1
ABA-0.5TiO_2	148,0	25,2
ABA-1.0TiO_2	144,9	22,6
ABA-2.0TiO_2	144,8	22,4

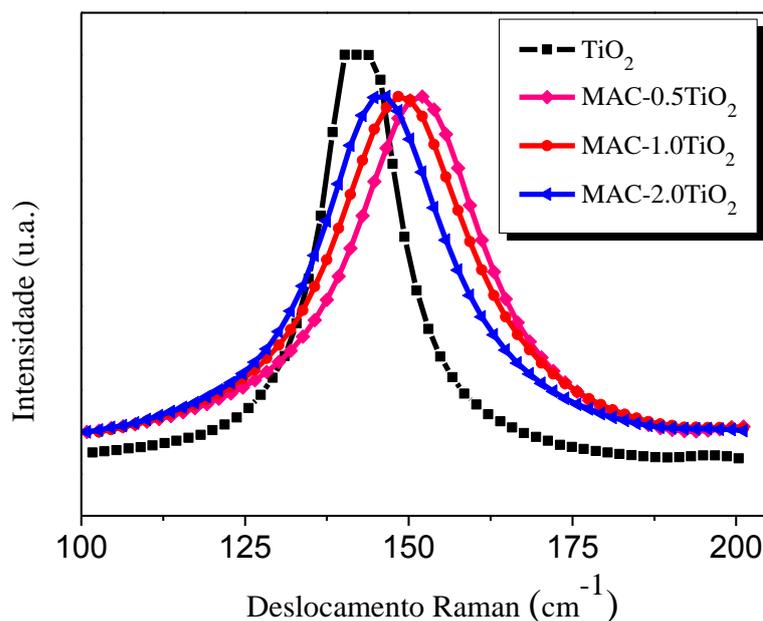


Figura 18: Modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos $MAC-xTiO_2$.

Tabela 3 - Frequência e FWHM do modo vibracional anatase E_g para o TiO_2 e compósitos $MAC-xTiO_2$.

Amostra	Frequência (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
TiO_2	142,7	15,1
$MAC-0.5TiO_2$	151,2	25,2
$MAC-1.0TiO_2$	148,9	26,7
$MAC-2.0TiO_2$	146,1	24,8

Pela análise dos dados das Tabelas 2 e 3 e Figuras 17 e 18, nota-se que todos os compósitos apresentam um deslocamento do modo E_g para frequências maiores, juntamente com alargamento nos seus picos, quando comparados com o TiO_2 . Essas variações possivelmente estão relacionadas com o decréscimo do tamanho de cristalito nos compósitos, compatíveis com as medidas apresentadas pela difratometria de raios-X (Tabela 1). Tal fato é recorrente na literatura e é explicado por diferentes efeitos nas propriedades estruturais e vibracionais, como não estequiometria de oxigênio e variações na constante de força (ZHANG et al., 2000; XU; ZHANG; YAN, 2001; CHOI; JUNG; KIM, 2004).

A contração de volume associada à diminuição dos tamanhos de cristalitos aumenta as constantes de força devido às distâncias interatômicas menores. Essas constantes de forças estão diretamente relacionadas também com os deslocamentos nos modos vibracionais (CHOI; JUNG; KIM, 2004).

O deslocamento e alargamento do pico E_g nos espectros dos compósitos pode ter sido causado por uma não estequiometria de átomos de oxigênio na interface C-TiO₂, já que esse deslocamento é mais proeminente para os compósitos que contém uma menor espessura de TiO₂ recobrindo os carvões (ABA-0.5TiO₂ e MAC-0.5TiO₂).

As Figuras 19 e 20 apresentam os demais modos vibracionais da anatase e da fase carbonosa dos compósitos ABA-xTiO₂ e MAC-xTiO₂, respectivamente.

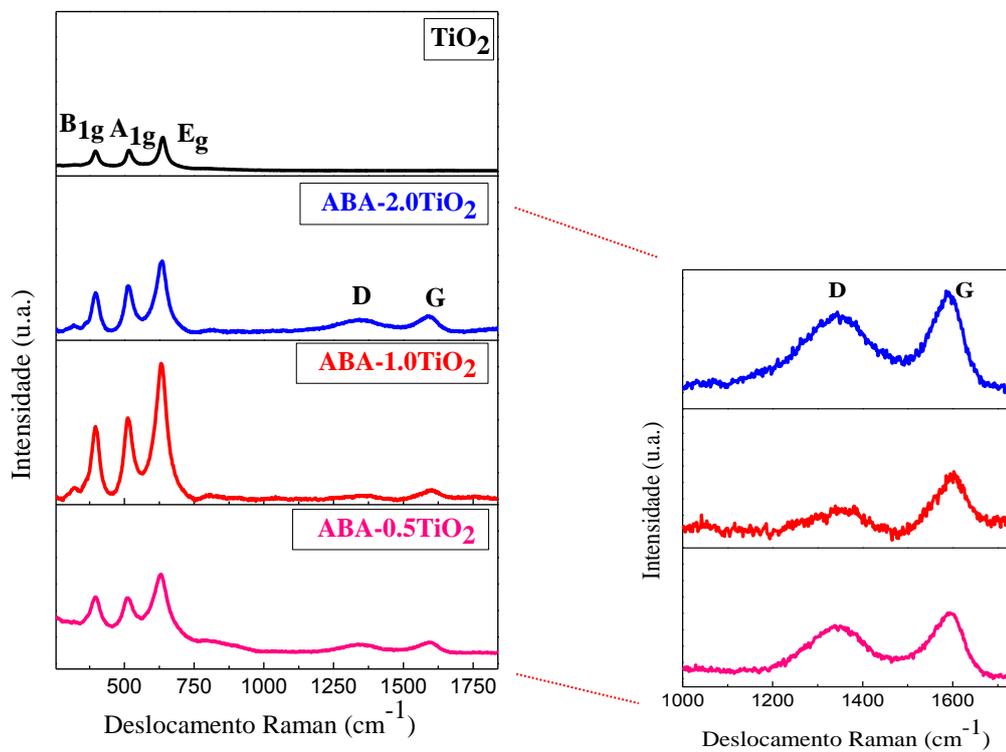


Figura 19: Espectros Raman para o TiO₂ sintetizado e compósitos ABA-xTiO₂.

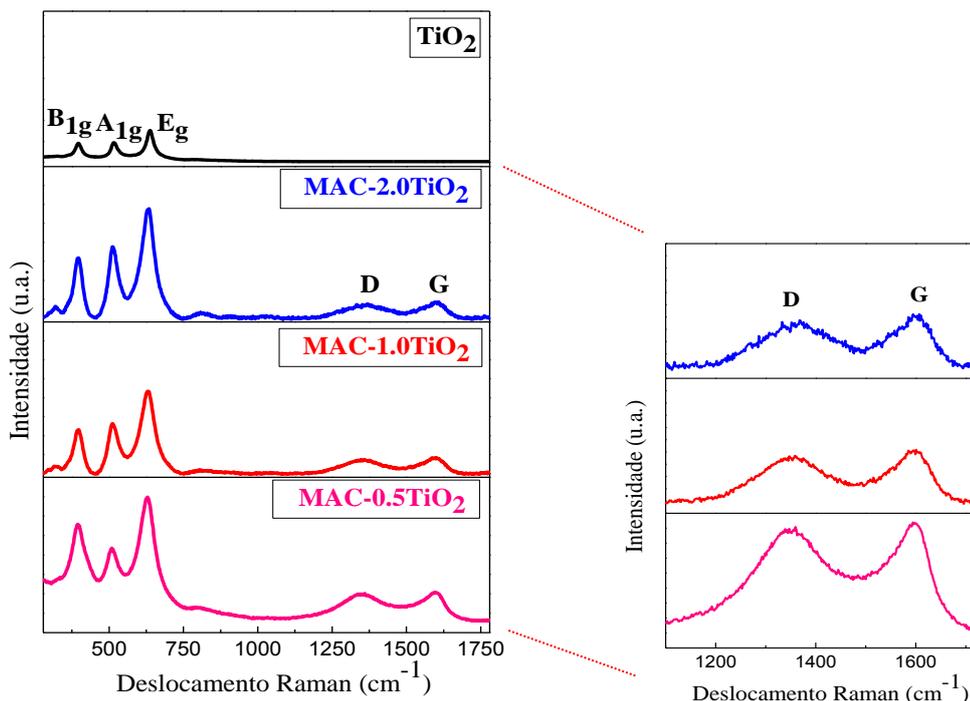


Figura 20: Espectros Raman para o TiO_2 sintetizado e compósitos MAC-xTiO_2 .

Nos espectros Raman de materiais carbonosos, a banda em aproximadamente 1351 cm^{-1} corresponde ao modo D e está relacionada à porção desordenada, já o modo G situado em aproximadamente 1590 cm^{-1} está associado com estrutura ordenada do grafite (LIANG et al., 2018). Para os compósitos MAC-xTiO_2 observa-se que as intensidades das bandas D e G diminuem ao passo que a espessura de TiO_2 neles aumenta (Fig. 20). Essa redução pode ter sido induzida por efeitos de contração na superfície do carvão pelas partículas do TiO_2 , causando um decaimento de amplitudes vibracionais e afetando a intensidade das bandas Raman, ou a camada espessa do TiO_2 nesses compósitos fez com que a intensidade do laser durante a análise atingisse o carvão mais fracamente. Para os compósitos ABA-1.0TiO_2 e ABA-2.0TiO_2 (Fig. 19), as intensidades das bandas D e G não decrescem da mesma forma que para os compósitos MAC-xTiO_2 , quando se aumenta a quantidade de dióxido de titânio na camada revestida. Isto sugere que houve uma menor interação carvão- TiO_2 nos compósitos ABA-1.0TiO_2 e ABA-2.0TiO_2 , formando partículas de TiO_2 fora do carvão e fragmentos do carvão parcialmente descobertos.

Embora a amostra MAC-0.5TiO_2 tenha apresentado um difratograma de raios-X com uma composição estrutural amorfa, o seu espectro Raman apresentou modos vibracionais associados ao da anatase. A técnica DRX em geral, reflete uma ordem de longo alcance dos

materiais, fornecendo uma informação estrutural de diversas células unitárias. Já o método de espalhamento Raman com uma sonda local é mais sensível e fornece informações de uma microestrutura mais localmente (ZHANG et al., 2000). Assim, infere-se que o compósito MAC- 0.5TiO₂ possivelmente apresenta uma cristalinidade parcial.

5.2.3 Caracterização por MEV-FEG

A seguir serão mostradas micrografias MEV e FEG dos carvões (C-ABA-AM e C-MAC-AM), como também, imagens com diferentes ampliações de todos os materiais sintetizados.

A Figura 21 contém micrografias (a e b) do dióxido de titânio sintetizado. Observa-se que apesar de haver alguns aglomerados presentes na amostra, a síntese do TiO₂ em um meio com surfactante gerou partículas de tamanhos reduzidos. Isso foi possível devido ao grande número de sítios nucleantes fornecidos pelo surfactante que possibilita a formação de partículas de TiO₂ por toda a extensão da solução.

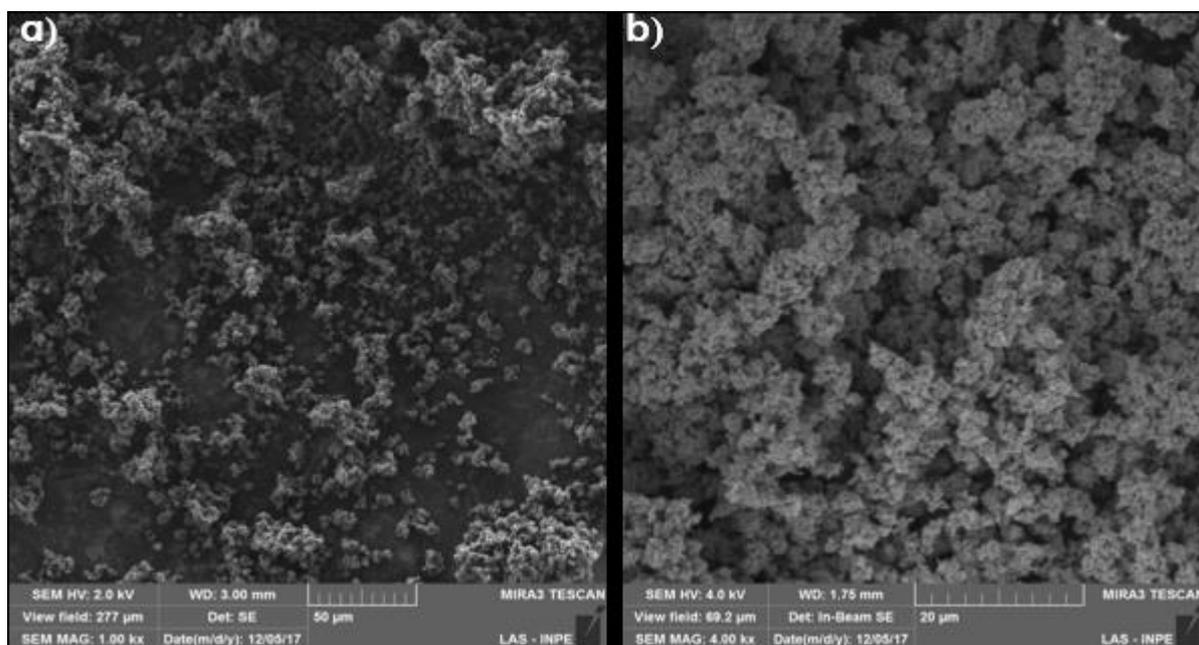


Figura 21: Micrografias (a e b) do TiO₂ sintetizado.

Na Figura 22 estão apresentadas micrografias da amostra C-MAC-AM. A observação das imagens dos carvões e do TiO_2 puro facilitará distinguir posteriormente, nas imagens dos compósitos C- TiO_2 , o que é carvão e o que são partículas do semiconductor.

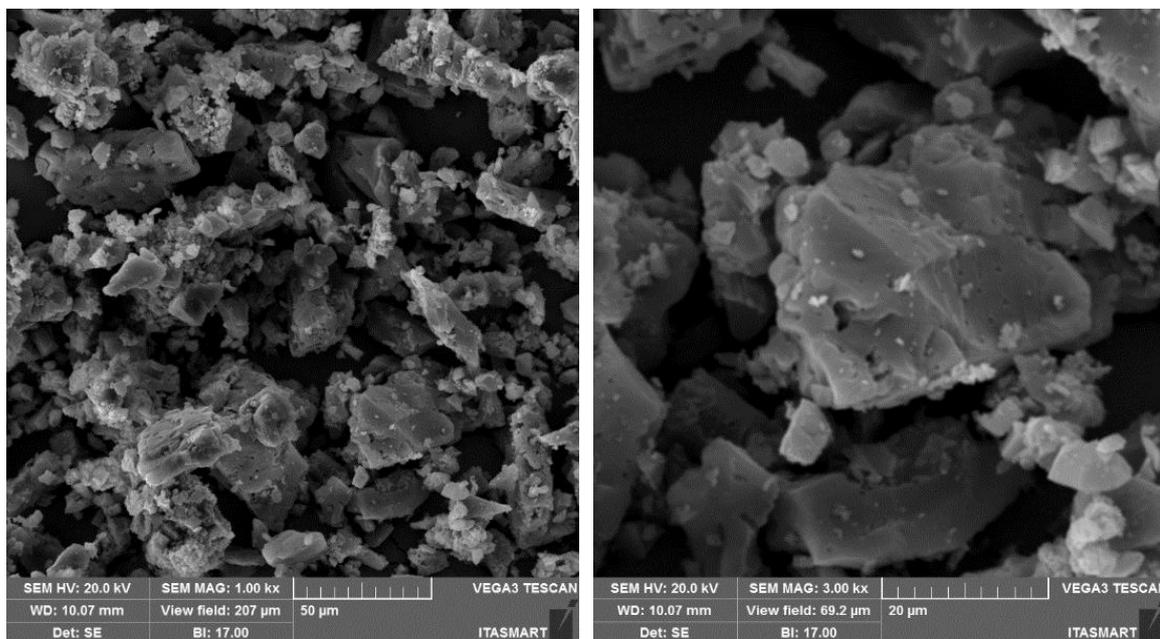


Figura 22: Micrografias da amostra C-MAC-AM.

Na Figura 23 são apresentadas micrografias (a, b e c) do compósito MAC-0.5 TiO_2 . Na micrografia 23-a percebe-se pontos na amostra em que há a presença de fragmentos de carvão parcialmente descobertos (círculos), com poucas partículas de TiO_2 recobrindo o carvão. Na micrografia 23-b é possível observar uma porção da superfície do carvão praticamente sem revestimento (seta) e na micrografia 23-c, com alta resolução (FEG), também se observa regiões na superfície do carvão sem revestimento e outras regiões com uma camada volumosa de partículas de TiO_2 na superfície (setas).

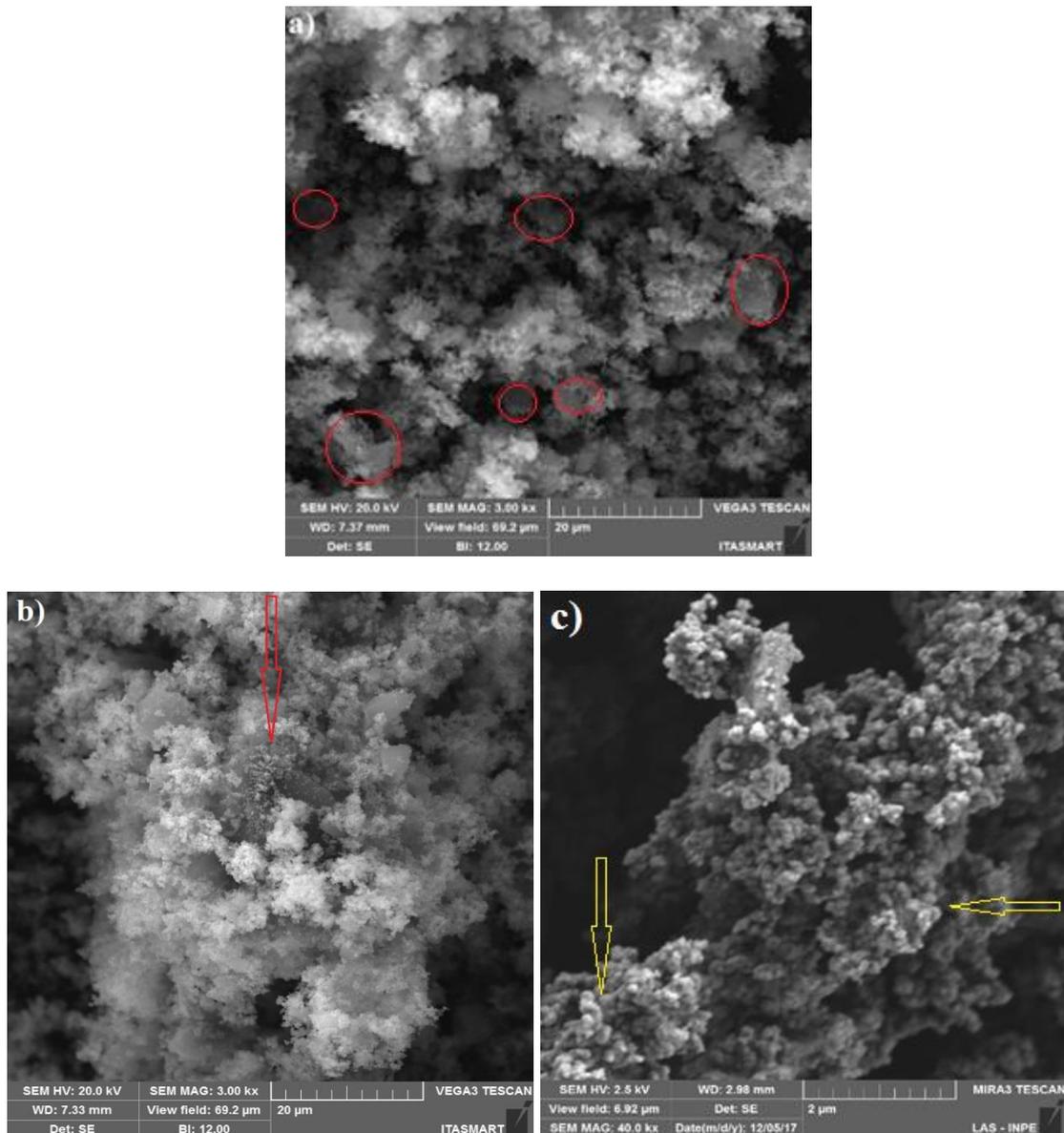


Figura 23: Micrografias (a, b e c) do compósito MAC-0.5TiO₂.

A Figura 24 possui micrografias (a, b e c) do compósito MAC-1.0TiO₂. Na micrografia 24-a é possível observar menos fragmentos de carvão descobertos do que nas micrografias do compósito MAC-0.5TiO₂. A micrografia 24-b contém uma partícula do compósito MAC- 1.0TiO₂ com uma camada homogênea de TiO₂ em sua composição, e a micrografia 24- c possui maior aumento e resolução em que é possível observar o arranjo das partículas de TiO₂ recobrimdo uma região da amostra.

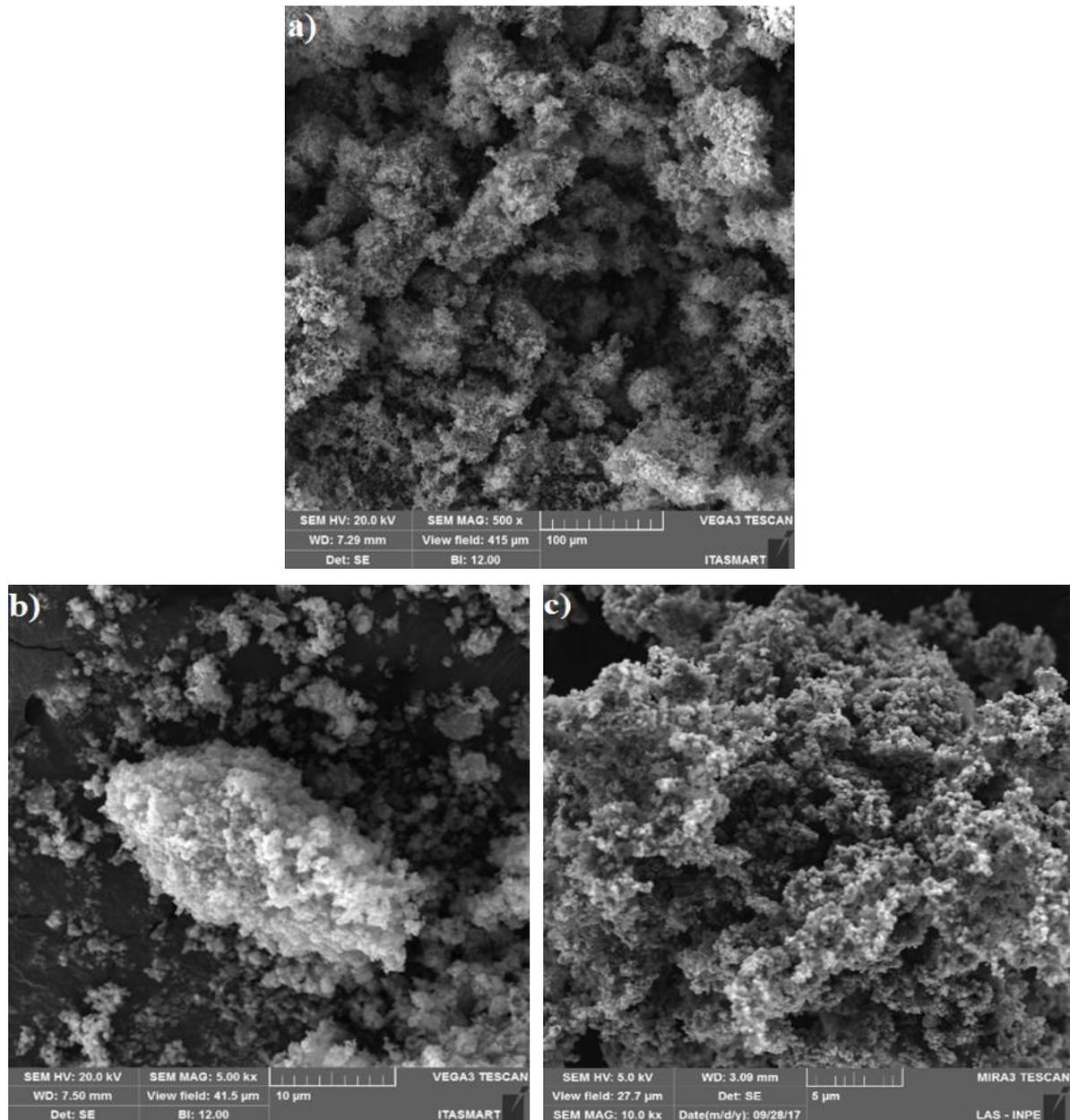


Figura 24: Micrografias (a, b e c) da amostra MAC-1.0TiO₂.

Na Figura 25 são mostradas micrografias (a, b e c) referentes a amostra MAC-2.0TiO₂. Nas micrografias 25-a e 25-b é possível observar que em geral os fragmentos de carvão estão bem recobertos por TiO₂, pois é mais difícil encontrar suas superfícies descobertas. Na micrografia 25-c é possível observar um fragmento de carvão totalmente recoberto com uma camada volumosa e homogênea de partículas de TiO₂.

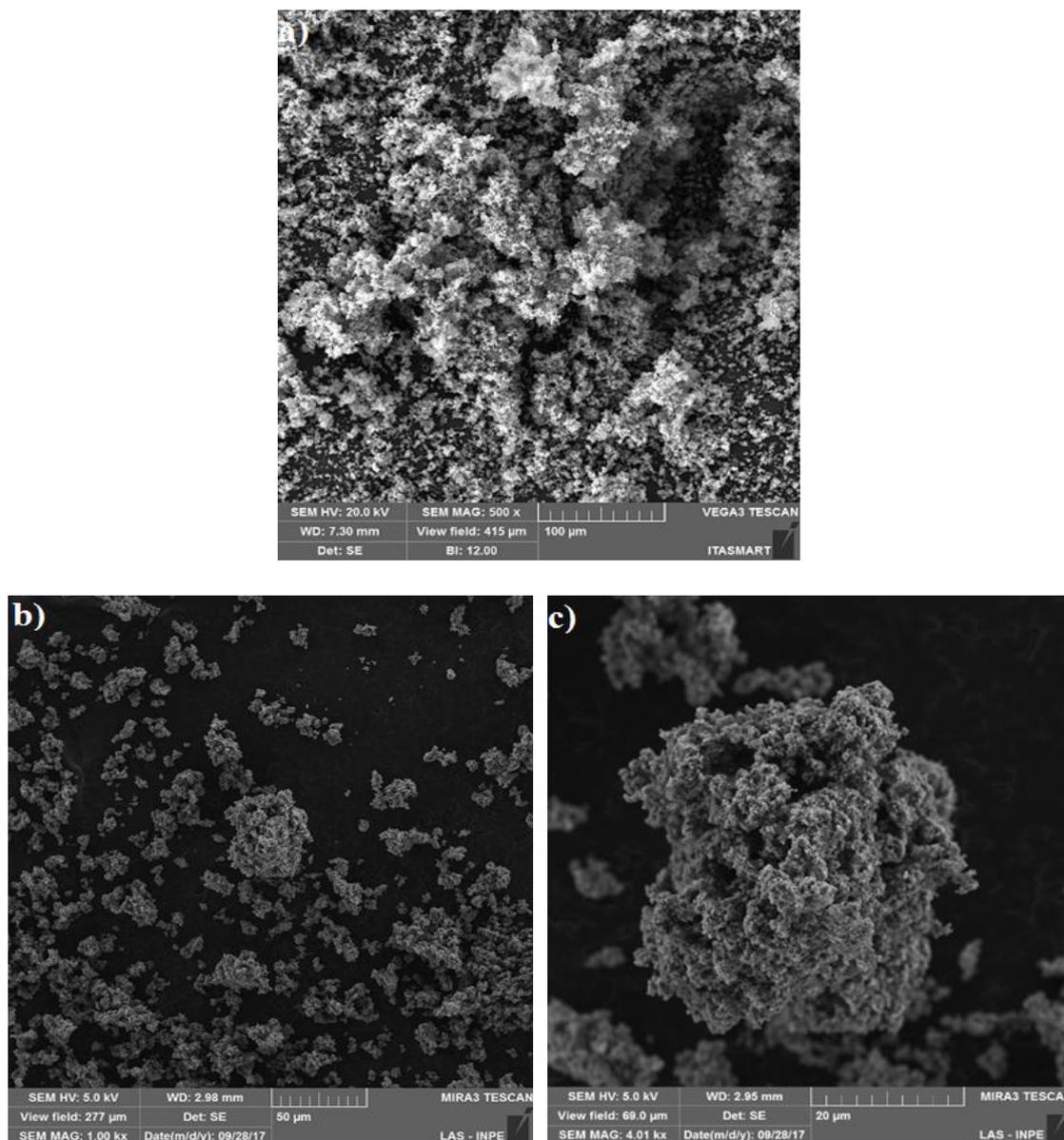


Figura 25: Micrografias (a, b e c) da amostra MAC-2.0TiO₂.

Na Figura 26 estão apresentadas micrografias do carvão C-ABA-AM e as Figuras 27, 28 e 29 contém micrografias referentes as amostras ABA-xTiO₂. Da mesma forma que para as Figuras anteriores, aqui também foram inseridas micrografias do carvão (C-ABA-AM) sem revestimento antes das micrografias dos compósitos (ABA-xTiO₂) para se comparar mais facilmente ele puro e ele com revestimento de partículas de TiO₂.

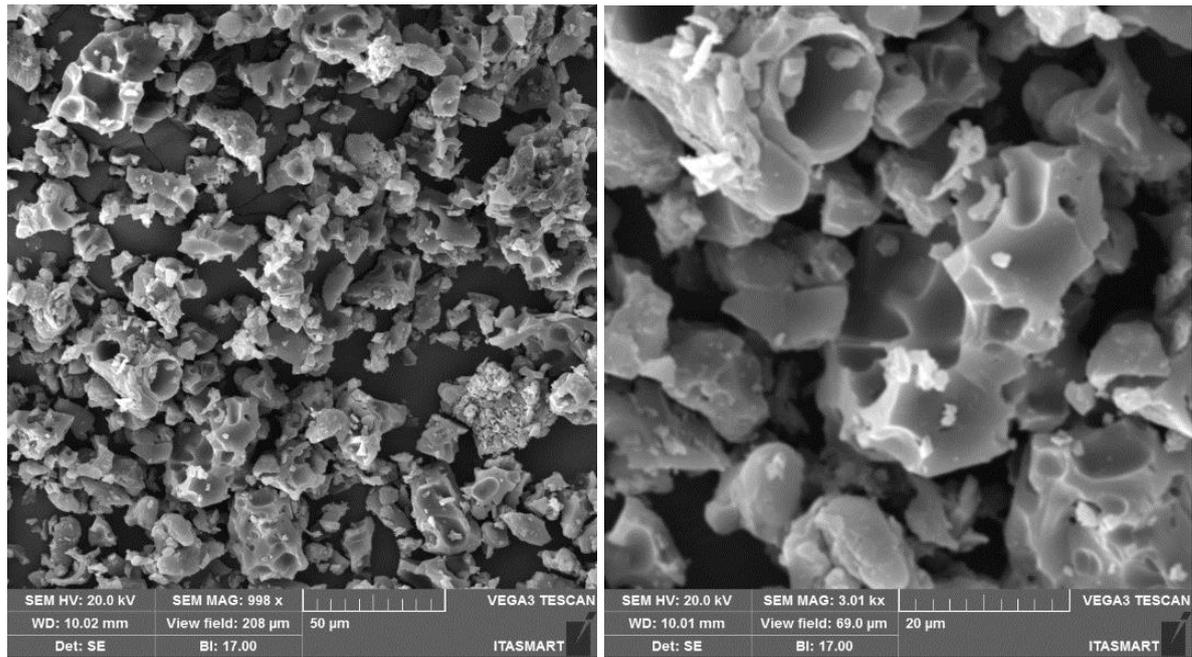


Figura 26: Micrografias da amostra C-ABA-AM.

Na Figura 27 são mostradas micrografias (a, b e c) do compósito ABA-0.5TiO₂. Na micrografia 27-a observa-se que em geral, os fragmentos de carvão não possuem uma camada de revestimento volumosa em sua extensão, mas sim poucas partículas de TiO₂ depositadas em suas superfícies, como evidenciados pelos círculos. Na micrografia 27-b é possível observar partículas de carvão parcialmente revestidas e na micrografia 27-c observa-se superfícies de carvão descobertas (setas).

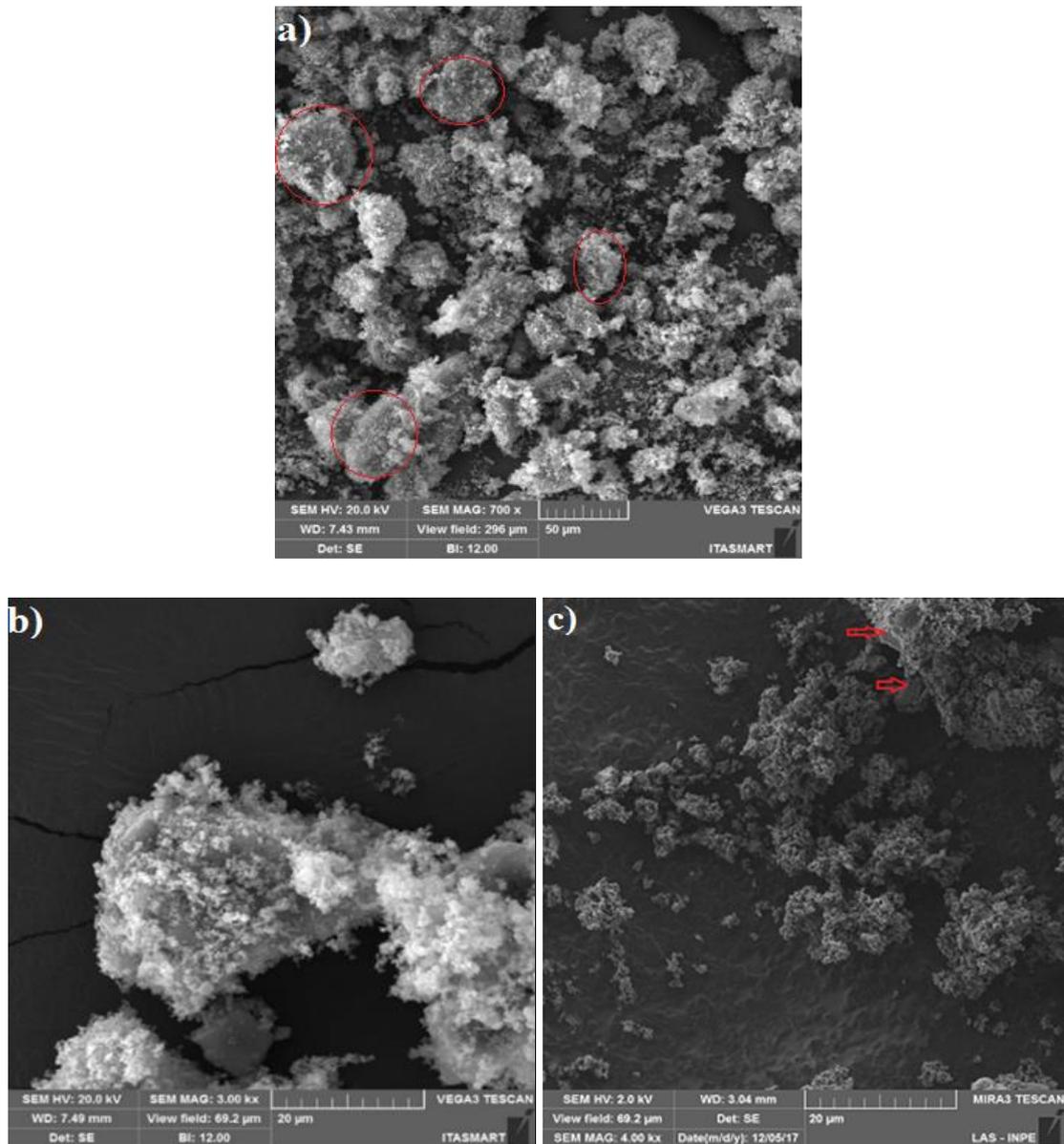


Figura 27: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-0.5TiO₂.

Na Figura 28 são apresentadas micrografias (a, b e c) do compósito ABA-1.0TiO₂. Nas micrografias 28-a e 28-b nota-se pontos (setas) da amostra ABA-1.0TiO₂ em que há a presença de fragmentos de carvão parcialmente revestidos com TiO₂, nos quais é possível visualizar superfícies de carvão descobertas. No entanto, pela micrografia 28-c observa-se também pontos na amostra com partículas de carvão contendo uma camada volumosa de TiO₂ em sua volta (círculos).

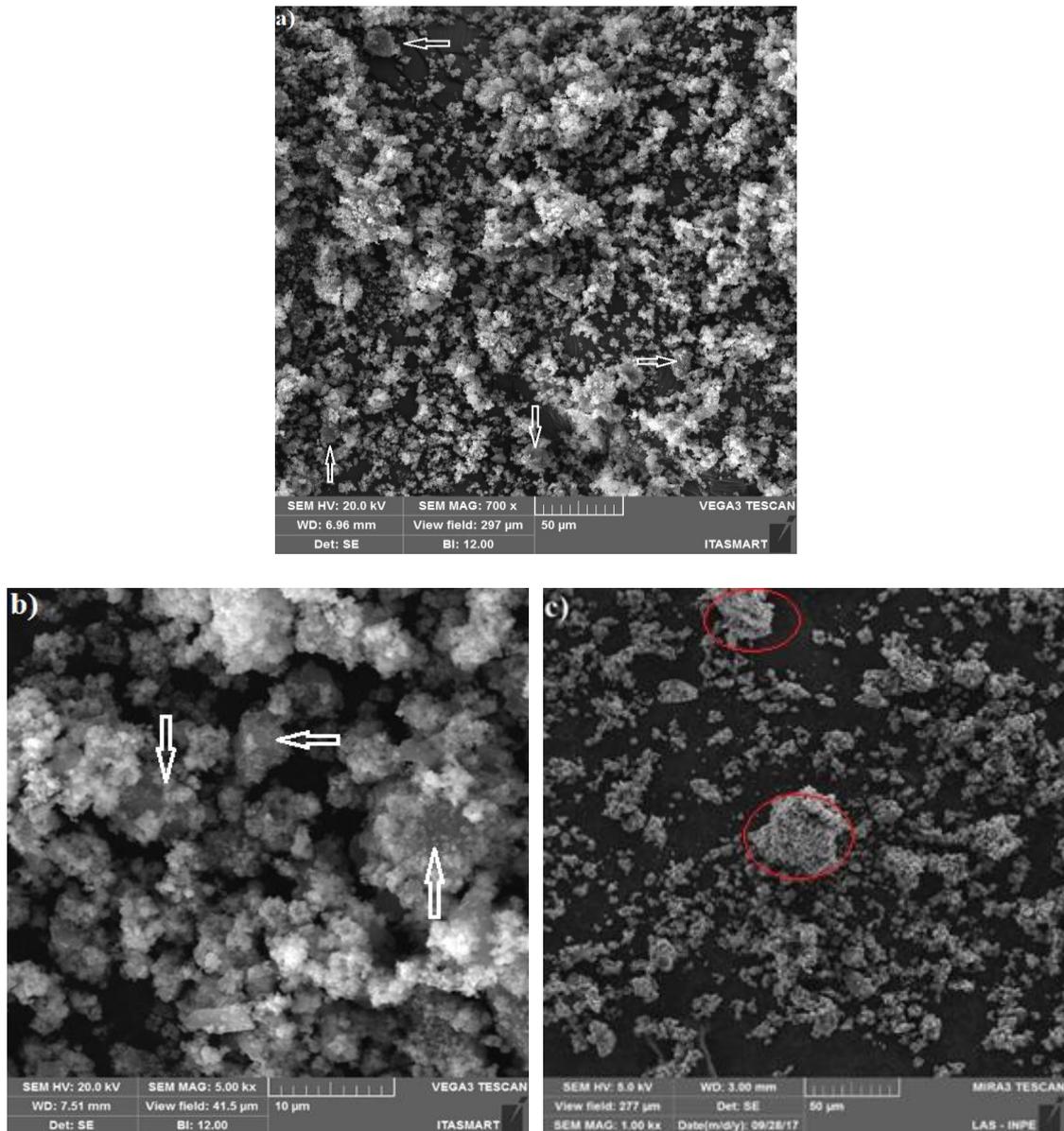


Figura 28: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-1.0TiO₂.

Na Figura 29 as micrografias (a, b e c) correspondem ao ABA-2.0TiO₂. Nas micrografias desse compósito observa-se uma certa heterogeneidade em sua composição. Nas micrografias 29-a e 29-b observa-se fragmentos de carvão descobertos (círculos), porém também se nota a presença de carvão revestido com uma volumosa camada de TiO₂. Na micrografia 29-c (maior aumento e resolução) é possível visualizar um desses fragmentos de carvão que contém uma camada revestida volumosa de partículas de TiO₂.

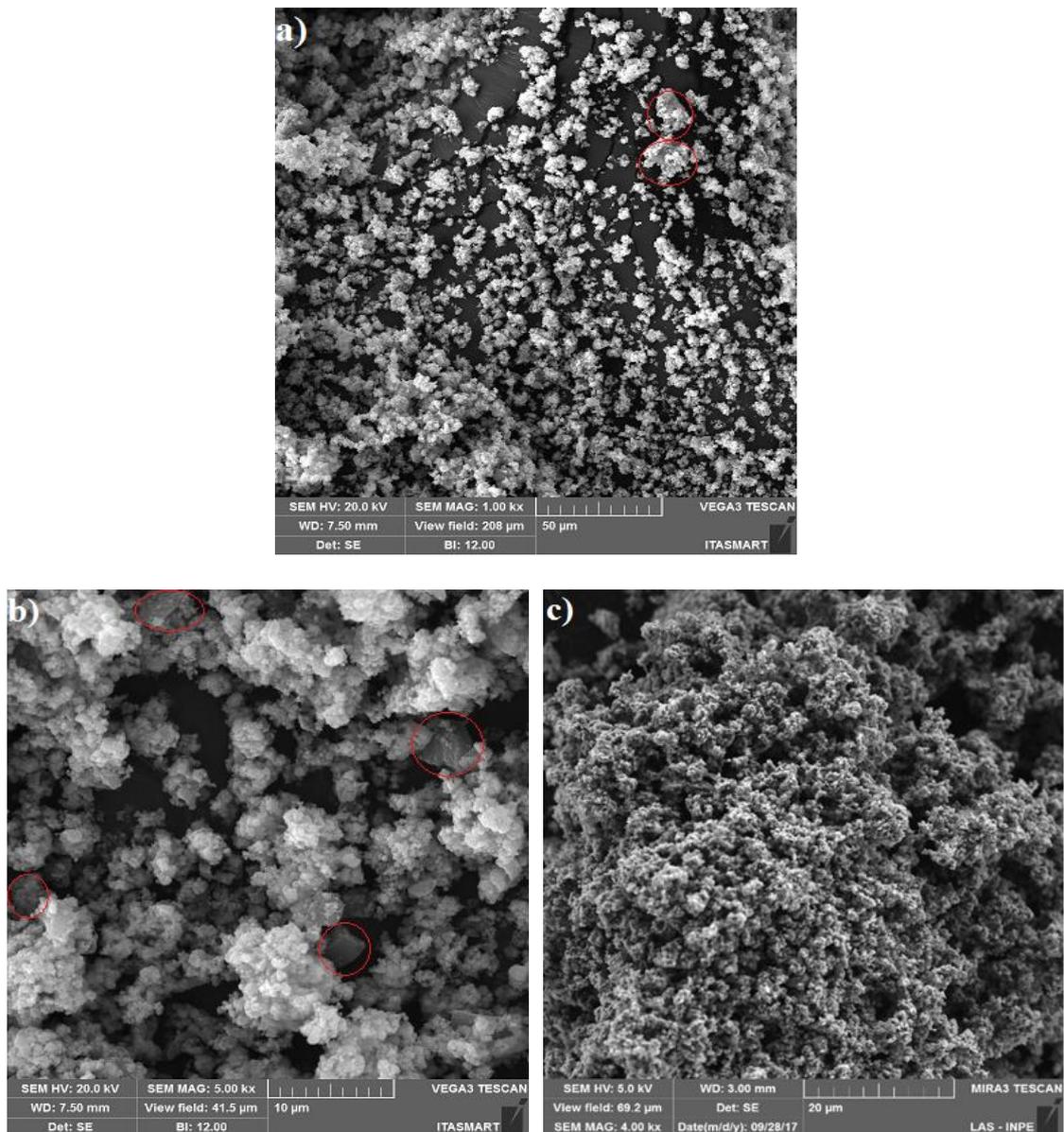


Figura 29: Micrografias (a, b e c) da amostra ABA-2.0TiO₂.

Finalmente, com base em todas as micrografias apresentadas, deduz-se que a medida que se aumenta a quantidade de TiO₂ no revestimento do carvão C-MAC-AM, menos se observa partículas de carvão descobertas. Ao contrário, quando há um aumento na quantidade mássica de TiO₂ nos compósitos ABA-xTiO₂ é observada uma certa heterogeneidade nas amostras, com pontos possuindo uma volumosa camada revestida e, outros, parcialmente descobertos. Tal heterogeneidade observada nas micrografias dos compósitos ABA-1.0TiO₂ e ABA-2.0TiO₂ foi também refletida nas intensidades das bandas dos seus espectros Raman, em

que quando se aumentou a espessura de TiO_2 nos compósitos ABA- $x\text{TiO}_2$ não foi observado uma redução na intensidade das bandas D e G (características do carvão) como foi observada nos espectros Raman dos compósitos MAC- $x\text{TiO}_2$. Como visto, a redução na intensidade das bandas D e G sugere uma boa interação entre carvão e dióxido de titânio, pois, ela pode ter sido induzida por efeitos de contração na superfície do carvão pelas partículas do TiO_2 , causando um decaimento de amplitudes vibracionais. Isto sugere que houve uma menor interação carvão- TiO_2 nos compósitos ABA-1.0 TiO_2 e ABA-2.0 TiO_2 , formando partículas de TiO_2 fora do carvão e fragmentos do carvão parcialmente descobertos, em concordância com o que foi observado nas micrografias dos compósitos ABA- $x\text{TiO}_2$.

5.2.4 Caracterização Textural

5.2.4.1 Isotermas resultantes

As Figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , em termos de quantidade adsorvida, que foram medidas nas condições padrão de temperatura e pressão (STP) *versus* pressão relativa (P/P_0). As amostras MAC-0.5 TiO_2 , ABA-0.5 TiO_2 e TiO_2 puro tiveram suas medidas feitas em um equipamento diferente dos outros materiais (o qual não detecta pontos de pressão relativa baixos (menores que 0,05)) e por isso as suas isotermas são diferentes das outras na região de pressão relativa inicial. No entanto, as medidas não foram comprometidas e obteve-se os dados necessários para a caracterização textural.

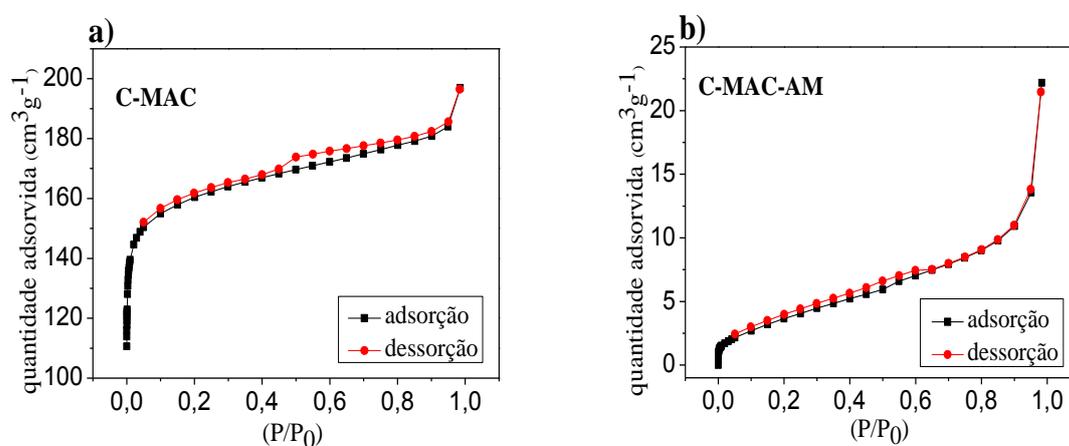


Figura 30: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos carvões C-MAC (a) e C-MAC-AM (b).

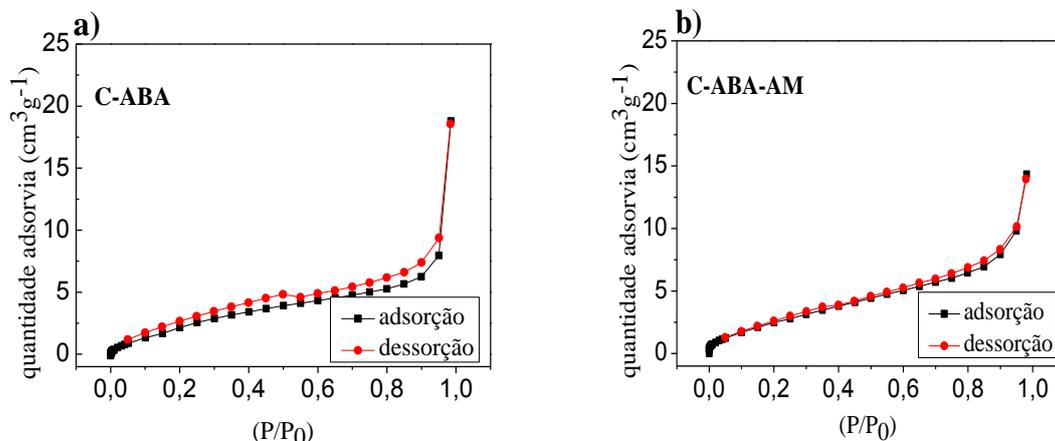


Figura 31: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ dos carvões C-ABA (a) e C-ABA-AM (b).

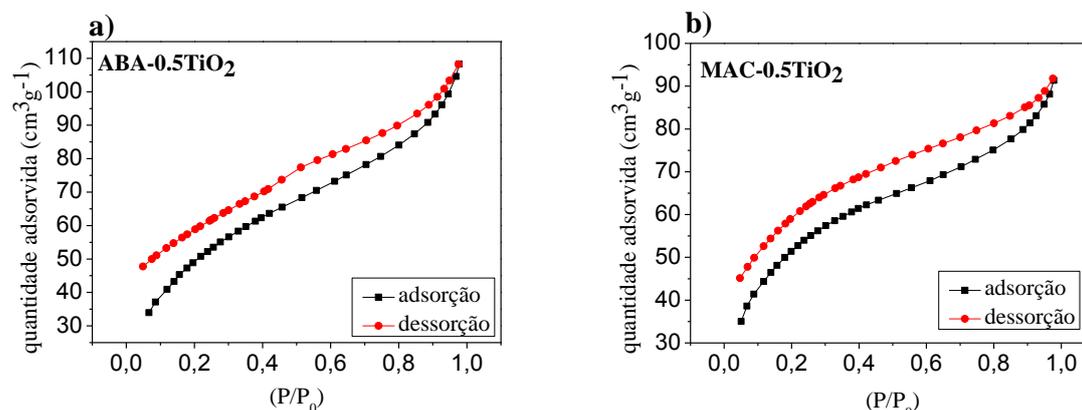


Figura 32: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ dos compostos ABA- 0.5TiO_2 (a) e MAC- 0.5TiO_2 (b).

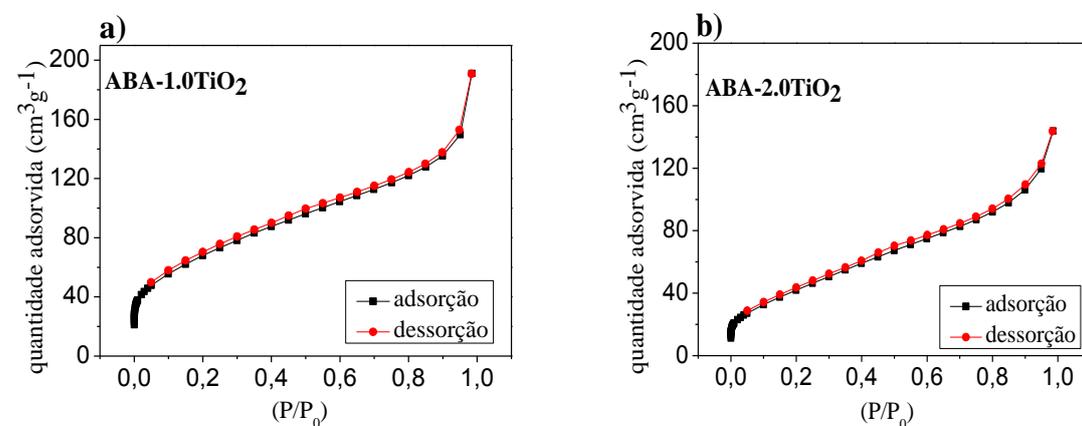


Figura 33: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ dos compostos ABA- 1.0TiO_2 (a) e ABA- 2.0TiO_2 (b).

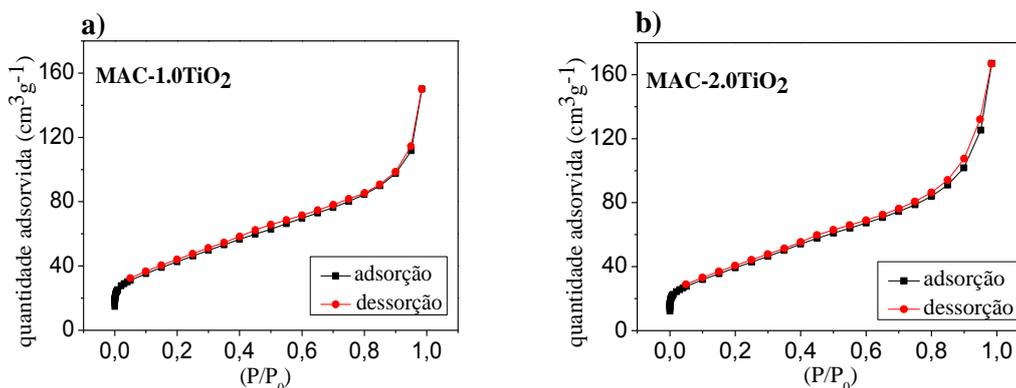


Figura 34: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ dos compósitos MAC-1.0TiO₂ (a) e MAC-2.0TiO₂ (b).

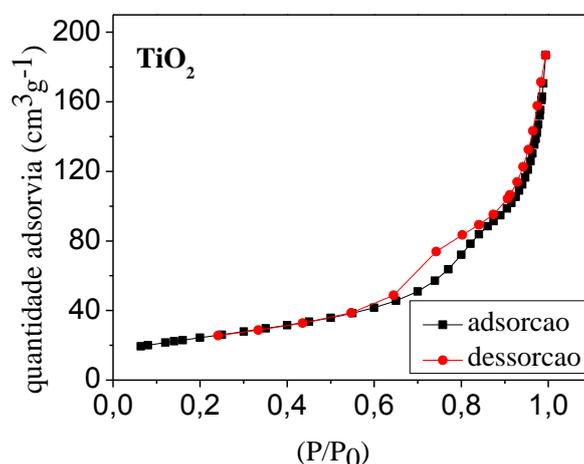


Figura 35: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ do TiO₂ sintetizado.

De acordo com a classificação IUPAC, a amostra C-MAC (Fig. 30-a) apresenta isoterma tipo Ib, característica de materiais com uma ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, incluindo microporos mais largos e mesoporos mais estreitos (THOMMES et al., 2015). A microporosidade pode ser confirmada pela Tabela 4. Essa isoterma possui duas inclinações de histerese, a primeira em pressões relativas mais baixas, relacionada à dificuldade do gás em se desprender da superfície em que foi formada a monocamada, e a segunda, em pressões relativas mais altas, representa a adsorção por condensação capilar. Isothermas com histereses mais amplas em pressões relativas mais altas indicam a presença de micro e mesoporos, novamente, a microporosidade é confirmada pelos valores obtidos no cálculo do volume de microporos na Tabela 4 (BRITO et al., 2017). A isoterma da amostra C-MAC-AM (Fig. 30-b) se diferencia da amostra C-MAC, apresentando uma isoterma tipo IIa, que se caracteriza pela adsorção de

gases em adsorventes não porosos ou macroporosos (THOMMES et al., 2015). No caso, pelos baixos valores de área superficial e volume de poros encontrados para essa amostra (Tab. 4), constata-se que ela é pouco porosa, quando comparada à C-MAC. Pelos gráficos (a e b) da Figura 30, observa-se uma demasiada diferença entre as quantidades adsorvidas para ambas as amostras, chegando a aproximadamente $197 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para C-MAC, e a aproximadamente $22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para C-MAC-AM. A diminuição da área superficial e do volume total de poros pode estar relacionado com a obstrução dos poros causada pela funcionalização com amina.

As amostras C-ABA (Fig. 31-a) e C-ABA-AM (Fig. 31-b) também apresentam isotermas tipo IIa. Similarmente à amostra C-MAC-AM, elas possuem baixos valores de área superficial e volume total de poros. A diferença entre as quantidades adsorvidas é mínima, sendo aproximadamente $18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a quantidade máxima adsorvida máxima para C-ABA e, aproximadamente, $14 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para C-ABA-AM. Como os caroços de abacate foram apenas carbonizados, não passando por um processo de ativação, é justificável esta porosidade mínima.

Os compósitos ABA-1.0TiO₂ (Fig. 33-a), ABA-2.0TiO₂ (Fig. 33-b), MAC-1.0TiO₂ (Fig. 34-a) e MAC-2.0TiO₂ (Fig. 34-b) a princípio apresentam isotermas semelhantes ao tipo IIa (pouca ou nenhuma porosidade) (ROUQUEROL et al., 2014; THOMMES et al., 2015). Porém, a partir dos valores obtidos para volume total de poros e área superficial (Tab. 4), observa-se que há um mínimo percentual de microporos, mas há a possibilidade da maior parte da estrutura de poros ser formada por mesoporos, fato este comprovado pela distribuição de diâmetros de poros apresentada mais adiante. Além disso, estas quatro isotermas apresentam uma elevação na parte final, que está associada também à presença de mesoporos (MENEZES, 2017). Esta elevação é mais proeminente nas amostras ABA-1.0TiO₂, MAC-1.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂. Assim, conclui-se que os compósitos ABA-1.0TiO₂, ABA-2.0TiO₂, MAC-1.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂ apresentam isotermas tipo IVb típicas de adsorventes mesoporosos com completa reversibilidade na dessorção (LI et al., 2011; RIOS, 2015).

Como será visto mais adiante, os compósitos ABA-0.5TiO₂ (Fig. 32-a) e MAC-0.5TiO₂ (Fig. 32-b) possuem uma menor diferença entre o volume de mesoporos e volume de microporos presentes na amostra. Tal fato também é expressado por suas isotermas (Fig. 32), as quais se diferem dos outros compósitos. Outra diferença presente nas isotermas da Figura 32 é a histerese aberta compreendendo toda a faixa de pressão relativa. Esta histerese se assemelha à histerese tipo H4, característica de materiais que possuem microporos e mesoporos (THOMMES, 2010).

O TiO₂ sintetizado apresentou uma isoterma tipo IVa (Fig. 35), a qual é característica de adsorventes mesoporosos. Na isoterma do TiO₂ puro é possível visualizar um laço de histerese que está relacionado ao preenchimento e ao esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar, também característico da isoterma tipo IVa.

5.2.4.2 Resultados de área superficial, volume de poros e microporosidade

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para os cálculos de área superficial (Eq. 2), volume de poros (Eq. 3), volume de microporos (Eq. 4) e os percentuais de microporosidade para cada material.

Tabela 4 - Valores de área superficial, volume total de poros e de microporos, e microporosidade para os carvões puros e tratados, compósitos e TiO₂ sintetizado.

Amostras	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidade (%)
C-MAC	628	0,28	0,24	83%
C-MAC-AM	15	0,017	---	---
C-ABA	11	0,012	---	---
C-ABA-AM	11	0,012	---	---
ABA-0.5TiO ₂	186	0,17	0,07	41%
ABA-1.0TiO ₂	188	0,23	0,07	32%
ABA-2.0TiO ₂	163	0,19	0,04	24%
MAC-0.5TiO ₂	189	0,14	0,07	50%
MAC-1.0TiO ₂	155	0,17	0,05	28%
MAC-2.0TiO ₂	147	0,19	0,04	24%
TiO ₂	87	0,29	---	---

Pelos valores obtidos (Tab. 4), constata-se que quanto maior a espessura de dióxido de titânio (maior quantidade de partículas) recobrindo o carvão, menor é a área superficial e a microporosidade (exceto para o compósito ABA-1.0TiO₂). Uma explicação para esta diminuição, seria que, com o aumento da quantidade de partículas de dióxido de titânio formadas em torno do carvão, os poros ou vazios entre as partículas de TiO₂ inferiores ficam cada vez mais cobertas. Pelas micrografias do compósito ABA-1.0TiO₂ (Fig. 28) foi observada uma heterogeneidade em sua composição, havendo fragmentos de carvão parcialmente descobertos e partículas de TiO₂ formadas fora do carvão. O aumento da área superficial para o ABA-1.0TiO₂ pode estar relacionada com a sua heterogeneidade, pois possivelmente este

compósito apresenta alguns pontos em sua composição que contém fragmentos de carvão revestidos com uma espessura de TiO_2 semelhante ao ABA- 0.5TiO_2 .

Também se observa na Tabela 4 que a área superficial possui uma relação direta com a microporosidade, pois, as amostras que contém um valor mais alto de microporosidade apresentam também uma área superficial maior. O TiO_2 sintetizado apresenta um volume total de poros próximo dos volumes do carvão de macadâmia (C-MAC) e dos compósitos, porém sua área superficial é menor que a destes materiais. Esta área superficial baixa do TiO_2 puro possivelmente está relacionada ao fato de sua estrutura não possuir microporos e sim mesoporos, como evidenciado na sua isoterma semelhante ao tipo IVa.

Os valores de área superficial e microporosidade do C-MAC são altos, quando comparados as outras amostras. Esses valores mais altos são coerentes, já que a ativação térmica de material carbonáceo em um meio com atmosfera reativa propicia a abertura e a ampliação de microporos (ROUQUEROL et al., 2014). Isso também explica os baixos valores de área superficial e microporosidade da amostra C-ABA, visto que os caroços de abacate foram apenas carbonizados, não passando pelo processo de ativação térmica.

Como já mencionado, a diminuição nos valores de área superficial, volume de poros e microporos da amostra C-MAC-AM, pode ter sido causada pela obstrução dos poros decorrente da funcionalização com etilenodiamina, fato citado frequentemente na literatura por autores que funcionalizaram seus materiais com amina (KERAMATI; GHOREYSHI, 2014; HAKIKI et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

O conhecimento da distribuição de tamanhos de poros é de total importância neste trabalho, pois, no processo de adsorção de corante, o qual antecede a degradação fotocatalítica, macro e mesoporos são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato (corante) para o interior das partículas. Os mesoporos desempenham um importante papel na adsorção dessas moléculas grandes (CLAUDINO, 2003). Pelos valores da Tabela 4 (coluna 4), nota-se um percentual mínimo de microporos nos catalisadores (24%, 28% e 32%), o que infere que a maior parte é constituída de poros maiores (meso ou macroporos). Tal fato é comprovado a seguir pela distribuição de tamanho de poros.

Em geral, todas as amostras consumiram um alto tempo de análise, que pode estar ligado com importantes fatores relacionados à suas estruturas. O tempo de análise está diretamente relacionado com a difusão e acesso do gás nos materiais. O processo de adsorção de N_2 baseia-se em medidas das mudanças de pressão nos volumes de gás. Ao passo que a adsorção ocorre, a pressão no volume confinado (nos poros) cai até o equilíbrio ser estabelecido (THOMMES et

al., 2015). Assim que o volume é estabelecido, uma nova quantidade de gás é dosada em um próximo ponto de pressão relativa estabelecido na configuração inicial da análise. Logo, altos tempos de análise são consequência da demora em se estabelecer o equilíbrio em cada valor de (P/P_0). Assim, no experimento de adsorção, o gás pode ter tido dificuldades para acessar os poros, fazendo com que o equilíbrio fosse atingido com lentidão, aumentando assim o tempo da medida.

5.2.4.3 Distribuição de tamanhos de poros

A seguir, são apresentados os gráficos correspondentes à distribuição de diâmetro de poros dos materiais, que relaciona o volume adsorvido de gás por comprimento em uma determinada massa – dv/dw ($\text{cm}^3/\text{\AA}/\text{g}$ ou $\text{cm}^3/\text{nm}/\text{g}$) – com a distribuição de diâmetro de poro na amostra. A partir destes gráficos, as propriedades apresentadas anteriormente para cada material, no que diz respeito ao tipo de isoterma e tipos de poros presentes nas amostras, serão confirmadas.

A Figura 36 contém o gráfico de distribuição de diâmetro de poros para o carvão de macadâmia ativado. Nota-se que o carvão C-MAC apresenta uma distribuição de diâmetro de poros centrada, predominantemente, na região de microporos 1–2 nm (10–20 \AA), o que está em concordância com o tipo de isoterma atribuído a esta amostra anteriormente, e também, com os dados apresentados na Tabela 4.

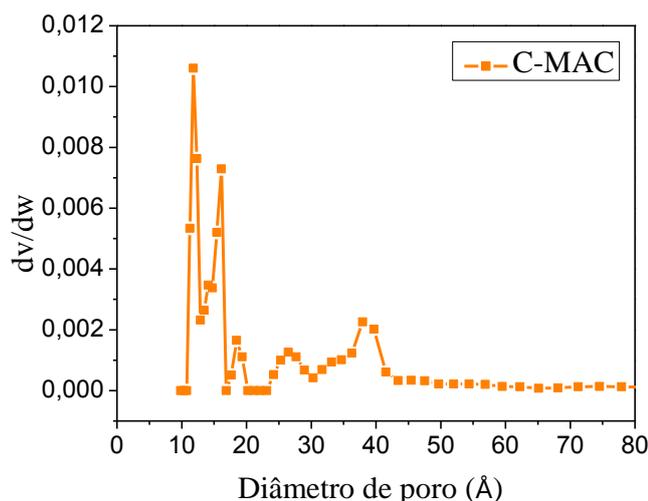


Figura 36: Distribuição do diâmetro de poros para o carvão de macadâmia ativado a partir de isotermas de N_2 a 77 K.

Nas Figuras 37 e 38 são mostradas as distribuições de diâmetros de poros para os compósitos ABA-1.0TiO₂, ABA-2.0TiO₂, MAC-1.0 TiO₂ e MAC-2.0 TiO₂. Observa-se que há a predominância de uma ampla faixa de tamanhos de poros nestas amostras. Entretanto, as distribuições mais proeminentes estão na faixa que se estende desde valores limitantes de diâmetros atribuídos a microporos, aproximadamente 1,7 nm (17 Å), até o início da faixa correspondente aos mesoporos, a partir de 2 nm (20 Å).

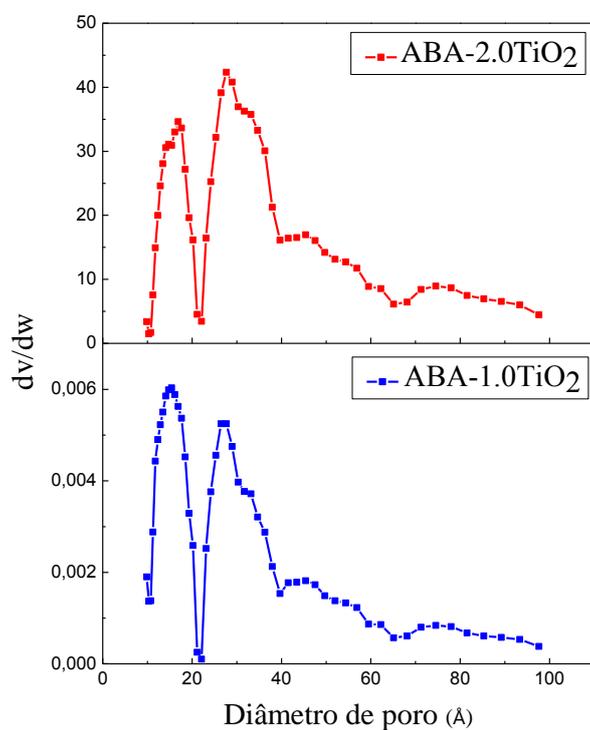


Figura 37: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos ABA-1.0TiO₂ e ABA- 2.0TiO₂ a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

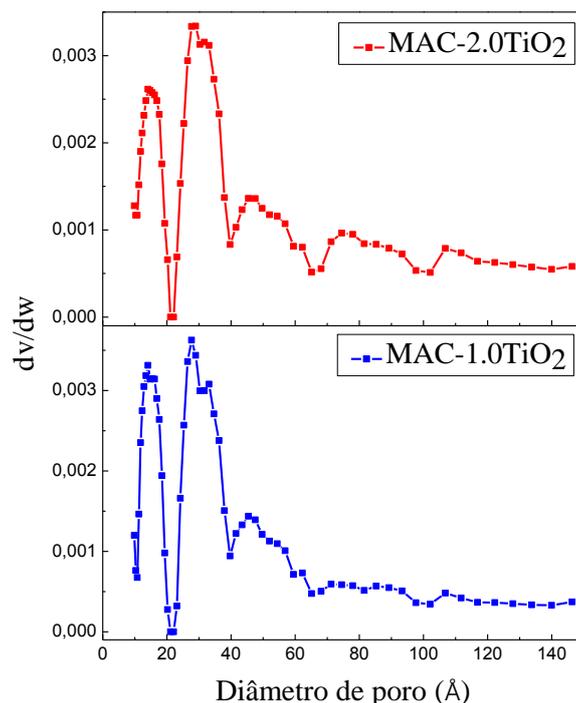


Figura 38: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos MAC-1.0 TiO₂ e MAC- 2.0 TiO₂ a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

As distribuições apresentadas nas Figuras 37 e 38 também estão de acordo com as propriedades já determinadas anteriormente pela análise de isotermas e cálculos de área superficial, volume de poros e microporosidade. Como visto anteriormente, os compósitos ABA-1.0TiO₂, ABA-2.0TiO₂, MAC-1.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂ apresentaram características inerentes à presença de microporos e mesoporos em suas composições, sendo a microporosidade correspondente à menor porção nas amostras. Esta mesma observação pode ser feita nos gráficos das Figuras 37 e 38, em que a distribuição correspondente à faixa de microporos é mais estreita quando comparada à faixa com predominância de mesoporos.

As distribuições de diâmetros de poros dos compósitos ABA- 0.5TiO₂ e MAC-0.5TiO₂ são apresentadas na Figura 39. Assim como para os demais compósitos, aqui também, a distribuição é mais proeminente na faixa final que compreende os microporos até a região inicial de mesoporos, concordando também com as propriedades texturais apresentadas anteriormente. No entanto, os compósitos ABA-0.5TiO₂ e MAC-0.5TiO₂ apresentaram um percentual maior de microporosidade que os outros materiais, sendo 41% e 50% para o ABA- 0.5TiO₂ e MAC-0.5TiO₂, respectivamente, contra uma variação de 24% a 32% nos outros compósitos. O pico linear mais proeminente em torno de 1,7 nm revela que os

microporos existentes nestas amostras não variaram de tamanho, tendo seus diâmetros médios próximos a este valor (1,7 nm), diferentemente dos outros compósitos em que seus microporos apresentaram diâmetros médios variando numa faixa de aproximadamente 1 até 2 nm.

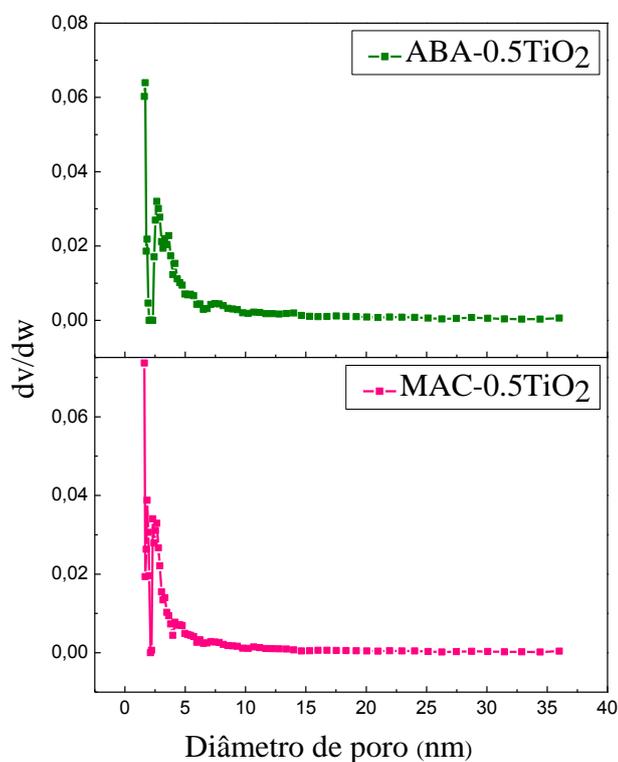


Figura 39: Distribuição do diâmetro de poros para os compósitos ABA-0.5TiO₂ e MAC- 0.5TiO₂ a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

Para a análise das medidas do TiO₂ puro não foi possível realizar a distribuição de diâmetros de poros, no entanto, a isoterma apresentada para esta amostra juntamente com seu valor de área superficial são suficientes para afirmar que a amostra do TiO₂ sintetizado é constituída por mesoporos.

5.2.5 Espectros de reflectância difusa dos materiais sintetizados

A Figura 40 apresenta os espectros de absorção obtidos por reflectância difusa para os compósitos e o TiO₂ sintetizado. Estes espectros fornecem importantes informações sobre a absorção de luz pelos materiais. Ao observá-los, nota-se que, inicialmente, o TiO₂ apresenta uma alta absorção de radiação em comprimentos de onda na faixa de 200-350 nm. No entanto, a mesma decresce abruptamente em comprimentos de onda maiores. De forma contrária, os compósitos ABA-xTiO₂ e MAC-xTiO₂ apresentam, quando comparados ao TiO₂ puro, baixa

variação de absorbância na faixa de aproximadamente 200–350 nm, mas em comprimentos de ondas maiores que 350 nm, é observada uma absorbância maior. Além disso, os compósitos apresentam um deslocamento para a direita nos seus espectros, com relação ao TiO_2 . Estas diferenças de absorbância e deslocamentos nos espectros dos compósitos podem estar relacionadas com a formação de deformidades nos níveis de energia, entre as bandas de valência e condução, na estrutura do TiO_2 (XU; FENG; LEI, 2009; KHALID et al., 2018). O aumento na absorção no comprimento de onda da luz visível pelos compósitos, indica uma possível ação do substrato (carvão) como fotossensibilizador, e também, eficiência na transferência de carga nas junções, sugerindo um efeito sinérgico entre carvão e dióxido de titânio nas propriedades ópticas dos compósitos (AMA; AROTIBA, 2017; MORAES et al., 2018). A partir destas observações, espera-se que os compósitos alcancem um melhor desempenho na fotocatalise sob ação da luz visível do que o TiO_2 puro.

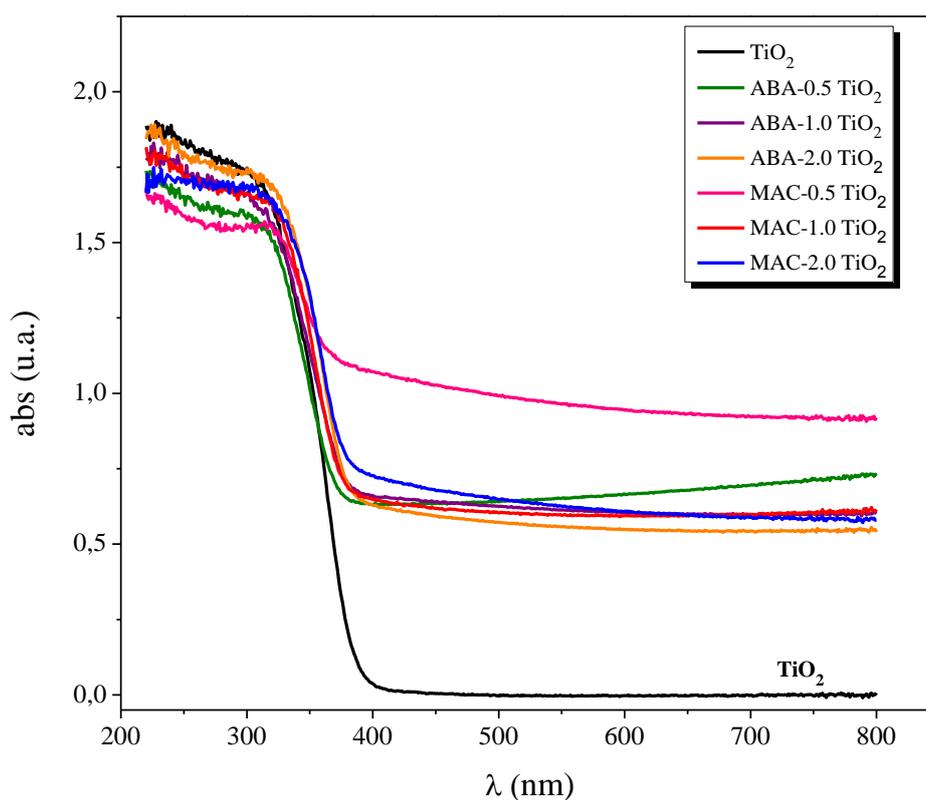


Figura 40: Espectros de absorção para o TiO_2 e compósitos ABA- $x\text{TiO}_2$ e MAC- $x\text{TiO}_2$.

Para o cálculo do *band gap* de todos os materiais utilizou-se a Equação de Tauc (Eq. 8) (MACEDO; OLIVEIRA. S; OLIVEIRA. H, 2015; MORAES et al., 2018):

$$\alpha hv = B(hv - E_{gap})^m \quad (8)$$

em que α é o coeficiente de absorção, hv é a energia dos fótons e m é o número que define o tipo de transição, sendo $\frac{1}{2}$ para transição direta e 2 para transição indireta.

Ghobadi (2013) descreveu um método direto para determinação do *band gap* baseado na relação de Tauc, no qual se requer apenas as medidas fornecidas nos espectros de absorção. Assim, a partir da relação de Tauc é possível determinar o *band gap* pelo método direto ($m=1/2$) (Eq. 9) (GHOBADI, 2013; MACEDO; OLIVEIRA. S; OLIVEIRA. H, 2015; MORAES et al., 2018):

$$\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^{\frac{1}{m}} = B_1\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{gap}}\right) + B_2 \quad (9)$$

em que Abs é a absorção correspondente ao comprimento de onda λ ; λ_{gap} é o comprimento de onda correspondente para a banda proibida; B_1 e B_2 são constantes e m é um fator que depende do tipo de transição. Neste caso, será considerado $m=1/2$.

A Figura 41 exibe o gráfico $\left(\frac{Abs}{\lambda}\right)^2$ versus $\frac{1}{\lambda}$ para todos os materiais sintetizados. Nesse gráfico, para a curva de cada amostra, traçou-se tangentes na vertical e na horizontal e o valor correspondente ao eixo x no ponto em que elas se cruzaram foi empregado na Equação 10. Este valor de $1/\lambda$ obtido para cada amostra encontra-se na segunda coluna da Tabela 5.

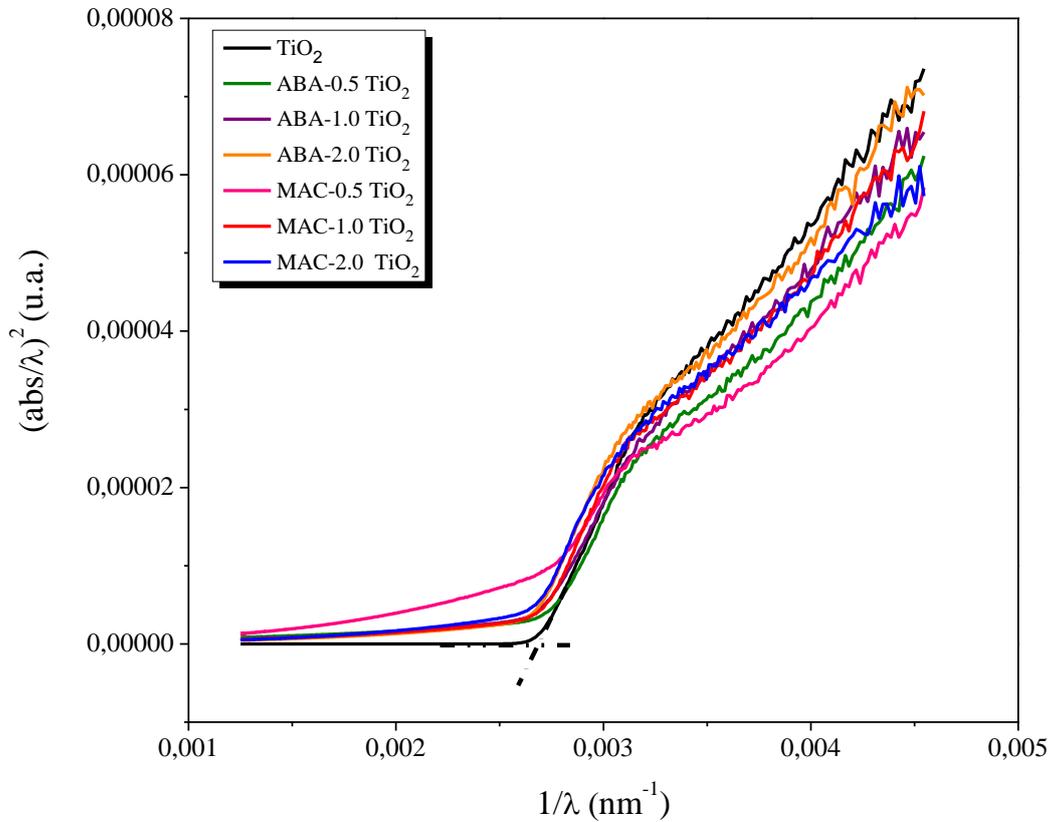


Figura 41: Gráfico $(\frac{Abs}{\lambda})^2$ versus $\frac{1}{\lambda}$ para o TiO_2 e os compósitos $ABA-xTiO_2$ e $MAC-xTiO_2$.

Finalmente, o *band gap* foi determinado pela Equação 10 (MACEDO; OLIVEIRA. S; OLIVEIRA. H, 2015; MORAES et al., 2018):

$$E_{gap} = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad (10)$$

em que, E_{gap} é o *band gap* (energia do gap) (eV) e λ_{gap} é o comprimento de onda relacionado a energia do gap.

Na Tabela 5 são apresentados os *band gap* calculados para todas as amostras.

Tabela 5 - E_{gap} calculados para o TiO_2 e os compósitos ABA- $x\text{TiO}_2$ e MAC- $x\text{TiO}_2$.

Amostras	$1/\lambda$ (nm^{-1})	λ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO_2	0,00269	371,8	3,3
ABA- 0.5 TiO_2	0,00272	367,6	3,4
ABA- 1.0 TiO_2	0,00269	371,7	3,3
ABA- 2.0 TiO_2	0,00266	375,9	3,3
MAC- 0.5 TiO_2	0,00276	362,3	3,4
MAC- 1.0 TiO_2	0,00271	369,0	3,4
MAC- 2.0 TiO_2	0,00268	373,1	3,3

A partir da Tabela 5, nota-se que não há grandes variações entre os *band gap* das amostras. Porém, entre os compósitos observa-se que há um deslocamento para comprimentos de onda maiores à medida que se aumenta a quantidade de dióxido de titânio na amostra. Esta absorção de radiação em comprimentos de onda maiores pode estar relacionada com a quantidade de partículas de TiO_2 , a morfologia e defeitos presentes na estrutura da amostra, decorrentes da agregação dessas partículas nos compósitos.

Comparando o TiO_2 puro e os compósitos ABA/MAC- $x\text{TiO}_2$, pode ser observado que as variações de E_{gap} dos compósitos são insignificantes. Entretanto, como já observado na Figura 40, há um aumento de absorbância de luz visível para os compósitos, na faixa de 400-800 nm, que pode estar relacionado com a presença da fase carbonosa na estrutura do dióxido de titânio e com o arranjo entre estes dois componentes.

5.2.6 Estudo da adsorção de azul de metileno pelos materiais sintetizados

A fim de estudar a capacidade de adsorção dos compósitos e do TiO_2 sintetizado, analisou-se os dados coletados durante o tempo de contato entre os catalisadores e a solução do corante, antes destes materiais serem submetidos à radiação.

No gráfico da Figura 42 são apresentadas a quantidade adsorvida de corante por cada material em função do tempo de contato. Esta quantidade adsorvida (q_t) foi calculada para cada intervalo de tempo de acordo com a Equação 11 (BAEK et. al, 2013):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (11)$$

em que C_0 e C_t são a concentração de corante inicial (10 mg/L) e a concentração em um certo tempo t , respectivamente; V é o volume da solução (0,5 L) e m é a massa de catalisador (0,05 g).

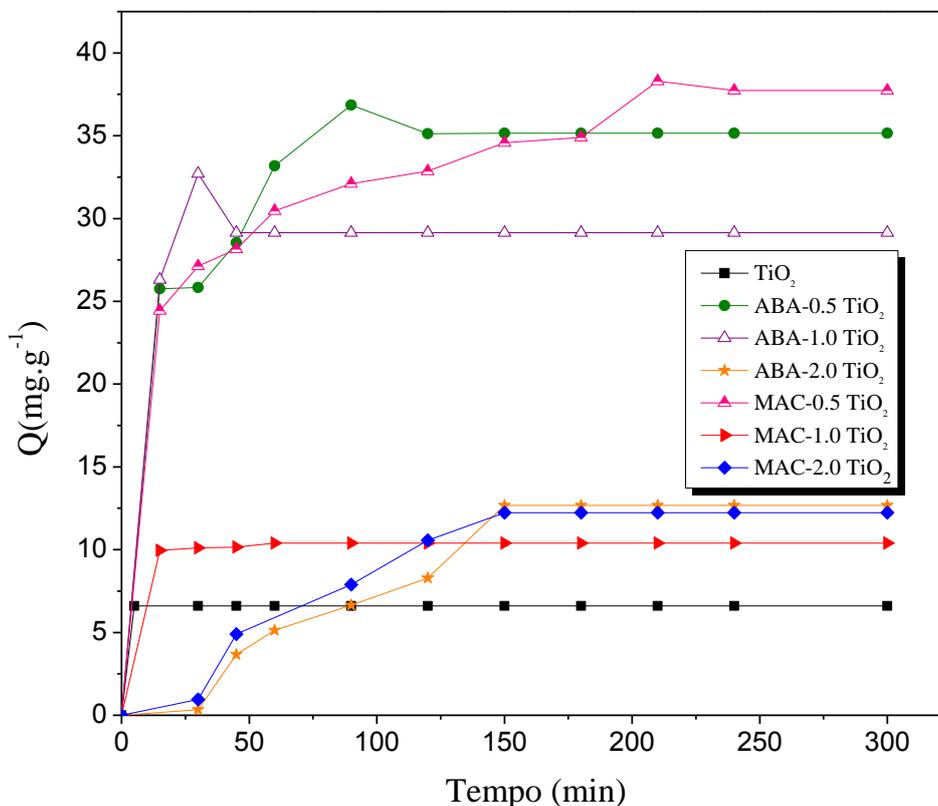


Figura 42: Quantidade de corante adsorvido no TiO₂ e nos compósitos ABA-xTiO₂ e MAC- xTiO₂.

Por meio da Figura 42 observa-se que, dentre os compósitos ABA-xTiO₂, o que adsorveu uma quantidade maior de azul de metileno foi o ABA-0.5TiO₂, aproximadamente 35 mg.g⁻¹, seguido pelo ABA-1.0TiO₂ com aproximadamente 30 mg.g⁻¹. Sendo 12 mg.g⁻¹ a menor quantidade adsorvida, alcançada pelo ABA-2.0TiO₂.

Dentre os compósitos MAC-xTiO₂, a maior capacidade de adsorção foi adquirida pela amostra MAC-0.5TiO₂, a qual adsorveu aproximadamente 37 mg.g⁻¹ no total. As amostras MAC-1.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂ não apresentaram diferenças significativas nesse processo, já que suas adsorções totais se estabeleceram em torno de 10 mg.g⁻¹ e 12 mg.g⁻¹, respectivamente.

O dióxido de titânio sintetizado apresentou uma baixa capacidade de adsorção, quando comparado aos outros materiais, adsorvendo apenas 6 mg.g⁻¹ de corante.

Adicionalmente, na Figura 42, é evidente que as quantidades de azul de metileno adsorvidas na maioria dos catalisadores aumentam progressivamente nos primeiros minutos de contato (15 minutos). Entretanto, as adsorções diminuem gradativamente quando próximas ao equilíbrio, o qual varia de uma amostra para outra.

As quantidades adsorvidas nos compósitos e seus respectivos tempos de equilíbrio estão em concordância com as grandezas obtidas na caracterização textural, pois, as amostras que apresentaram maior volume de poros e área superficial foram também as que mais adsorveram o corante. Tal fato está diretamente relacionado à quantidade de sítios ativos presentes, necessários para que o processo de adsorção ocorra, e possivelmente ao arranjo entre os componentes nos compósitos, já que quanto maior a quantidade de dióxido de titânio ao redor do carvão, menor é a adsorção. Além disso, a maior distribuição de tamanho de poros na faixa dos mesoporos pelas amostras, favoreceu estas adsorções, visto que, em geral, materiais com predominância de mesoporos são mais eficientes na adsorção de adsorbatos formados por moléculas grandes, como é o caso dos corantes (BAEK et. al, 2013).

Diferentes modelos matemáticos são empregados com o intuito de avaliar a cinética de adsorção que rege o processo. Assim, é possível estabelecer um tempo de equilíbrio para a adsorção máxima e examinar o mecanismo que a controla (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; SIMONETTI, 2016). Os modelos frequentemente usados são (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011):

- O modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

em que k_1 é a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

- O modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

em que k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Os dois modelos cinéticos apresentados foram empregados aos processos de adsorção dos materiais. A partir do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t (modelo pseudo-primeira ordem) e $1/q_t$ versus

t (modelo pseudo-segunda ordem) obtém-se os valores das constantes de adsorção, quantidade adsorvida teórica e o coeficiente de correlação do ajuste linear. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos por estes modelos cinéticos, além do percentual de adsorção para cada compósito. Para as amostras ABA-0.5TiO₂, ABA-1.0TiO₂, MAC-0.5TiO₂ e MAC-1.0TiO₂, verificou-se que os dados estimados pelo modelo pseudo-segunda ordem adequaram-se melhor aos dados experimentais, pois o coeficiente de correlação foi alto e os valores de q_e encontrados são próximos aos experimentais. Pelo contrário, tal modelo não foi reproduzível para as amostras ABA-2.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂. Estas últimas foram representadas pelo modelo pseudo-primeira ordem. Os maiores valores de constante de velocidade foram atingidos para os compósitos ABA-1.0TiO₂ e MAC-1.0TiO₂, sendo estes os materiais que atingiram o equilíbrio mais rapidamente, em um tempo menor. No ensaio de adsorção, o TiO₂ puro adsorveu o azul de metileno rapidamente, atingindo um equilíbrio de adsorção em aproximadamente cinco minutos, e por esta razão, não foi possível coletar dados suficientes para o estudo cinético.

Tabela 6– Parâmetros cinéticos e (%) de adsorção de azul de metileno nos materiais.

Amostras	Modelo: Pseudo	k	q_e (mg.g ⁻¹)	R ²	Adsorção (%)
ABA-0.5TiO ₂	1 ^a ordem	0,0025	38,30	0,9926	36,00
ABA-1.0TiO ₂	1 ^a ordem	1,3300	30,60	0,9741	29,31
ABA-2.0TiO ₂	2 ^a ordem	0,0107	15,46	0,9686	12,16
MAC-0.5TiO ₂	1 ^a ordem	0,0015	39,68	0,9939	38,65
MAC-1.0TiO ₂	1 ^a ordem	0,0858	10,53	0,9995	10,46
MAC-2.0TiO ₂	2 ^a ordem	0,0202	16,00	0,9670	12,56

5.2.7 Estudo da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados expostos à radiação “solar”

Após o alcance do equilíbrio de adsorção pelos materiais durante o tempo de contato com o corante, iniciou-se o processo de fotodegradação, sendo as luzes artificiais acionadas. Todos os materiais permaneceram submetidos à radiação durante um tempo de 150 minutos. As concentrações do corante foram medidas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. A Figura 43

mostra um gráfico representativo do processo adsorção-fotodegradação. A parte em amarelo representa o processo de adsorção até o alcance do equilíbrio.

Na etapa de fotodegradação, os resultados mais expressivos foram alcançados pelos seguintes materiais: ABA-2.0TiO₂, MAC-2.0TiO₂, MAC-1.0TiO₂ e TiO₂. Nota-se pela Figura 43, que o compósito ABA-2.0TiO₂ apresentou um comportamento muito semelhante ao TiO₂ sintetizado, em que a concentração final do corante atingiu valores próximos, sendo aproximadamente 0,11 mg.L⁻¹ para o TiO₂ e 0,30 mg.L⁻¹ para o ABA-2.0TiO₂. Além disso, de todos os materiais, estes dois apresentaram a maior degradação do corante em um tempo menor, pois, nos primeiros 30 minutos de reação houve uma expressiva redução da concentração de azul de metileno.

Os compósitos que contém uma menor espessura de dióxido de titânio (ABA-0.5TiO₂ e MAC-0.5TiO₂) possuem, como já visto anteriormente, uma maior capacidade de adsorção da concentração inicial de corante, 36% e 38,65%, respectivamente. Porém, quando submetidos à radiação, ambos exibiram uma atividade catalítica menor.

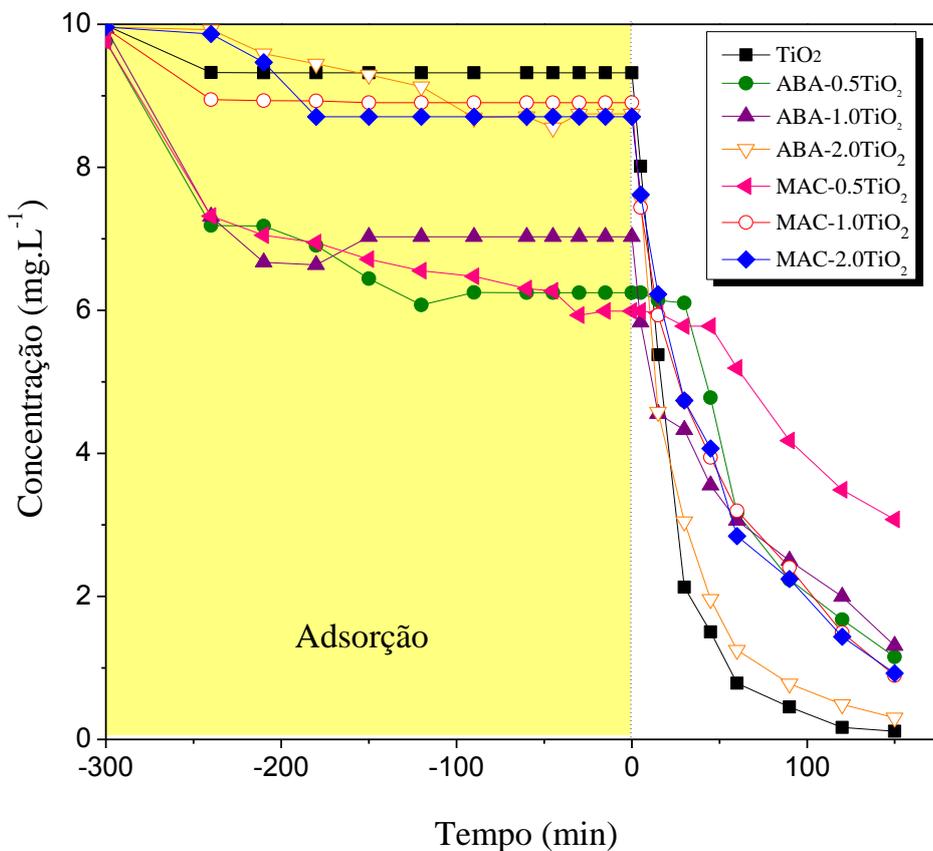


Figura 43: Adsorção e atividade fotocatalítica do TiO₂ e compostos ABA-xTiO₂ e MAC- xTiO₂ na degradação do azul de metileno.

Também, para efeitos de comparação da atividade fotocatalítica dos materiais, plotou-se a porcentagem de fotodegradação em função do tempo. Tal gráfico pode ser observado na Figura 44. Nesta imagem constata-se novamente que dentre os compostos, a eficiência na atividade fotocatalítica está associada com o aumento da espessura de TiO₂ que recobre as partículas de carvão. Observa-se que os compostos que possuem uma maior espessura recoberta de TiO₂ e, assim, uma maior quantidade em massa de TiO₂ em relação aos demais, apresentaram uma eficiência catalítica melhor, e, esta eficiência decresce ao passo que a espessura de TiO₂ nos compostos diminui. Deduz-se então, que alguns fatores que afetam a atividade catalítica dos compostos seriam a proporção mássica entre os componentes e o arranjo entre eles.

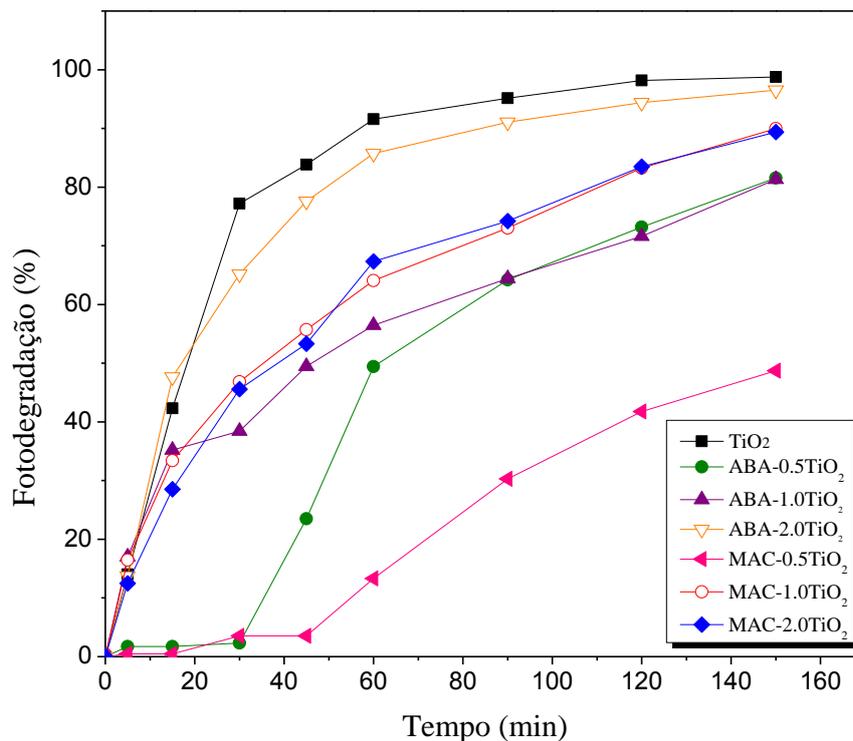


Figura 44: Comparação do desempenho do TiO₂ e compósitos ABA-xTiO₂ e MAC-xTiO₂ na degradação do azul de metileno.

Para descrever a cinética das reações fotocatalíticas de degradação de compostos orgânicos, usa-se com frequência o modelo proposto por Langmuir-Hinshelwood. A partir da simplificação deste modelo, a cinética de reação pseudo primeira ordem pode ser descrita pela Equação 14 (SHABAN et al., 2016; MORAES et al., 2018):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r k_{ad} t = k_{app} t \quad (14)$$

em que C_0 é a concentração no final da adsorção e início da fotodegradação e k_{app} é a velocidade específica aparente de reação.

Por meio do gráfico $\ln(C_0/C)$ versus t determina-se a constante k_{app} (min^{-1}) pela inclinação da curva.

O modelo pseudo primeira ordem foi aplicado para todos os materiais sintetizados e constatou-se que todos eles obedeceram a esta cinética de reação, pois os coeficientes de

correlação do ajuste linear (R^2) são altos e próximos de uma unidade, e os valores de k_{app} aumentam à medida que a degradação de azul de metileno é maior. A Tabela (7) apresenta os valores de k_{app} e R^2 para todos os materiais.

Tabela 7– Parâmetros cinéticos das reações de fotodegradação pelos materiais.

Amostra	Primeira Ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂	0,6219	0,9914
ABA-0.5TiO ₂	0,2987	0,9698
ABA-1.0TiO ₂	0,2683	0,9682
ABA-2.0TiO ₂	0,4546	0,9996
MAC-0.5TiO ₂	0,1723	0,9929
MAC-1.0TiO ₂	0,2854	0,9582
MAC-2.0TiO ₂	0,2938	0,9774

A partir dos dados das Figuras 43 e 44 verifica-se que as amostras ABA-0.5TiO₂ e ABA- 1.0TiO₂ possuem um comportamento catalítico diferente no início da fotodegradação. Durante os trinta minutos iniciais de teste, a ABA-0.5TiO₂ apresentou uma atividade menor que a ABA-1.0TiO₂, pois, a concentração de corante na solução apresentou baixos decréscimos nesse intervalo inicial. Porém, no momento em que a concentração de corante na solução alcança valores próximos para ambas, a atividade catalítica das amostras ABA-0.5TiO₂ e ABA-1.0TiO₂ se torna semelhante. Isso também ocorre entre as amostras MAC-1.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂. Este comportamento fotocatalítico equivalente, depois de um determinado tempo e concentração da solução, explica a proximidade entre os valores de velocidade específica aparente obtidos para estes compósitos (Tab. 7), visto que o modelo cinético pseudo primeira ordem prevê a relação entre a taxa de reação e a concentração (MORAES et al., 2018).

Dentre todos os compósitos, o ABA-2.0TiO₂ atingiu o maior valor de velocidade específica aparente. Uma contribuição para este alto valor adquirido pode estar relacionado com a quantidade de semicondutor presente na composição, sendo que o ABA-2.0TiO₂ e o MAC-2.0TiO₂ possuem a maior fração em massa de TiO₂. Entretanto, um valor expressivo de k não foi alcançado pelo MAC-2.0TiO₂. Partindo do princípio que o crescimento de partículas de TiO₂ em torno do carvão acompanha as características do substrato, e que os carvões são

diferentes entre si, o arranjo e empacotamento entre C-TiO₂ pode ter acontecido de forma diferente, sendo a configuração obtida para os compósitos ABA-xTiO₂ mais eficiente na fotocatalise. Portanto, um outro fator determinante na eficiência catalítica dos compósitos possivelmente está relacionado com o arranjo entre os componentes que o formam. Como visto anteriormente nas imagens obtidas por microscopia e nos espectros adquiridos pelo espalhamento Raman, o compósito ABA-2.0TiO₂ possivelmente apresenta uma heterogeneidade em sua composição, havendo fragmentos de carvão parcialmente descobertos e aglomerados de TiO₂ formados fora do carvão. Assim, um terceiro fator que eventualmente pode afetar a ação fotocatalítica do material é a presença de carvão descoberto e/ou heterogeneidade na composição da amostra.

5.2.7.1 Efeito da quantidade e área total das partículas nas reações fotocatalíticas

A superfície de contato e, conseqüentemente, o tamanho, a área e a quantidade de partículas dos materiais presentes no meio reacional, têm grande influência na velocidade das reações químicas. Quanto maior a superfície de contato, maior é a velocidade de uma reação. Dessa forma, para se obter uma comparação mais confiável da atividade fotocatalítica entre o TiO₂ puro sintetizado e os compósitos, é importante relacionar a área e a quantidade de partículas desses materiais disponíveis no meio reacional com as suas velocidades de reação. Isso se faz necessário devido ao tamanho diminuto das partículas de TiO₂, pois, considerando que nos experimentos de fotocatalise foram usados 0,05 g de cada amostra, 0,05 g da amostra de TiO₂ puro possui um número muito maior de partículas do que 0,05 g de compósito (as partículas de carvão revestidos com TiO₂ possuem um tamanho maior do que o TiO₂). Assim, o número de partículas e sua área total (que cada material possui em uma massa de 0,05 g) foram utilizadas para normalizar as velocidades específicas aparentes dos fotocatalisadores. Para tanto, o tamanho médio das partículas, a densidade de cada fotocatalisador, a área e o volume de cada partícula foram determinados.

O diâmetro médio das partículas do TiO₂ puro foi medido através do Analisador de Partículas Delsa Nano C, e o valor obtido foi de aproximadamente 5 µm. Já para os compósitos, esta estimativa foi feita pelo tratamento de diversas microscopias das amostras no programa *Image J*, exemplificado pela Figura 45. O analisador de partículas não foi utilizado para a determinação dos tamanhos médios dos compósitos, pois ele não tinha sensibilidade para determinar as partículas na dispersão. Os valores médios de área obtidos para as partículas de

carvão revestidos com TiO_2 para alguns compósitos são apresentados na Tabela 8. Para as partículas do dióxido de titânio, a área média estimada é de aproximadamente $78 \mu\text{m}^2$.

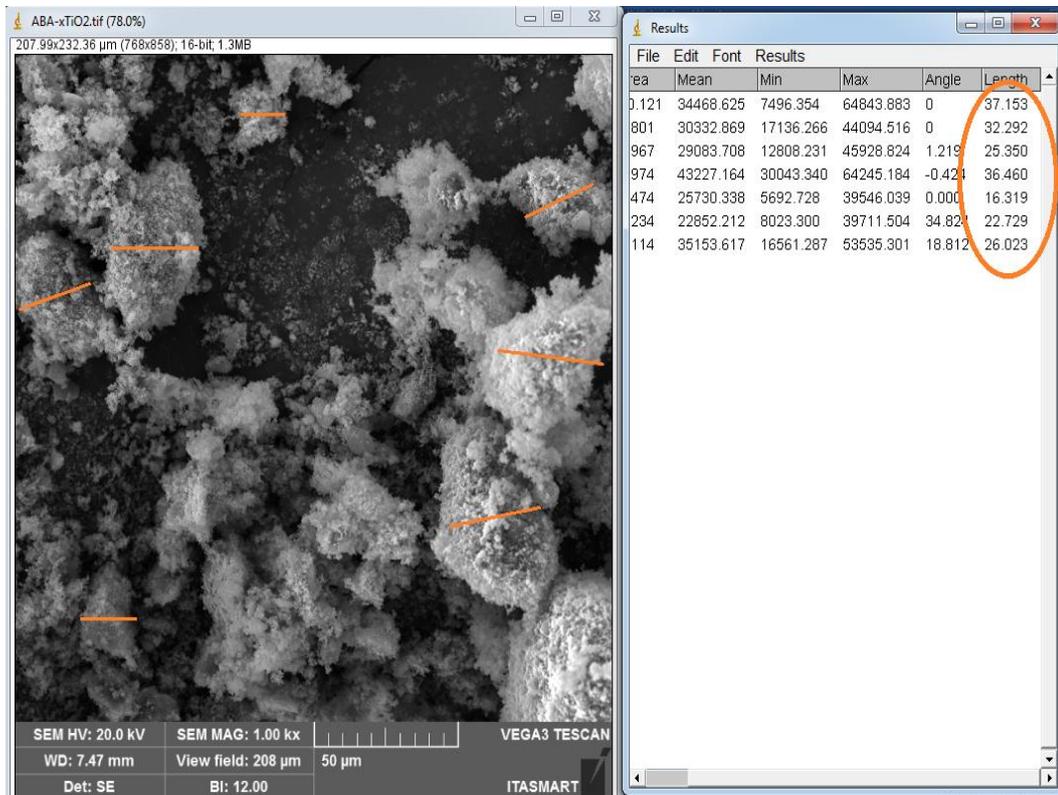


Figura 45: Imagem representativa da medida dos diâmetros das partículas de carvão revestidos com TiO_2 .

Considerando que todas as partículas permaneceram dispersas durante os ensaios fotocatalíticos e sabendo a densidade dos materiais, determinou-se o seu volume total (em 0,05 g de material) e o volume de cada partícula (considerando a partícula sendo uma esfera perfeita). De posse desses valores de volume total e unitário, calculou-se a quantidade de partículas pela razão desses volumes. Em seguida, a área estimada anteriormente de cada partícula foi multiplicada por sua quantidade e o valor obtido corresponde a área total das partículas. Finalmente, a velocidade de reação aparente foi normalizada em função desta área total. A densidade do TiO_2 sintetizado e dos compósitos foram estimadas através de procedimentos experimentais adaptados da norma ASTM B527-15 e seus valores encontram-se na Tabela 8, juntamente com as medidas aproximadas dos raios médio e área média das partículas.

A seguir é mostrado o passo a passo dos cálculos citados para o TiO_2 sintetizado:

- sendo a densidade do TiO_2 sintetizado igual a $0,04 \text{ g/cm}^3$, o volume em $0,05 \text{ g}$ corresponde à (Eq. 15):

$$v = \frac{0,05 \text{ g}}{0,04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 1,25 \text{ cm}^3 \quad (15)$$

em que v é o volume total médio das partículas.

- considerando a partícula sendo uma esfera perfeita e de posse do seu raio médio, seu volume aproximado é calculado por (Eq. 16):

$$v_p = \frac{4}{3} \pi (2,5 \mu\text{m})^3 = 65,45 \mu\text{m}^3 \quad (16)$$

em que v_p é o volume médio de uma partícula.

- cálculo da quantidade de partículas (em $0,05 \text{ g}$ de material) (Eq. 17):

$$Q_p = \frac{v_t}{v_p} = \frac{1,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{65,45 \times 10^{-18} \text{ m}^3} = 1,9 \times 10^{10} p \quad (17)$$

em que Q_p é a quantidade aproximada de partículas, v_t o volume total médio das partículas e v_p volume médio de uma partícula.

- de posse dos valores médios de quantidade de partículas e área da partícula ($78 \mu\text{m}^2$) calculou-se a área total delas pela Equação 18:

$$A_t = Q_p \times A_p = 1,48 \times 10^{12} \mu\text{m}^2 \quad (18)$$

em que A_t é a área total média, Q_p a quantidade de partículas e A_p a área média de uma partícula.

Os cálculos das Equações 15, 16, 17 e 18 também foram feitos para os compósitos. Por falta de amostra, não foi possível determinar as densidades e realizar os cálculos para as amostras ABA-1.0TiO₂ e MAC-1.0TiO₂, mas sim para os compósitos MAC-0.5TiO₂, ABA-0.5TiO₂, MAC-2.0TiO₂ e ABA-2.0TiO₂. Na Tabela 9 encontram-se os valores aproximados (para $0,05 \text{ g}$ de amostra) de quantidade de partículas, área total das partículas e velocidade específica aparente (k) normalizados pela área total para os compósitos e para o TiO₂ puro.

Tabela 8– Raio médio e área média da partícula e densidade aproximada das amostras.

Amostras	Raio médio da partícula (μm)	Área da partícula (μm²)	Densidade aprox. (g/mL)
TiO ₂	2,5	78	0,04
ABA-0.5TiO ₂	14,3	2570	0,13
ABA-2.0TiO ₂	20,0	5026	0,08
MAC-0.5TiO ₂	11,2	1565	0,11
MAC-2.0TiO ₂	16,0	3197	0,14

Tabela 9– Quantidade e área total das partículas (em 0,05 g de amostra) e velocidade específica aparente das reações fotocatalíticas normalizadas.

Amostras	N° aprox. de partículas	Área total (μm²)	<i>k</i> (min⁻¹)	<i>k</i> normalizado (min⁻¹/μm²)
TiO ₂	1,9 x 10 ¹⁰	1,48 x 10 ¹²	0,6219	4,20 x 10 ⁻¹³
ABA-0.5TiO ₂	3,1 x 10 ⁷	7,90 x 10 ¹⁰	0,2987	3,78 x 10 ⁻¹²
ABA-2.0TiO ₂	1,8 x 10 ⁷	9,00 x 10 ¹⁰	0,4546	5,05 x 10 ⁻¹²
MAC-0.5TiO ₂	7,8 x 10 ⁷	12,20 x 10 ¹⁰	0,1723	1,41 x 10 ⁻¹²
MAC-2.0TiO ₂	2,1 x 10 ⁷	6,70 x 10 ¹⁰	0,2938	4,38 x 10 ⁻¹²

Observa-se pela Tabela 9 que, 0,05 g de dióxido de titânio puro sintetizado possui um número de partículas muito maior que os compósitos (com a mesma massa). Ao normalizar a velocidade de reação (*k*) em função da área total das partículas, constata-se que todos os compósitos possuíram uma velocidade de reação maior que o TiO₂ puro. Observa-se também que dentre os compósitos, aqueles que possuem uma maior quantidade de dióxido de titânio em sua composição apresentaram uma maior velocidade específica aparente. Levando-se em conta que as partículas dos compósitos são formadas por carvão e TiO₂, conclui-se que esta junção apresentou uma velocidade de reação maior que as formadas só por TiO₂.

Além disso, a maior fotodegradação do azul de metileno adquirida pelo TiO₂ puro no ensaio de fotocatalise e demonstrada nos gráficos das Figuras 43 e 44, possivelmente foi

atingida devido ao grande número de partículas disponíveis no meio reacional (com 0,05 g de catalisador), quantidade esta, extremamente maior que a existente em 0,05 g dos compósitos.

5.2.8 Estudo da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados quando expostos à radiação no comprimento de onda do visível

Para alguns materiais selecionados foi avaliada a eficiência fotocatalítica na fotodegradação do azul de metileno quando submetidos a uma fonte de luz no comprimento de onda do visível. Estes materiais são: o semicondutor puro (TiO_2) e os compósitos que possuem uma maior quantidade em massa de dióxido de titânio, ABA-2.0 TiO_2 e MAC-2.0 TiO_2 . Estas amostras foram submetidas à radiação durante um tempo de 300 minutos e, durante o processo, foram medidas as concentrações do corante na solução em tempos pré-estabelecidos.

A Figura 46 mostra o percentual de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo pelos compósitos, ABA-2.0 TiO_2 e MAC-2.0 TiO_2 , e pelo TiO_2 puro. Observa-se por esta figura que os dois compósitos apresentaram uma atividade semelhante, mas o MAC-2.0 TiO_2 apresentou uma taxa de degradação total maior, em torno de 50 %, contra aproximadamente 44 % alcançada pelo ABA-2.0 TiO_2 . Esta diferença no percentual de fotodegradação pode estar relacionada com a capacidade de absorvância dos materiais no comprimento de onda de 400 a 800 nm. A Figura 40 mostrou que a absorvância do MAC-2.0 TiO_2 é moderadamente maior que a absorvância do ABA-2.0 TiO_2 , nessa faixa de comprimento e onda.

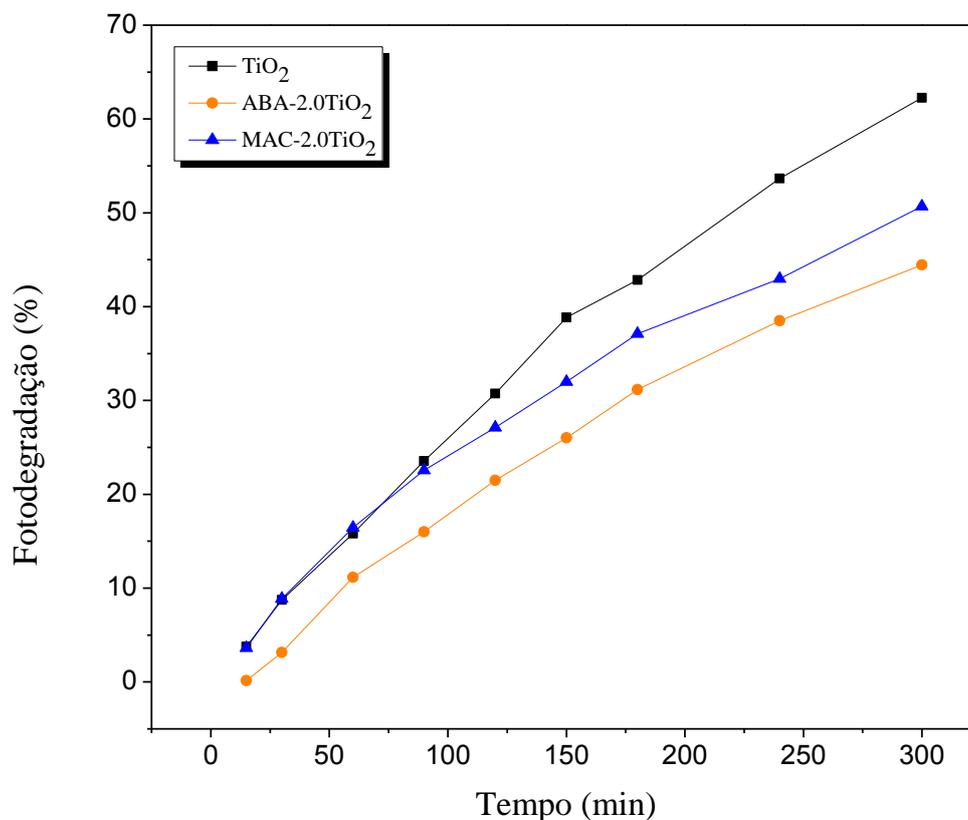


Figura 46: Comparação do desempenho do TiO₂ e compósitos ABA-2.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂ na degradação do azul de metileno, sob luz visível.

Para estes ensaios expostos à radiação visível estudou-se também a cinética que rege o processo. O modelo pseudo primeira ordem foi empregado para os materiais e constatou-se que todos eles obedeceram esta cinética de reação, pois, os coeficientes de correlação do ajuste linear (R^2) são altos e próximos de uma unidade, e os valores de k_{app} aumentam à medida que a degradação de azul de metileno é maior. A Tabela 10 apresenta os valores de k_{app} e R^2 para o ABA-2.0TiO₂, MAC-2.0TiO₂ e TiO₂ puro.

Tabela 10– Parâmetros cinéticos das reações de fotodegradação pelos materiais, quando expostos à radiação no comprimento de onda visível.

Amostra	Primeira Ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂	0,0033	0,9988
ABA-2.0TiO ₂	0,0021	0,9962
MAC-2.0TiO ₂	0,0023	0,9937

A partir dos parâmetros cinéticos obtidos (Tabela 10) confirma-se a moderada diferença na performance dos compósitos ABA-2.0TiO₂ e MAC-2.0TiO₂ na degradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível. Além disso, é observado, novamente, pela Figura 46 e Tabela 10, que o TiO₂ possui a princípio uma maior velocidade de reação específica aparente (*k*) e maior taxa de degradação do que os outros materiais. Tal fato é possivelmente atribuído ao maior número de partículas disponíveis no meio reacional, como visto no tópico anterior.

5.2.9 Influência da rota de síntese na fotocatalise

Para estudar a influência da rota de síntese na atividade dos fotocatalisadores, produziu-se nesse trabalho um compósito pela rota sol-gel convencional. Este método utilizado está descrito no trabalho de Simonetti et al. (2016). Basicamente, no sol-gel convencional, o carvão e uma mistura contendo ácido acético, etilenoglicol e isopropóxido de titânio são inseridos simultaneamente em um béquer, o qual é mantido sob agitação e temperatura controlada (fase sol). A gelificação da amostra é completada na estufa a 100 °C e o material é depois seco e calcinado.

Para fins de comparação, foi sintetizado um compósito com a mesma proporção mássica de carvão que o compósito ABA-2.0TiO₂ (16%), o suporte catalítico empregado também foi o carvão de abacate funcionalizado e o precursor de TiO₂ utilizado foi o isopropóxido de titânio. O material obtido foi nomeado ABA-2.0TiO₂-gel e ele foi empregado na fotodegradação do azul de metileno nas mesmas condições que os outros materiais.

Ao empregar o compósito ABA-2.0TiO₂-gel na fotocatalise, sob irradiação da fonte de luz que simula a radiação solar e também sob irradiação da luz visível, deparou-se com uma performance altamente diferente da alcançada pelos compósitos sintetizados pela rota sol-gel

aprimorada. A Figura 47 retrata o comportamento do ABA-2.0TiO₂-gel na fotodegradação do azul de metileno quando exposto à radiação solar e à radiação da luz visível.

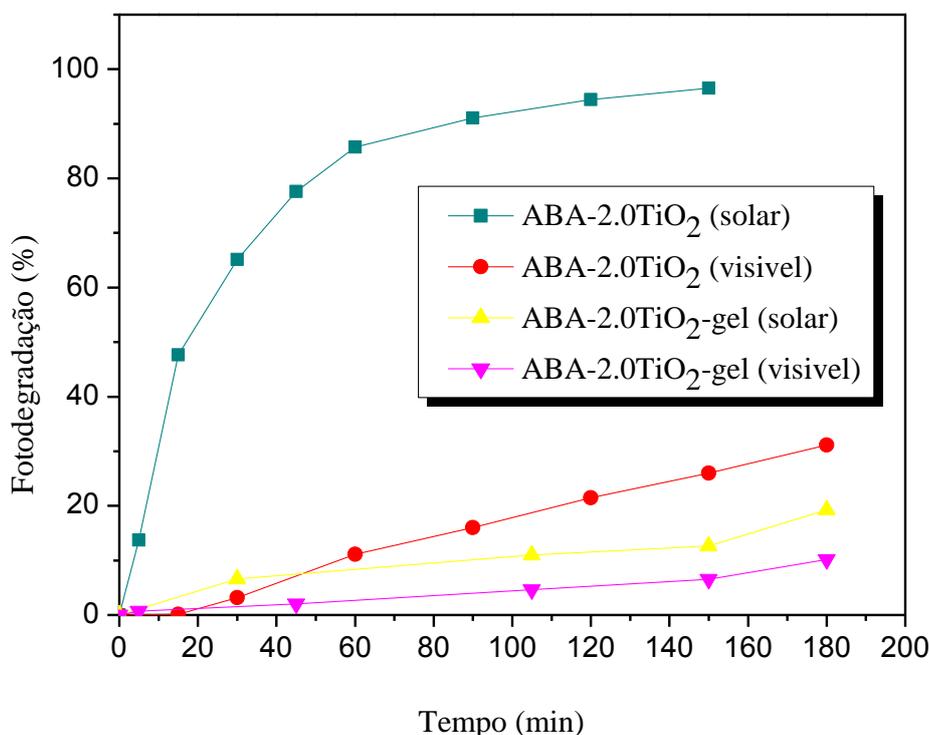


Figura 47: Comparação do desempenho dos compósitos ABA-2.0TiO₂ e ABA-2.0TiO₂-gel na degradação do azul de metileno, quando expostos à radiação solar e à luz visível.

O compósito ABA-2.0TiO₂-gel degradou em torno de 11% do azul de metileno total no ensaio com lâmpada visível, e aproximadamente 19% no ensaio com a lâmpada solar. Este desempenho se diferencia muito do adquirido pelo ABA-2.0TiO₂ nas mesmas condições de ensaios. O ABA-2.0TiO₂ degradou 96% de todo azul de metileno no ensaio com a luz solar e 31% no ensaio com luz visível. Esta expressiva diferença na atividade fotocatalítica destes dois compósitos indica que as rotas de síntese influenciam o comportamento dos materiais na fotocatalise, pois estão diretamente ligadas a formação da estrutura dos materiais. A rota sol-gel associada ao uso do surfactante possivelmente produziu compósitos com uma boa interação interfacial entre os componentes que os formam, além de uma boa distribuição das partículas em toda a extensão das amostras. Pelo método sol-gel convencional não é possível ter um controle preciso sobre estas propriedades e geralmente se formam compósitos heterogêneos, com aglomerados e diversos pontos nas amostras sem uma efetiva junção carvão-TiO₂.

Assim como no trabalho de Gao et al (2008), neste trabalho concluiu-se que os materiais sintetizados pela rota sol-gel com a presença de surfactante possuem um melhor desempenho fotocatalítico do que aqueles obtidos pela rota sol gel convencional.

6 Conclusões

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as rotas experimentais utilizadas apresentaram bons resultados. O desafio inicial era encontrar uma técnica que produzisse compósitos com as características almejadas para a aplicação fotocatalítica. O revestimento do carvão com dióxido de titânio pela rota sol-gel associada a uma etapa prévia de dispersão do carvão com surfactante, mostrou-se extremamente satisfatória, como foi comprovado pelas análises de MEV-FEG. Porém, há diferenças entre os compósitos que contém como substrato carvão de macadâmia e aqueles que o substrato é formado por carvão de abacate, no que diz respeito à homogeneidade. Essas diferenças também são retratadas nos espectros Raman dos materiais.

A difratometria de raios X evidenciou o sucesso da etapa de calcinação do compósito, mostrando que a fase do TiO_2 formada foi a anatase, como desejado. Além disso, pelos difratômetros de Raios X foi possível calcular o tamanho de cristalito do TiO_2 de referência e dos compósitos. Tanto a estrutura cristalina como os tamanhos de cristalitos dos materiais obtidos por DRX condiz com os dados obtidos pela técnica de espalhamento Raman.

Os tratamentos dos carvões antes do revestimento, com ácido e etilenodiamina, melhorou significativamente suas propriedades de dispersão e homogeneidade, como constatado nas micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espectroscopia de infravermelho também retratou o sucesso das funcionalizações, já que os espectros das amostras mostraram o aparecimento de alguns grupos funcionais característicos das ligações formadas no carvão após cada tratamento. A obstrução de poros causada possivelmente pela funcionalização com amina e retratada no estudo de adsorção de N_2 também demonstra a formação de grupos funcionais na superfície dos carvões.

A caracterização textural por isotermas de N_2 mostrou que a área superficial e volume total de poros dos compósitos C- TiO_2 diminuem ao passo que as camadas de partículas de TiO_2 aumentam. Além disso, as isotermas, os cálculos e as distribuições de diâmetros de poros mostraram que a microporosidade é mínima nos compósitos e que a maior parte do material é composto por mesoporos.

As propriedades ópticas dos materiais foram estudadas pela espectroscopia de reflectância difusa, a qual mostrou que apesar de não haver mudanças significativas no *band gap* dos materiais, os compósitos, quando comparados ao semicondutor, possuem uma absorbância maior em comprimentos de onda que abrangem a faixa de luz visível, além de um moderado deslocamento das curvas de absorbância para comprimentos de onda maiores.

O estudo de adsorção mostrou que os compósitos adsorvem uma menor quantidade de azul de metileno à medida que a espessura do TiO_2 na superfície dos fragmentos de carvão aumenta. Os resultados obtidos neste estudo de adsorção do corante estão em total concordância com os obtidos na caracterização textural, pois os materiais que apresentaram maior área superficial e volume de poros também foram os que adsorveram uma maior quantidade de corante.

No estudo fotocatalítico, com ensaios realizados perante exposição à radiação “solar”, a melhor performance foi alcançada pelos compósitos com maior razão mássica de TiO_2 . Estes compósitos foram submetidos também na degradação do azul de metileno com irradiação de luz no comprimento de onda do visível. Neste processo, dentre os compósitos empregados, o que possuía maior absorbância na faixa do visível foi o que apresentou uma maior eficiência fotocatalítica. Em ambos os ensaios, a princípio, o dióxido de titânio puro sintetizado apresentou a melhor performance, porém um estudo mais detalhado das velocidades de reação dos materiais mostrou que todos os compósitos apresentaram uma maior velocidade específica aparente por partícula do que o TiO_2 puro. Assim, a alta degradação de azul de metileno propiciada pelo TiO_2 puro ocorreu devido ao grande número de partículas deste material presentes no meio reacional.

A influência da rota de síntese foi avaliada e o compósito sintetizado pela rota sol-gel associada a etapa de dispersão em surfactante foi mais eficiente na fotocatalise do que o compósito obtido pela rota sol-gel convencional. A eficácia desta rota está certamente relacionada à disposição dos componentes nos materiais. Por meio dela é possível controlar mais precisamente o arranjo dos componentes, como no caso deste trabalho, a deposição uniforme de partículas de TiO_2 no carvão. Assim, conclui-se que os principais fatores que influenciaram a atividade fotocatalítica dos compósitos foi a razão mássica e arranjo entre os seus componentes, a rota de síntese empregada e a quantidade de partículas presentes no meio reacional.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Em função dos resultados obtidos foi observada a possibilidade de se realizar alguns trabalhos futuros que possam investigar melhor outros fatores que contribuem para a atividade fotocatalítica. Dentre as possibilidades pode-se destacar:

- Caracterização mais profunda das fases amorfa e cristalina presentes em cada compósito e a relação dessas fases com a fotoatividade.
- Modificações das proporções de carvão e dióxido de titânio até se atingir uma dosagem ótima.
- Determinação das vacâncias presentes nos compósitos e a influência na fotocatalise.
- Estudo das variáveis tempo e temperatura no processo de calcinação.

REFERÊNCIAS

- ADAM, F.; MUNIANDY, L.; THANKAPPAN, R. Ceria and titania incorporated silica based catalyst prepared from rice husk: Adsorption and photocatalytic studies of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 406, p. 209–216, 2013.
- ALFAYA, A.S.S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.
- AMA, O.M., AROTIBA, O.A. Exfoliated graphite/titanium dioxide for enhanced photoelectrochemical degradation of methylene blue dye under simulated visible light irradiation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 803, p. 157-164, 2017.
- AMARAL, P. et al. Superfine powdered activated carbon (S-PAC) coatings on microfiltration membranes: Effects of milling time on contaminant removal and flux. **Water Research**, v. 100, p. 429–438, 2016.
- ANAS, M. et al. Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 209–218, 2016.
- BAEK, M. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 469-477, 2013.
- BAGHERI, S. et al. Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 218, p. 206–222, 2014.
- BANSAL, P.; CHAUDHARY, R.G.; MEHTA, K.S. Comparative study of catalytic activity of ZrO₂ nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 475–485, 2015.
- BENVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.H. M. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009.
- BORA, L.V.; MEWADA, R.K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393-1421, 2017.
- BRITO, P.M. J. et al. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 421-428, 2016.
- CATALDO, S. et al. Combination of advanced oxidation processes and active carbons adsorption for the treatment of simulated saline wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 101–111, 2016.
- CÂNDIDIDO, J.P. **Remoção de ibuprofeno por fotocatalise heterogênea e avaliação ecotoxicológica de possíveis subprodutos**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

CHENG, G. et al. Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized TiO₂-carbon materials hybrids. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 1949-1962, 2016.

CHOI, H.C.; JUNG, Y.M.; KIM, S.B. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticules. **Vibrational Spectroscopy**, v.37, p. 33-38, 2005.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.T. C.; RODRIGUES, C.A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v.34, p. 764-770, 2011.

FERREIRA, F.V. et al. **Functionalization of Graphene and Applications**. In: Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology. Springer, Cham, 2016.

FERNANDES, F.L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d' água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

GAO, B. et al. Carbon Nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO₂) composite prepared by a novel surfactante wrapping sol-gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 17-23, 2008.

GAR ALALM, M.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1929–1937, 2016.

GHAEDI, M. et al. Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2317–2324, 2014.

GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, p.1-4, 2013.

GUILLÉN, G. G. et al. Effects of ablation energy and post-irradiation on the structure and properties of titanium dioxide nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 183-194, 2017.

GUIMARÃES, S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Da Paraíba, 2006.

HAKIKI, A. et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 functionalized by mono-, di-, and tri-amine and its catalytic behavior towards Michael addition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 415-425, 2017.

HE, D. et al. Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 318-325, 2017.

HINKOVA, A. et al. Degradation of Food industrial pollutants by photocatalysis with immobilized titanium dioxide. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 27, p. 129–135, 2015.

HONORATO, C.A. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

INAGAKI, S.C. et al. Use of SiO₂/TiO₂ nanostructured composited in textiles dyes and their photodegradation. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1037–1043, 2015.

KERAMATI, M.; GHOREYSHI, A. A. Improving CO₂ adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine. **Physica E**, v. 57, p. 161-168, 2014.

KHALID, N.R. et al. The role of graphene and europium on TiO₂ performance for photocatalytic hydrogen evolution. **Ceramics International**, v. 44, p. 546-549, 2018.

LI, Z. et al. Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO₂) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 50-57, 2011.

LIANG, Y. et al. Enhanced dye photocatalysis and recycling abilities of semi-wrapped TiO₂@ carbon nanofibers formed via foaming agent driving. **Ceramics International**, v. 44, p. 1711-1718, 2018.

MACEDO, E.R., OLIVEIRA, P. S., OLIVEIRA, P. H. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **J. Photochem. Photobiol. A. Chem**, v. 307-308, p. 108–114, 2015.

MARTINS, C. A. et al. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. **Ceramics International**, v. 43, p. 4411-4418, 2017.

MENEZES, R.B.C.L. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H₂S do biogás**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148–164, 2012.

MORAES, N.P. et al. Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites. **Ceramics International**, v. 44, p. 6645-6652, 2018.

NASIR, M. et al. Study of Synergistic Effect of Ce and S Co-Doping On the Enhancement of

Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 446–454, 2013.

NATARAJAN, T.S.; BAJAJ, H.C.; TAYADE, R.J. Palmyra tuber peel derived activated carbon and anatase TiO₂ based nanocomposites with enhanced photocatalytic performance in rhodamine 6G dye degradation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104-Part A, p. 346-357, 2016.

OUZZINE, M. et al. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. **Carbon**, v. 67, p. 104-118, 2014.

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.7, p. 321-324, 1978.

PANG, L.Y.; ABDULLAH, Z.A. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO₂ nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 129–138, 2013.

PERMANA, D.A.C. et al. Template-free synthesis of hierarchical porous anatase TiO₂ microspheres with carbon coating and their electrochemical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 216-227, 2014.

RAGUPATHY, S.; RAGHU, K.; PRABU, P. Molecular and Biomolecular Spectroscopy Synthesis and characterization of TiO₂ loaded cashew nut shell activated carbon and photocatalytic activity on BG and MB dyes under sunlight radiation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 314–320, 2015.

RIOS, B. F. **Avaliação da separação CO₂-N₂ para fins de captura através de medidas em leito fixo e de simulações**. 2015. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Segunda edição. Oxford: Elsevier, 2014. 630 p.

SHABAN, Y.A. et al. Photocatalytic removal of polychlorinated biphenyls (PCBs) using carbon-modified titanium oxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 365, p. 108-113, 2016.

SIMONETTI, E.N.A. **Estudo do Processo Catalítico do Sistema Carbono-TiO₂ obtido pelo método Sol-Gel excitado por ultrassom**. 2016. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

THOMMES, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. **Chemie Ingenieur Technik**, v.82, p. 1059-1073, 2010.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v.87. 2015.

XU, Y.C.; ZHANG, X.P.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.32, p. 862-865, 2001.

WIEDMER, D. et al. Environmental Oxidative power of aqueous non-irradiated TiO₂ -H₂ O₂ suspensions : Methylene blue degradation and the role of reactive oxygen species. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 198, p. 9–15, 2016.

WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A. Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm. **Computational Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 84–95, 2009.

ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZENG, M. X. et al. Photocatalytic activity and kinetics for acid yellow degradation over surface composites of TiO₂-coated activated carbon under different photocatalytic conditions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 4, p. 1019–1027, 2012.

ZHANG, F.W. et al. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.33, p. 912-916, 2000.

ZHANG, G. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/carbon@TiO₂ core-shell nanocomposite prepared by two-step hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 384–390, 2014.

ZHAO, D. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes-TiO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 234–239, 2013.

ZUBRIK, A. et al. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 643–653, 2016.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

¹ . CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	² . DATA <p style="text-align: center;">04 de julho de 2018</p>	³ . REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-039/2018</p>	⁴ . N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">101</p>
⁵ . TÍTULO E SUBTÍTULO: <p>Atividade fotocatalítica de carvão revestido com dióxido de titânio.</p>			
⁶ . AUTOR(ES): <p>Beatriz Carvalho da Silva Fonseca</p>			
⁷ . INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <p>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA</p>			
⁸ . PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <p>1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio. 3. Compósitos.</p>			
⁹ . PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <p>Óxidos de titânio; Catálise; Materiais compósitos; Carvão ativado; Difração por raios x; Físico-química; Engenharia química.</p>			
¹⁰ . APRESENTAÇÃO: <p style="text-align: center;">X Nacional Internacional</p> <p>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim; coorientadora: Profa. Dra. Evelyn Alves Nunes Simonetti. Defesa em 14/06/2018. Publicada em 2018.</p>			
¹¹ . RESUMO: <p>Nesse trabalho foi estudado o processo fotocatalítico de compósitos formados por carvão ativado e TiO₂ para degradação de azul de metileno. Para tanto, o carvão ativado foi revestido com diferentes espessuras de TiO₂ e foi avaliado a influência da razão mássica, composição e arranjo entre estes componentes na atividade catalítica. Como suporte catalítico foram utilizados dois tipos de carvões: carvão ativado oriundo de cascas de macadâmia e o oriundo de caroços de abacate (sem ativação). Para o revestimento dos carvões com TiO₂ preparou-se uma dispersão contendo o carvão dispersado com dodecil sulfato de sódio (SDS), e a outra solução contendo o isopropóxido de titânio. A seguir, a solução do precursor de dióxido de titânio foi gotejada lentamente na dispersão do carvão. Para finalizar a síntese, a amostra foi filtrada a vácuo, seca na estufa e calcinada a 400 °C. Para variar a espessura de TiO₂ dos diferentes compósitos, a solução contendo o precursor de TiO₂ teve o volume de seus reagentes aumentados ou reduzidos. Foram sintetizados seis diferentes compósitos com variadas quantidades percentuais em massa de TiO₂ (16%, 32% e 64%), além do TiO₂ puro. A difratometria de raios X (DRX) e o espalhamento Raman mostraram que a fase do TiO₂ formada nos compósitos foi a anatase. A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) mostraram que o revestimento dos carvões com TiO₂ foi realizado com êxito. O estudo de adsorção de N₂ dos compósitos quantificou a área superficial e volume de poros para cada amostra, os quais diminuíram para as amostras que contém maior quantidade de TiO₂ em sua volta. Também pelas isotermas de N₂ observou-se que as amostras possuem diferentes tipos de poros, entre eles microporos e mesoporos. A análise de reflectância difusa mostrou que os compósitos absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda. A fotocatalise foi empregada na degradação do azul de metileno, sob ação de uma lâmpada que simula a radiação solar, e neste ensaio, dentre todos os compósitos sintetizados, os que continham uma maior espessura de TiO₂ apresentou a melhor performance. Estes compósitos e o TiO₂ foram utilizados no processo de fotodegradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível. O compósito que apresentou maior absorbância no comprimento de onda do visível apresentou uma maior taxa de degradação do corante. A amostra de TiO₂ puro sintetizado apresentou a maior fotodegradação, possivelmente atribuída a maior quantidade de partículas presentes no meio reacional. Também foi estudada a influência da rota de síntese na atividade catalítica dos compósitos. A rota que propiciou a formação de compósitos homogêneos em toda a sua extensão, com maior interação interfacial entre seus componentes, foi a que formou fotocatalisadores mais eficientes.</p>			
¹² . GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;">(X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p>			