



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE**

**ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E  
AMBIENTAL**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  $\text{SiO}_2$ -  
 $\text{TiO}_2$  E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS**

**MESTRE EM QUÍMICA**

**Arthur Alaím Bernardes**

**Rio Grande - RS, Brasil.  
2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SiO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS**

por

**Arthur Alaím Bernardes**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em  
Química Tecnológica Ambiental, da Universidade  
Federal do Rio Grande, (FURG, RS), como requisito parcial para  
obtenção do grau de **Mestre em Química**

**Orientadora: Silvana Inês Wolke**

**Rio Grande - RS, Brasil.**

**2010**

**Universidade Federal do Rio Grande  
Escola de Química e Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental-  
PPGQTA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de  
Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> E SUA  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
HERBICIDAS**

elaborada por

**Arthur Aláim Bernardes**

como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e  
Ambiental

**Comissão Examinadora**

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Silvana Inês Wolke  
(Presidente-Orientador)**

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Katia Bernardo Gusmão (UFRGS)**

---

**Prof<sup>º</sup>. Dr. Leandro Bresolin (FURG)**

---

**Prof<sup>º</sup>. Dr. Fábio Ferreira Gonçalves (FURG)**

Rio Grande, 08 de junho de 2010.

*Dedico aos meus pais e ao meu irmão,  
pela compreensão e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cladoci e Vera pelo estímulo e confiança que depositaram em mim;

Ao meu irmão Cleverton e a minha cunhada Cristiana pelo incentivo;

À minha orientadora Silvana Inês Wolke pelo aprendizado, dedicação e confiança depositada em mim no decorrer deste trabalho;

À Professora Katia Bernardo Gusmão (UFRGS) e aos Professores Fábio Ferreira Gonçalves e Leandro Bresolin (FURG) pela participação na banca examinadora dessa dissertação.

Aos Professores Fabio Ferreira Gonçalves, Leandro Bresolin e Vanessa Santana Carratu pelas contribuições por ocasião do Exame de Qualificação.

Aos Professores João Henrique Zimnoch dos Santos e Ricardo Gomes da Rosa, UFRGS, por receberem-me em seus Laboratórios e pelo apoio;

Aos demais professores do curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, especialmente, Fábio, Ednei, Marcelo, Rosilene, Vanessa e Leandro por todas as dúvidas esclarecidas;

Ao professor Fábio e as alunas Sergiane e Liziane pela ajuda com as análises;

Aos amigos Maurício Legemann, Rodrigo Duarte e Paulo Beck;

Ao Otelo pelas análises de difração de Raios-X;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelas análises de microscopia e MEV-EDX;

Ao Diego Ivan Petkowicz pela ajuda nas análises de microscopia e MEV-EDX;

Aos colegas e ex-colegas do laboratório CSI, em especial Maria Carol, Alexandra, Gisele e Diego pela amizade e toda ajuda prestada. A todos que de alguma forma estiveram comigo durante esta jornada, meu muito obrigado a todos vocês;

Aos Laboratórios de Físico-Química e LACOM;

À Universidade Federal do Rio Grande, pela oportunidade de realizar este trabalho;

À Capes pela bolsa de mestrado, apoio fundamental para a realização deste trabalho e pelo Auxílio Especial, processo 1609/06.

À FAPERGS, pelo Edital Casadinhos, processo 07/0127-6 que permitiu a realização de análises no Instituto Química da UFRGS.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, processo 477975/2008-9.

*Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.*

*(Albert Einstein – 1879-1955)*

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental  
Universidade Federal do Rio Grande

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HERBICIDAS

**AUTOR: ARTHUR ALAÍM BERNARDES**  
**ORIENTADOR: Prof<sup>a</sup>. Dra. SILVANA INÊS WOLKE**  
**Data e local da defesa: Rio Grande, 08 de junho de 2010**

Este trabalho descreve a avaliação do emprego de materiais inorgânicos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  como catalisador no processo de Fotocatálise Heterogênea visando à degradação de pesticidas, mais especificamente Diuron®. Nesse sentido, foram preparados materiais inorgânicos via método *sol-gel*, empregando TEOS, TiIP e utilizando como direcionadores de estrutura CTAC, Tween 20 e Tween 80. Além da síntese desses materiais avaliou-se também a modificação dos mesmos com a adição do complexo *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* visando um aumento na eficiência do processo de fotodegradação. Os materiais foram caracterizados através de Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , MEV, DRX, SAXS, MEV-EDX, DRS-UV-Vis e IV. Os catalisadores apresentaram isotermas típicas de materiais mesoporosos e microporosos. Os materiais sintetizados sob diferentes temperaturas não apresentaram diferenças nas morfologias. De acordo com as análises de Emissão de Raios-X por Energia Dispersiva, podem-se observar diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  nos catalisadores. As análises de IV demonstraram não só a eficiência no processo de remoção dos surfactantes, mas também foi possível observar a presença de sinais característicos referentes às ligações entre o composto de titânio com o composto de silício. A partir dos testes catalíticos foi possível estimar o tempo de meia vida do herbicida no meio, e, de um modo geral, após 20 minutos de tratamento estes catalisadores promoveram a degradação completa do herbicida sendo mais eficientes que o catalisador comercial P 25. Os resultados de degradação do pesticida estão de acordo com os encontrados na análise de área superficial BET, nos quais os materiais com maior área superficial apresentaram uma maior eficiência na degradação do Diuron®. A introdução dos complexos de rutênio nos materiais proporcionou um aumento na atividade fotocatalítica, degradando o pesticida oito vezes mais rápido.

*Palavras chave: Fotocatálise heterogênea; Mineralização; Diuron®;  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; Luz artificial; Energia solar; Sol gel; Isotermas de adsorção; Microscopia Eletrônica de Varredura; Espectroscopia de Infravermelho.*



## ABSTRACT

Master's Thesis  
Post-Graduate Program in Chemistry and Environmental Technology  
Federal University of Rio Grande

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ AND YOUR APPLICATION IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PESTICIDE

**AUTHOR: ARTHUR ALAÍM BERNARDES**

**ADVISOR: Prof. Dra. SILVANA INÊS WOLKE**

**June 8th, 2010, Rio Grande, RS, Brazil**

This work describes the evaluation of the use of inorganic materials  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  catalyst in the process of seeking Heterogeneous Photocatalysis degradation of pesticides, more specifically Diuron®. Accordingly, inorganic materials were prepared by *sol-gel* method, using TEOS, TiIP and using as *templates* CTAC, Tween 20 and Tween 80. In addition to the synthesis of these materials was also evaluated the modification of the same with the addition of the *chloride of tris (2,2' bipyridine) ruthenium II complex* seeking an increase in the efficiency of photodegradation. The materials were characterized by isotherms of adsorption of  $\text{N}_2$ , SEM, XRD, SAXS, SEM-EDX, UV-Vis-DRS and IR. The catalysts showed isotherms typical of mesoporous and microporous materials. The materials synthesized under different temperatures showed no differences in morphology. According to the analysis of Emission of X-Ray Energy Dispersive, one can observe different percentages of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  catalysts. The IR analysis showed not only the efficiency in the removal of *templates*, but was also observed the presence of characteristic signs regarding to the bonds between the titanium compound with the silicon compound. From the catalytic tests was possible to estimate the half-life of the herbicide in the middle, and, in general, after 20 minutes of treatment these catalysts promoted the complete mineralization of the herbicide being more efficient than the commercial catalyst P 25. The results of the pesticide degradation are consistent with those found in the analysis of BET surface area, in which materials with higher surface area showed a higher efficiency in the degradation of Diuron®. The introduction of ruthenium complexes in the materials provided an increase in photocatalytic activity to degrade the pesticide eight times faster.

*Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Mineralization; , Diuron®;  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; Artificial Light; Solar Light; Sol Gel; Adsorption isotherms; Scanning Electronic Microscopy; Infrared Spectroscopy.*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAS – Processos Oxidativos Avançados;

CTAC – Cloreto de cetiltrimetil amônio;

TEOS – Tetraetilortossilicato;

TiIP – Isopropóxido de titânio;

Tween 20 – Polietileno glicol sorbitan monolaurato;

Tween 80 – Polietileno glicol sorbitan monooleato;

EtOH – Etanol;

BET – Brunauer, Emmett, Teller;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

DRX – Difração de Raios-X;

MEV-EDX – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia;

UV-Vis-DRS – Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta Visível;

CHN – Análise Elementar;

DRIFTS - Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier;

IV – Infravermelho;

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

DAD – Detector com Arranjo de Diodos;

3,4 DCA – 3,4-Dicloroanilina;

S<sub>N</sub>2 – Substituição Nucleofílica Bimolecular;

HO<sup>•</sup> - Radical hidroxila;

BC – Banda de Condução;

BV – Banda de Valência;

P 25 – TiO<sub>2</sub> (80% Anatasa, 20% Rutilo) Degussa-Alemanha;

t<sup>1/2</sup> - Tempo de meia vida;

CTAB - Brometo de cetiltrimetil amônio;

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Potenciais de Redução de alguns Oxidantes .....	9
<b>Tabela 2:</b> Processos Oxidativos Avançados.....	12
<b>Tabela 3:</b> Aplicação do TiO <sub>2</sub> na degradação de pesticidas.....	17
<b>Tabela 4:</b> Análise Elementar [Ru(Bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O .....	33
<b>Tabela 5:</b> Curva Padrão Diuron®.....	41
<b>Tabela 6:</b> Caracterização Textural dos materiais.....	46
<b>Tabela 7:</b> Resultados de EDX.....	54
<b>Tabela 8:</b> Resultados de <i>band gap</i> para materiais sintetizados pelo método <i>Sol-gel</i> .....	57
<b>Tabela 9:</b> Atribuições das bandas nos espectros na região de infravermelho .....	58
<b>Tabela 10:</b> Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com CTAC .....	63
<b>Tabela 11:</b> Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com Tween 20 .....	64
<b>Tabela 12:</b> Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com Tween 80 .....	65
<b>Tabela 13:</b> Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando materiais dopados .....	66
<b>Tabela 14:</b> Cinética de fotodegradação do Diuron® em água .....	68
<b>Tabela 15:</b> Testes de degradação utilizando luz solar e SiTi <sub>25</sub> .....	70
<b>Tabela 16:</b> Testes de degradação utilizando luz solar e SiTi <sub>CTAC25</sub> .....	70

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> a) Estruturação dos materiais por catálise ácida b) Estruturação dos materiais por catálise básica .....	7
<b>Figura 2:</b> Principais métodos de tratamentos de efluentes.....	8
<b>Figura 3:</b> Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> . Estrutura da Anatasa $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ $c = 9,502 \text{ \AA}$ . Estrutura do rutilo com dimensões $a = b = 4,587 \text{ \AA}$ $c = 2,953 \text{ \AA}$ .....	14
<b>Figura 4:</b> Partícula de um semiconductor quando foto excitado. a) Geração do par $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ b) Oxidação do doador “D” c) Redução do aceptor “A” d) recombinação do par $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ fotogerados na superfície e no interior do semiconductor .....	16
<b>Figura 5:</b> Formação dos materiais utilizando surfactantes .....	19
<b>Figura 6:</b> Representação da reação entre um substrato de silício e isopropóxido de titânio .....	21
<b>Figura 7:</b> Estrutura de um agregado coloidal representado em cinco escalas com dimensões diferentes, cujos parâmetros estruturais podem ser determinados pelas curvas de espalhamento .....	23
<b>Figura 8:</b> Representação das estruturas fractais.....	24
<b>Figura 9:</b> Cloreto de cetiltrimetil amônio .....	26
<b>Figura 10:</b> Polietileno glicol sorbitan monolaurato (Tween 20).....	27
<b>Figura 11:</b> Polietileno glicol sorbitan monooleato (Tween 80) .....	27
<b>Figura 12:</b> Fluxograma de síntese dos materiais utilizando surfactantes aniônicos CTAC .....	27
<b>Figura 13:</b> Fluxograma de síntese dos materiais utilizando surfactantes não aniônicos Tween 20 e Tween 80 .....	30
<b>Figura 14:</b> Complexo [Ru(Bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	33
<b>Figura 15:</b> Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes aniônicos (CTAC) .....	34

<b>Figura 16:</b> Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes não aniônicos Tween 20 .....	35
<b>Figura 17:</b> Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes não aniônicos Tween 80 .....	36
<b>Figura 18:</b> Representação do sistema utilizado nos testes catalíticos .....	40
<b>Figura 19:</b> Curva Padrão Diuron® .....	41
<b>Figura 20:</b> Típico cromatograma de degradação do Diuron® .....	41
<b>Figura 21:</b> Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com e sem CTAC. a) SiTi <sub>25</sub> ; b) SiTi <sub>50</sub> ; c) SiTi <sub>100</sub> ; d) SiTi <sub>CTAC25</sub> ; e) SiTi <sub>CTAC50</sub> ; f) SiTi <sub>CTAC100</sub> . .....	42
<b>Figura 22:</b> Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Extração do CTAC: a) por calcinação; b) por extração com solventes. ....	44
<b>Figura 23:</b> Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Tween20: a) SiTi <sub>Tween2025</sub> ; b) SiTi <sub>Tween2050</sub> ; c) SiTi <sub>Tween20100</sub> .....	45
<b>Figura 24:</b> Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Tween80: a) SiTi <sub>Tween8025</sub> ; b) SiTi <sub>Tween8050</sub> ; c) SiTi <sub>Tween80100</sub> .....	45
<b>Figura 25:</b> Imagens de Microscopias Eletrônicas de Varredura: Ampliação 1000x, 20kV a) SiTi <sub>25</sub> b) SiTi <sub>CTAC25</sub> c) SiTi <sub>50</sub> d) SiTi <sub>CTAC50</sub> e) SiTi <sub>100</sub> f) SiTi <sub>CTAC100</sub> . ....	49
<b>Figura 26:</b> Imagens de Microscopias Eletrônicas de Varredura: Ampliação 1000x, 20kV a) SiTi <sub>25</sub> b) SiTi <sub>Tween2025</sub> c) SiTi <sub>Tween8025</sub> d) SiTi <sub>50</sub> e) SiTi <sub>Tween2050</sub> f) SiTi <sub>Tween8050</sub> g) SiTi <sub>100</sub> h) SiTi <sub>Tween20100</sub> i) SiTi <sub>Tween80100</sub> .....	50
<b>Figura 27:</b> Difração de Raios-X a) SiTi <sub>Tween2050</sub> b) SiTi <sub>CTAC25</sub> c) SiTi <sub>Tween8025</sub> d) SiTi <sub>CTACRu</sub> . ....	52
<b>Figura 28:</b> Curva de SAXS para SiTi <sub>Tween2050</sub> . ....	53
<b>Figura 29:</b> Curva de SAXS para SiTi <sub>CTAC25</sub> . ....	53
<b>Figura 30:</b> Espectro Uv-Vis a) Degussa P25 b) SiTi <sub>Soxhlet</sub> c) SiTi <sub>CTACRu</sub> . ....	55
<b>Figura 31:</b> Espectro de Infravermelho SiTi <sub>CTAC25</sub> antes do processo de calcinação .....	59
<b>Figura 32:</b> Espectro de Infravermelho SiTi <sub>CTAC25</sub> após o processo de calcinação .....	60
<b>Figura 33:</b> Espectro de Infravermelho SiTi <sub>Tween2025</sub> antes do processo de calcinação .....	61

<b>Figura 34:</b> Espectro de infravermelho SiTi <sub>Tween20</sub> 25 após o processo de calcinação .....	62
<b>Figura 35:</b> Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi <sub>CTAC</sub> 25, SiTi <sub>CTAC</sub> 50 e SiTi <sub>CTAC</sub> 100.....	64
<b>Figura 36:</b> Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi <sub>Tween20</sub> 25, SiTi <sub>Tween20</sub> 50 e SiTi <sub>Tween20</sub> 100 .....	65
<b>Figura 37:</b> Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi <sub>Tween80</sub> 25, SiTi <sub>Tween80</sub> 50 e SiTi <sub>Tween80</sub> 100 .....	66
<b>Figura 38:</b> Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com P25, SiTi <sub>CTAC</sub> Ru, SiTi <sub>Tween20</sub> Ru, SiTi <sub>Tween80</sub> Ru e SiTi <sub>Tween80</sub> Ru50 .....	67
<b>Figura 39:</b> Decréscimo da concentração de Diuron® utilizando Luz solar como fonte de irradiação, SiTi25 e SiTi <sub>CTAC</sub> 25.....	71
<b>Figura 40:</b> Figura 40. Curva ln (C) versus tempo (horas) para SiTi25 e SiTi <sub>CTAC</sub> 25.....	71

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A</b> – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores. Ampliações a) 100x b) 1000x c) 5000x d) 10000x, 20 kv.....	80
<b>Anexo B</b> – Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis) dos catalisadores .....	89
<b>Anexo C</b> – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	95
<b>Anexo D</b> – Resultados de MEV-EDX .....	103



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1 Método <i>Sol-Gel</i>	4
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAS)	8
3.2.1 Reações envolvendo radicais hidroxila	10
3.2.1.1 Abstração do átomo de hidrogênio	10
3.2.1.2 Reações radical-radical	10
3.2.1.3 Adição Eletrofílica	11
3.2.1.4 Transferência Eletrônica	11
3.3 Sistemas Homogêneos e Sistemas Heterogêneos	12
3.4 Materiais para Fotocatálise Heterogênea	18
3.5 Técnicas de caracterização	21
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	26
4.1 Síntese dos materiais	26
4.1.2 Síntese dos materiais utilizando surfactantes aniônicos	27
4.1.2.1 Síntese dos materiais utilizando CTAC	28
4.1.2.2 Síntese dos materiais utilizando CTAC e extração em Soxhlet	29
4.1.3 Síntese dos materiais utilizando surfactantes não aniônicos	30
4.1.3.1 Síntese dos materiais utilizando Tween 20	30
4.1.3.2 Síntese dos materiais utilizando Tween 80	31
4.2 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{Bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32
4.2.1 Síntese dos materiais dopados com complexo <i>dicloreto de tris (2'2'-bipiridina) rutênio II</i>	33
4.2.2 Materiais dopados utilizando CTAC	33

4.2.3 Materiais dopados utilizando Tween 20	35
4.2.4 Materiais dopados utilizando Tween 80	36
<b>5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	<b>37</b>
5.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	37
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.3 Difração de Raios-X (DRX)	37
5.4 Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	37
5.5 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX)	38
5.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)	38
5.7 Análise Elementar (CHN)	38
5.8 Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho por Transformada de Fourier (DRIFTS)	39
5.9 Testes catalíticos	39
5.9.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	40
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>42</b>
6.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> e Superfície BET	42
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
6.3 Difração de Raios-X	51
6.4 Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	52
6.5 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX)	54
6.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)	55
6.7 Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho por Transformada de Fourier (DRIFTS)	58
6.8 Testes Catalíticos	63
6.8.1 Tempo de meia vida	67
<b>7. CONCLUSÕES</b>	<b>73</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais com herbicidas é uma das conseqüências das atividades agrícolas. Considerando que o Rio Grande do Sul é um estado com intensa atividade agrícola e que na região sul do estado são cultivadas grandes áreas de arrozais nos quais são utilizados herbicidas, existe a necessidade de desenvolver metodologias eficientes para controlar esse tipo de contaminação.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes <sup>1</sup>. Entre esses POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea que pode ser empregada para tratar misturas complexas de contaminantes e em alguns casos é possível usar a radiação solar como fonte de energia o que confere ao processo importante valor ambiental além de ser uma tecnologia sustentável <sup>2</sup>.

Nesses processos, ocorre a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) fortemente oxidantes que permitem a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização <sup>3</sup>. Entre os fotocatalisadores heterogêneos, o dióxido de titânio tem sido o semicondutor mais utilizado, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade <sup>4</sup>. No entanto o uso de  $\text{TiO}_2$  puro apresenta algumas desvantagens: pós podem aglomerar em partículas maiores, o que além de diminuir a atividade fotocatalítica torna a sua recuperação mais difícil.

Para melhorar a eficiência do  $\text{TiO}_2$  muitos materiais têm sido preparados utilizando diversos tipos de suporte, como sílica <sup>5</sup>, vidro <sup>6</sup>, quartzo <sup>7</sup>, zeólitas <sup>8</sup>. Materiais à base de sílica-titânia são fotocatalisadores mais eficientes que o próprio  $\text{TiO}_2$  puro devido a um aumento na adsorção dos reagentes próximos aos centros ativos do catalisador e o fato de serem recuperados mais facilmente. A superioridade fotocatalítica de compostos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sobre  $\text{TiO}_2$  puro deve-se ao fato de que a ligação formada entre Ti-O-Si no composto do tipo  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  aumenta o *band gap* de energia do centro ativo do  $\text{TiO}_2$ . Quanto maior a energia de *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , maior o potencial de oxidação das lacunas ( $\text{h}^+$  na banda de valência) e

maior o potencial de redução dos elétrons ( $e^-$  na banda de condução), levando a uma maior atividade fotocatalítica do  $TiO_2$ . Nesse sentido, várias rotas sintéticas para a síntese de materiais a base de sílica-titânia pelo processo *sol-gel* tem sido relatadas na literatura. A utilização de diferentes relações molares entre Si/Ti, diferentes surfactantes, catálise ácida ou básica, diferentes precursores alcóxidos e silícicos tem atraído grande interesse da comunidade científica <sup>6</sup>.

Assim, neste trabalho foram preparados materiais utilizando tetraetilortossilicato e isopropóxido de titânio através do método *sol-gel* utilizando três tipos de surfactantes. Foi avaliado também o efeito da adição do complexo bipyridínico de rutênio na atividade fotocatalítica dos materiais. Os materiais foram caracterizados através de Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , MEV, DRX, MEV-EDX, UV-VIS-DRS e IV e aplicados na degradação do Diuron®, N-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil uréia <sup>9</sup>. Esses estudos permitiram estabelecer uma comparação do desempenho entre os catalisadores aqui sintetizados com o catalisador comercial P 25 da Degussa.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Investigar as potencialidades e limitações de sólidos inorgânicos contendo em sua estrutura  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , com e sem *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* para a degradação fotocatalítica de herbicidas.

### 2.2 Objetivos Específicos

1. Preparar sólidos inorgânicos via processo *sol-gel* empregando TEOS e TiIP, e utilizando como direcionadores de estrutura surfactantes aniônicos (CTAC) e não aniônicos (Tween 20 e Tween 80);
2. Avaliar as propriedades estruturais e correlacioná-las com a atividade fotocatalítica;
3. Avaliar o efeito da adição do complexo *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* na estrutura dos sólidos obtidos e correlacionar com a atividade fotocatalítica.
4. Preparar materiais eficientes para a degradação do herbicida Diuron®.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o foco desse estudo é a preparação de materiais para fotocatalise heterogênea via processo *sol-gel*, nessa revisão será abordado o processo *sol-gel*, processos oxidativos avançados e materiais aplicados na fotocatalise heterogênea.

#### 3.1 MÉTODO SOL-GEL

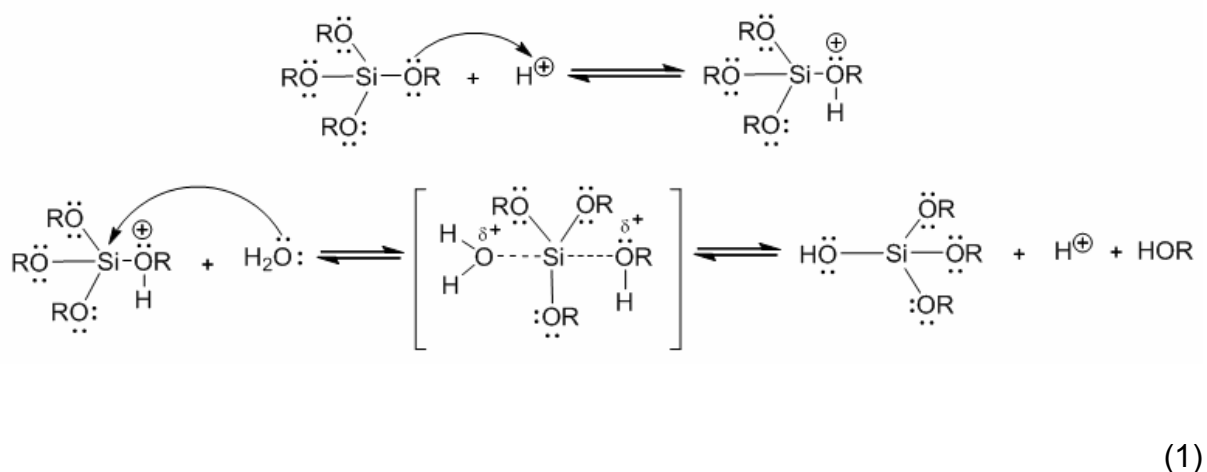
O termo ***sol*** é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais com dimensões entre 1 a 100 nm, estável em um fluido, enquanto o ***gel*** pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Dessa forma, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, o que só ocorre pela alteração das condições físico-químicas da suspensão. Os géis poliméricos, entretanto, são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. A gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares <sup>10</sup>.

Os precursores mais utilizados são óxidos e alcóxidos metálicos. Esses precursores sofrem hidrólise e condensação com liberação do solvente. Durante alguns dias ou semanas, o material vai diminuindo de tamanho, devido à volatilização do solvente, produzindo o xerogel. No caso de precursores de silício, os processos lentos de condensação permitem a formação de estruturas porosas e de aglomerados de sílica <sup>11</sup>. As reações de hidrólise e condensação de alcóxissilanos requerem o uso de catalisadores. Diferentes estruturas são obtidas quando se utiliza catalisadores ácidos ou básicos. A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel. Na hidrólise catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas <sup>12, 13</sup>.

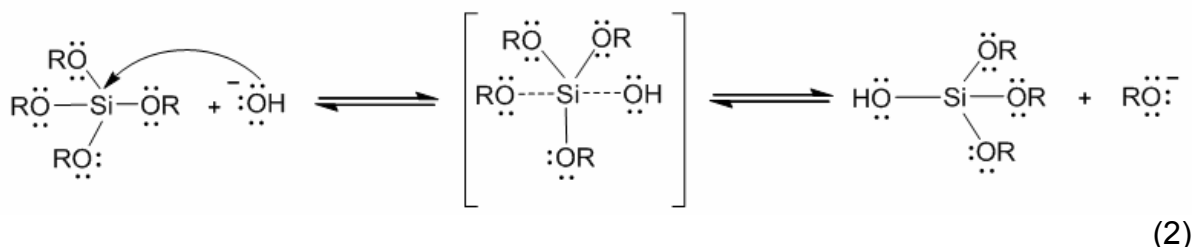
Dependendo da rota sintética utilizada, óxidos com diferentes propriedades físicas e químicas podem ser obtidos. O método *sol-gel* tem muitas vantagens sobre outras técnicas tais como a fabricação de materiais de alta pureza, homogeneidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações <sup>14</sup>.

Em uma reação *sol-gel* as variáveis que conduzem a diferentes morfologias dos materiais são: o tipo de precursor alcóxido utilizado, a relação molar água:silano, o tipo e quantidade de catalisador empregado, o tipo e quantidade de solvente e a temperatura de reação. Essas variáveis determinam as características finais dos materiais e afetam diretamente as reações de hidrólise e condensação. As reações de hidrólise e condensação também são influenciadas pelo tamanho do grupo alcóxido devido a fatores estéricos. O aumento do tamanho do grupo alcóxido e um maior número de ramificações diminuem a velocidade da hidrólise <sup>15, 16</sup>.

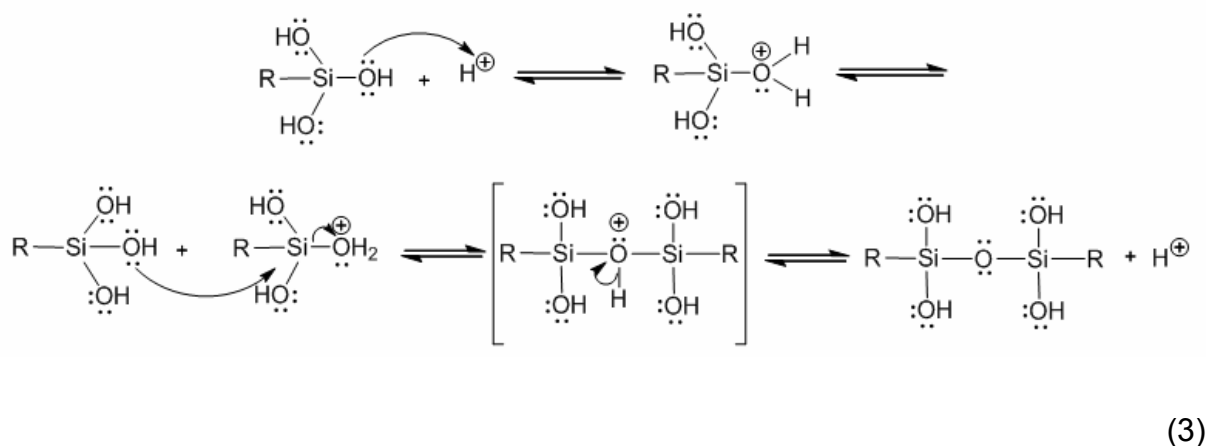
O método *sol-gel* pode ser descrito através de reações de hidrólise e condensação, ilustradas nas equações (1), (2), (3) e (4). Do mecanismo *sol-gel* apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo. O mecanismo mais aceito para as reações de hidrólise e condensação é o da substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ( $S_N2$ -Si). Em condições ácidas, a reação de hidrólise envolve a protonação do grupo alcóxido seguido do ataque nucleofílico da água formando um intermediário pentacoordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido torna-o um melhor grupo de saída. O alcóxido é substituído pela água com inversão do tetraedro de silício, como demonstrado na equação 1 <sup>11</sup>.



Em meio alcalino, o mecanismo de hidrólise ocorre devido ao ataque nucleofílico pela hidroxila, formando um intermediário pentacoordenado carregado negativamente seguido pela saída de um ânion alcóxido, com inversão do tetraedro de silício (equação 2) <sup>11</sup>.

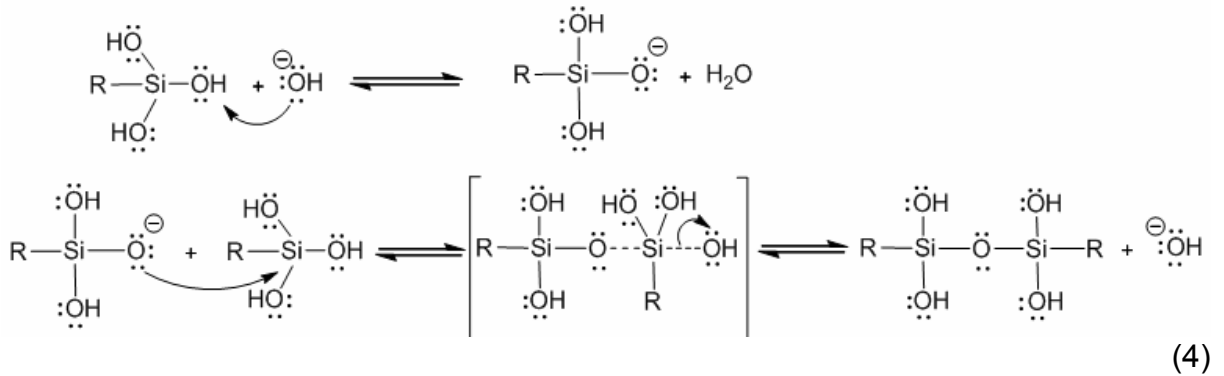


Sob condições ácidas, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade. A condensação catalisada por ácido envolve espécies de silanóis protonadas. A protonação do silício torna-o mais eletrofílico e, portanto mais suscetível ao ataque nucleofílico como representado na equação 3 <sup>11</sup>.





A condensação catalisada por base envolve a formação de um intermediário penta ou hexacoordenado através de um mecanismo S<sub>N</sub>2 como demonstrado na equação 4 <sup>11</sup>.



A baixos níveis de pH, isto é, condições ácidas (hidrólise lenta) a sílica tende a formar moléculas lineares que são ocasionalmente reticuladas como mostra a Figura 1a, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas. Sob condições básicas (hidrólise rápida), ocorre a formação de cadeias mais ramificadas como demonstrado na Figura 1b <sup>17</sup>.

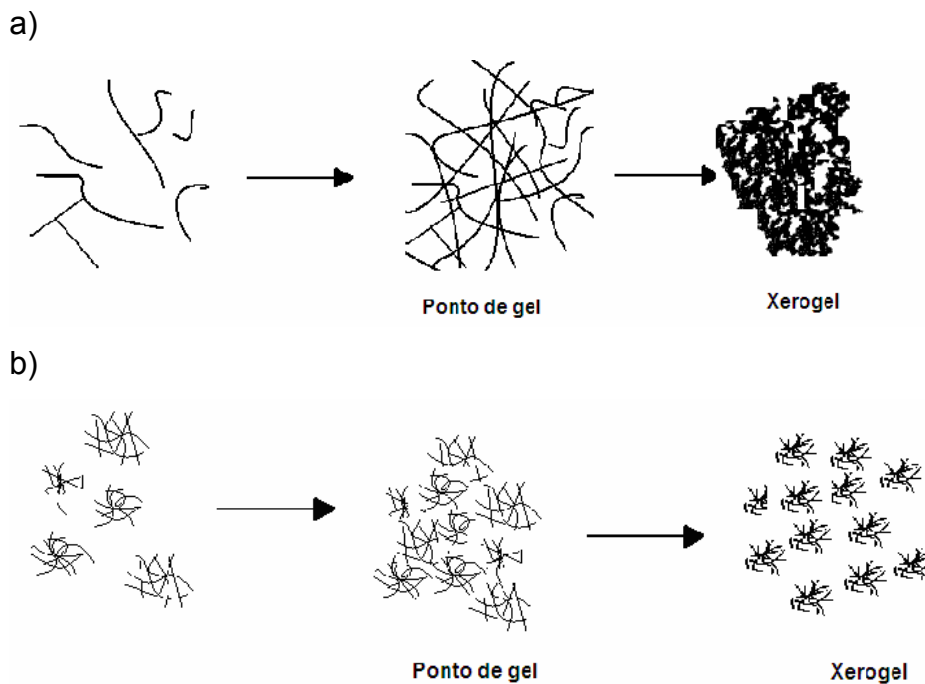


Figura 1. a) Estruturação dos materiais por catálise ácida b) Estruturação dos materiais por catálise básica.

### 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população em muitos setores como na agricultura, na saúde e na indústria. Entretanto, tem contribuído drasticamente para a contaminação ambiental principalmente devido ao descarte inadequado de substâncias tóxicas como compostos orgânicos, gases, metais pesados entre outros. Em razão disso, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar este tipo de contaminação. A Figura abaixo esquematiza de maneira geral os principais métodos de tratamento de efluentes <sup>18</sup>.

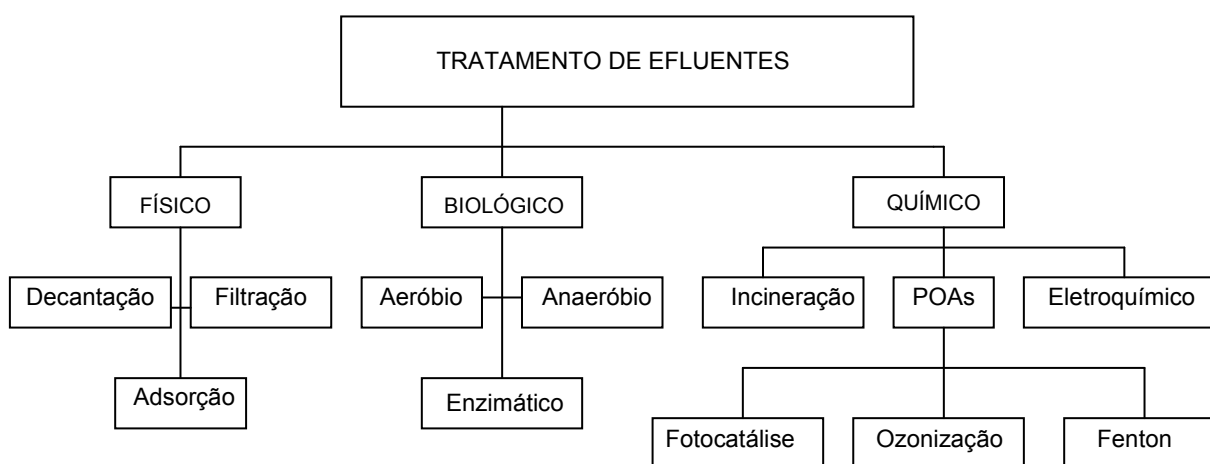


Figura 2. Principais métodos de tratamento de efluentes.

Os principais métodos de tratamentos de efluentes são classificados em físicos, biológicos e químicos. Os processos físicos utilizados permitem a descontaminação do efluente, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, mas sim transferidas de fase. Na nova fase, embora o volume seja significativamente reduzido, continua existindo o problema, pois os contaminantes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), com custos relativamente baixos. Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado, são o alto custo de implementação e a formação de

grandes quantidades de lodo (biomassa) <sup>19</sup>. Além disso, um dos maiores problemas associados aos processos biológicos estão na dificuldade no controle da população de microorganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes; outro problema é a necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos <sup>18</sup>.

Entre os processos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm servido como alternativas para tratamento de muitos compostos orgânicos. Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila.

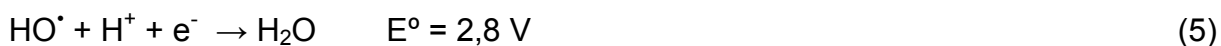
Esses radicais têm potencial de redução de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, como é apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de Redução de alguns oxidantes <sup>20</sup>.

Espécies oxidantes	Simbologia	Potencial (V)
Flúor	F <sub>2</sub>	3,03
Radical hidroxila	HO <sup>•</sup>	2,80
Oxigênio atômico	O	2,42
Ozônio	O <sub>3</sub>	2,07
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Radical hidroperóxido	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1,70
Permanganato	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,68
Ácido Hipobromoso	HBrO	1,59
Dióxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	1,57
Ácido Hipocloroso	HClO	1,49
Ácido hipoiodoso	HIO	1,45
Cloro	Cl <sub>2</sub>	1,36
Bromo	Br <sub>2</sub>	1,09
Iodo	I <sub>2</sub>	0,54

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV).

Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 5), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos<sup>20</sup>.



### 3.2.1 Reações envolvendo radicais hidroxila

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo radicais hidroxila, tais como abstração de hidrogênio, adição eletrofílica à substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical<sup>20</sup>.

#### 3.2.1.1 Abstração do átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 6). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (equação 7), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos<sup>20</sup>.



#### 3.2.1.2 Reações Radical-Radical

Gerado em altas concentrações, radicais hidroxilas podem rapidamente formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (equação 8). Se um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é gerado, radicais hidroxila irão produzir radicais hidroperóxidos (equação 9) que são muito menos reativos e com isso diminuir a eficiência do processo<sup>20</sup>.



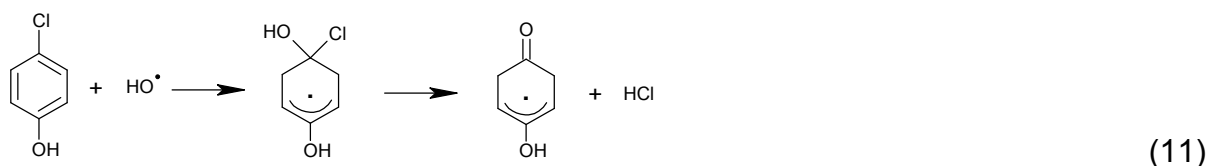


### 3.2.1.3 Adição eletrofílica

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos (equação 10) <sup>20</sup>.



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada como adição eletrofílica gerando íons cloreto (equação 11).



### 3.2.1.4 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (equação 12) <sup>20</sup>.



Além destas, outras reações radiculares também podem ocorrer (Equações 13 e 14), no entanto são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais  $\text{HO}^\bullet$ , prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação <sup>20</sup>.



### 3.3 SISTEMAS HOMOGÊNEOS e SISTEMAS HETEROGÊNEOS

Os processos oxidativos avançados podem empregar sistemas homogêneos e heterogêneos resumidos na tabela 2.

Tabela 2. Processos Oxidativos Avançados.

	<b>Sem irradiação</b>	<b>Referências</b>
<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	O <sub>3</sub> /OH	2
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	21
	<b>Com irradiação</b>	
	O <sub>3</sub> /UV	22
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	22
<b>SISTEMAS HETEROGÊNEOS</b>	<b>Sem irradiação</b>	
	Oxidação Eletroquímica: ELETRO FENTON	2
	<b>Com Irradiação</b>	
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	23
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	24

Nos sistemas homogêneos, vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton. O ozônio, por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. O radical hidroxila também pode ser obtido a partir de uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, na ausência (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou presença de radiação ultravioleta (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), ou simplesmente utilizando-se um meio fortemente alcalino (O<sub>3</sub>/pH elevado). Uma outra maneira de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos <sup>21</sup>.

Dentro desse contexto, a Fotocatálise Heterogênea, foco desse estudo, aparece como uma das principais alternativas para a degradação de poluentes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de

condução (BC). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna ( $h^+$ ) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais. A degradação dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser conduzida até  $CO_2$  e  $H_2O$ .

Nos sistemas heterogêneos o processo se baseia na absorção direta ou indireta da radiação ultravioleta por um sólido (normalmente semicondutor). Essa excitação pode ocorrer de duas formas: a) excitação direta do semicondutor, pela absorção de fótons usados no processo; b) excitação inicial de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador, que por sua vez são capazes de injetar cargas (elétrons) no semicondutor <sup>3</sup>.

A força motriz do processo de transferência eletrônica na superfície é a diferença de energia entre os níveis do semicondutor e o potencial redox das espécies adsorvidas. A eficiência fotocatalítica depende de diversos fatores, sendo um dos mais críticos a alta probabilidade de recombinação elétron-lacuna, que compete com a separação das cargas fotogeradas. A baixa eficiência especialmente frente à luz visível é uma das limitações mais severas da fotocatalise heterogênea <sup>25</sup>.

Existem diversos materiais com propriedades semelhantes que podem atuar como catalisadores e realizar reações fotocatalíticas como, por exemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de ferro,  $WO_3$ ,  $ZnS$ , etc. Estes compostos são economicamente acessíveis e muitos deles participam de processos químicos na natureza. A maioria deles pode excitar-se com luz de não muito alta energia, absorvendo parte da radiação do espectro solar ( $\lambda > 310$  nm). O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise por apresentar uma elevada estabilidade química permitindo trabalhar em uma ampla faixa de pH e produzir transições eletrônicas por absorção de luz na região de ultravioleta perto de UV-A <sup>25</sup>.

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $TiO_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. Dependendo das fases cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do  $TiO_2$ , partículas com estrutura anatasa ou rutilo são obtidas como apresentado na Figura 3. As estruturas de anatasa e rutilo podem ser discutidas em termos de  $(TiO_2)^{-6}$  octaédrica. Essas estruturas diferem pela distorção de cada octaedro e pela montagem dos padrões das cadeias octaédricas. Na estrutura da anatasa as conexões ocorrem por seus vértices, no rutilo, as bordas estão conectadas <sup>3</sup>.

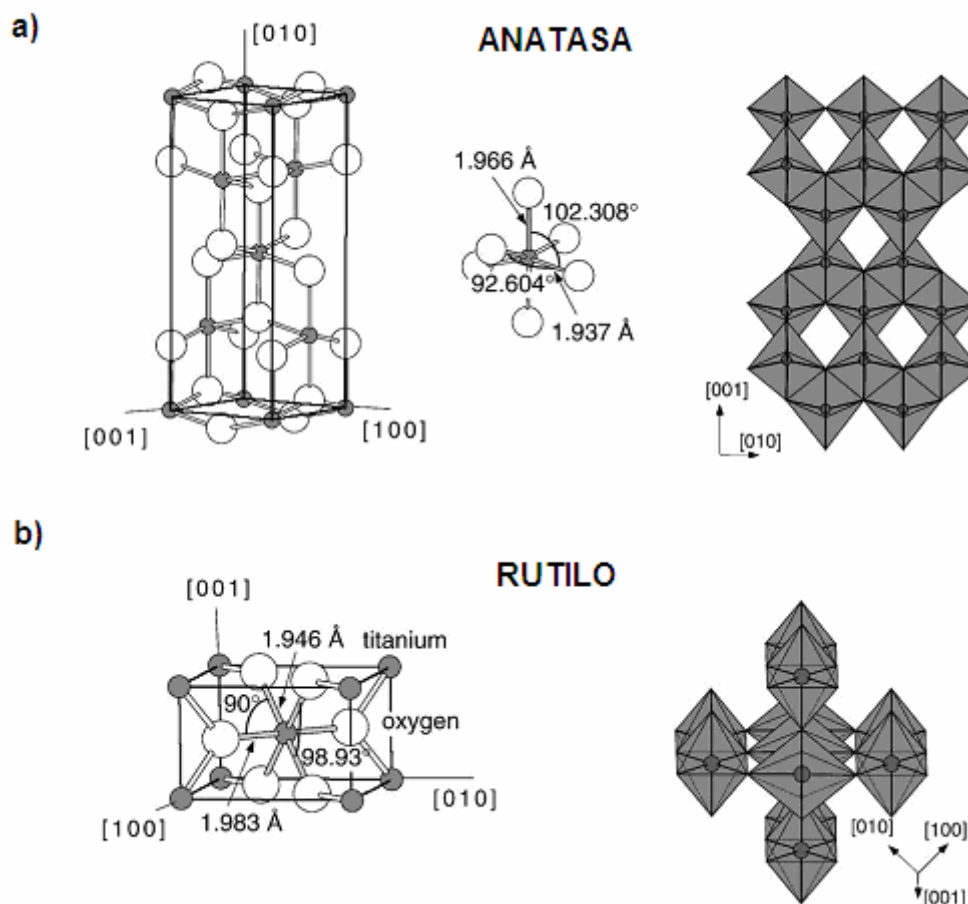
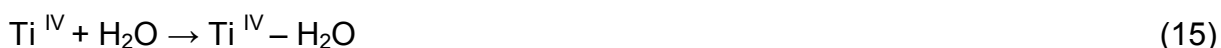


Figura 3. Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . Estrutura da Anatasa  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$   $c = 9,502 \text{ \AA}$ . A estrutura tetragonal do rutilo com dimensões  $a = b = 4,587 \text{ \AA}$   $c = 2,953 \text{ \AA}$ .

Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatasa ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos <sup>25</sup>. Em consequência do exposto, a forma anatasa é preferencialmente usada. No entanto, outros autores consideram que a combinação de anatasa e rutilo pode ser benéfica devido à recombinação de espécies ser suprida e com isso aumentar a atividade fotocatalítica <sup>26</sup>.

Em princípio, utilizando-se  $\text{TiO}_2$  espera-se que o contaminante orgânico seja totalmente degradado produzindo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ânions minerais derivados do contaminante. O mecanismo geralmente aceito para a fotodegradação em meio aquoso pode ser explicado mediante uma série de etapas. Inicialmente, ocorre adsorção de água na superfície do  $\text{TiO}_2$  (Equação 15) <sup>26</sup>.





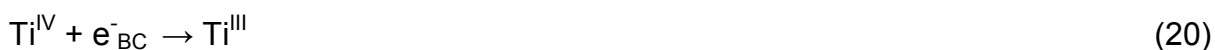
Quando o sistema é irradiado, inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual à energia do *band gap* do  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) para produzir elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução (BC) e lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência (BV) do semiconductor (Equação 16) <sup>26</sup>.



Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície (Equação 17), desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica <sup>26</sup>.



As lacunas foto geradas ( $h^+$ ) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila (Equações 18 e 19). Os elétrons foto gerados podem interagir com centros de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  reduzindo-o a  $\text{Ti}^{\text{III}}$  (Equação 20) O  $\text{Ti}^{\text{III}}$  pode reagir com oxigênio formando oxigênio superóxido (equação 21) <sup>26</sup>.



A Figura 4 representa a partícula de um semiconductor e os processos de excitação, manutenção das cargas e recombinação.

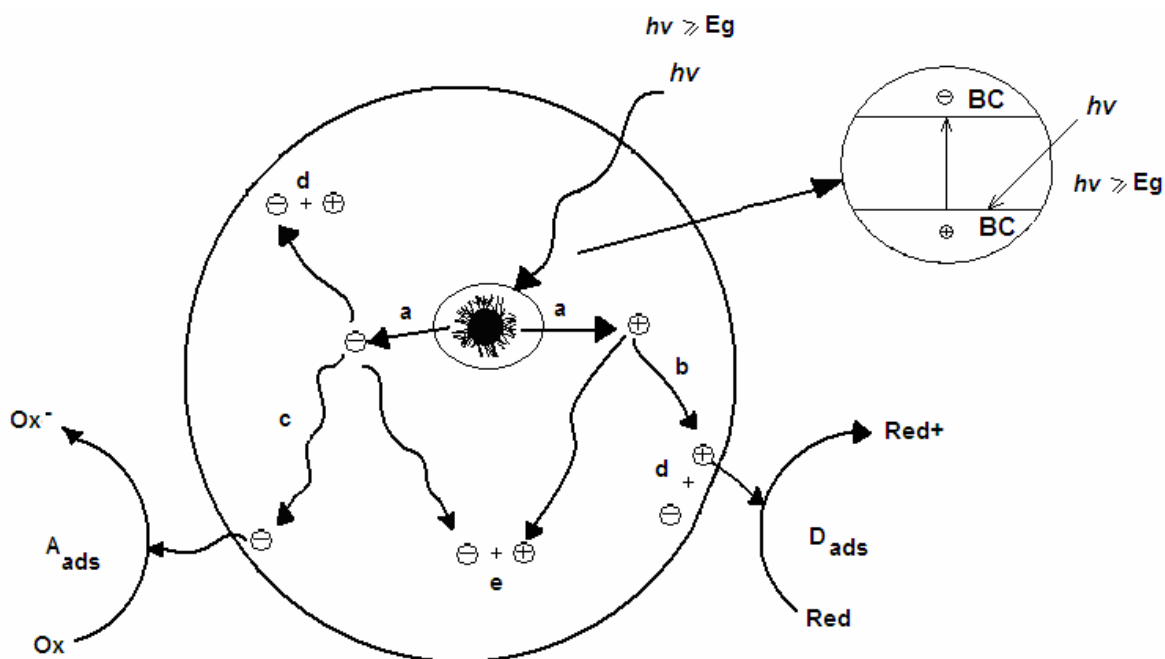


Figura 4. Partícula de um semicondutor quando foto excitada. a) Geração do par  $e^-_{BC}/h^+_{BV}$  b) Oxidação do doador “D” c) Redução do aceptor “A” d) Recombinação do par  $e^-_{BC}/h^+_{BV}$  fotogerados na superfície e no interior do semicondutor <sup>27</sup>.

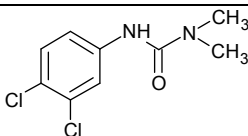
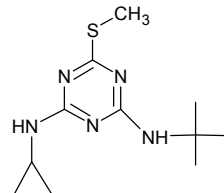
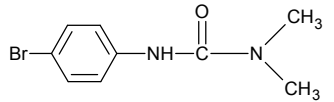
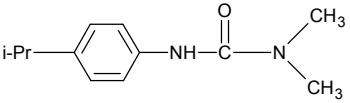
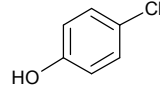
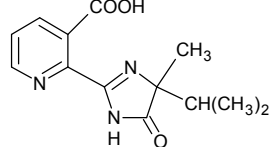
A formação de  $HO^\bullet$  na superfície requer a abstração de um elétron do soluto, alterando a ligação  $Ti^{IV}-OH^-$ . Imediatamente depois de sua formação, o radical hidroxila permanece associado com os sítios  $Ti^{IV}$ . Os processos de recombinação do par  $e^-/h^+$  e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semicondutor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação <sup>26</sup>.

A oxidação direta (via  $h^+$ ) justifica que a lacuna fotogerada atua como um oxidante através de transferência de elétrons, enquanto a oxidação indireta (via  $HO^\bullet$ ) comporta-se como radical livre abstraindo átomos de H da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas  $C=C$ , quando presentes <sup>26</sup>. A oxidação indireta ocorre através do radical hidroxila na superfície do semicondutor o qual é gerado pela lacuna na superfície do  $TiO_2$ . Existem várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o soluto ou molécula

em solução; e pode liberar-se da superfície do semiconductor e migrar para a solução como radical livre <sup>25</sup>.

Entre os possíveis compostos fotodegradados por dióxido de titânio, incluem-se os corantes <sup>28</sup>, fenóis <sup>29</sup>, cianetos <sup>30</sup>, pesticidas <sup>31</sup> entre outros. Como o propósito deste trabalho é a degradação de herbicidas, na tabela 3 apresenta-se uma lista de herbicidas mineralizados por fotocatalise heterogênea, os mecanismos de degradação e os principais metabólitos.

Tabela 3. Aplicações do TiO<sub>2</sub> na degradação de pesticidas.

Pesticidas	Estrutura	Mecanismos de degradação/ Principais Metabólitos	Referências
Diuron®		Oxidação/3,4-dicloroanilina	23
s-Triazina: Irgarol®		Desaminação/Ácido cianúrico	32
Metabromuron®		Descarboxilação/derivados anilínicos e brometos	33
Isoproturon®		Descarboxilação/Derivados anilínicos	33
Clorofenol®		Descloração/hidroquinona	29
Imazapir®		Hidroxilação do anel e de grupos metil seguido da ruptura da ligação entre os dois ciclos	34

### 3.4 MATERIAIS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A síntese de materiais a base de dióxido de titânio foi estudada por Ahmed<sup>30</sup>. Foram preparados via método *sol-gel*, aerogéis TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> com uma variação na relação Ti:Si de (1:1,3; 1:2,6; 1:3,9) e aplicados na degradação fotocatalítica de espécies de cianetos em meio aquoso. Foi observada uma maior eficiência de degradação quando utilizados os materiais sintetizados com uma maior relação molar Ti:Si (1:3,9), devido a um aumento na área superficial quando utilizado maior quantidade de SiO<sub>2</sub>, possibilidade de recuperação do aerogel depois do processo de tratamento por filtração e reutilização do catalisador sem significativa perda da atividade fotocatalítica. Parra<sup>35</sup> avaliou o efeito da quantidade de TiO<sub>2</sub> na degradação fotocatalítica de herbicidas. Foi verificado que acima de 1,0 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, a velocidade de degradação dos herbicidas é afetada negativamente pelo aumento progressivo de TiO<sub>2</sub>. Este fenômeno está relacionado à agregação de partículas de TiO<sub>2</sub> em concentrações elevadas, causando uma diminuição no número dos sítios de superfície ativa e com a dispersão de luz e consequente redução na penetração da luz através da solução.

Várias pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de fotocatalisadores suportados, dos quais se espera uma melhor eficiência na fotocatalise devido a maior capacidade de adsorção dos substratos porosos frente a contaminantes, que normalmente não adsorvem ou adsorvem em baixas quantidades sobre a superfície do fotocatalisador. Materiais adsorventes como sílica<sup>36</sup>, materiais mesoporosos<sup>37</sup> e zeólitas<sup>8</sup> vêm sendo empregados para este fim.

Alguns surfactantes podem promover uma estruturação em óxidos obtidos pelo processo *sol-gel*. A auto estruturação de surfactantes pode gerar mesoestruturas na partícula do sol. Isso acontece pela organização espontânea de moléculas ao redor de estruturas definidas de surfactantes em meio aquoso. Na Figura 5 pode ser observado uma estrutura altamente organizada de sílica. Esses materiais podem apresentar características mais interessantes do que os obtidos pelo método sol gel sem o uso de surfactantes, pois a formação de materiais com mesoporos pode levar à formação de materiais com área superficial mais alta, necessário quando o dióxido de titânio é utilizado em processos fotocatalíticos<sup>38</sup>. À medida que as reações de hidrólise e condensação iniciam, os materiais são

depositados sobre a superfície do surfactante. Após um processo de remoção do surfactante os materiais apresentam uma maior área superficial.



Figura 5. Formação dos materiais utilizando surfactantes.

A temperatura de calcinação é um parâmetro importante na síntese de materiais. Tem sido relatado que a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é muito afetada pela temperatura de calcinação. Chen <sup>36</sup> sintetizou materiais de  $\text{TiO}_2$  pelo método *sol-gel* e verificou o efeito da temperatura de calcinação (400-700°C) nas estruturas desses materiais e na degradação do ácido 4-clorobenzóico. O aumento da temperatura de calcinação provoca uma diminuição na espessura dos filmes e nas áreas de superfície BET. Entretanto, foi observado um aumento significativo no tamanho médio de poros. A temperatura ideal de calcinação encontrada foi a 500°C, onde foi obtida a maior eficiência fotocatalítica. Dados de DRX revelaram no intervalo de 400-600°C um pico acentuado em 25,41° e um pico pequeno em 27,5° que correspondem a anatasa e rutilo respectivamente. A intensidade do pico da fase anatasa é semelhante para os filmes preparados a temperaturas de calcinação no intervalo entre 400 e 600°C, o que demonstra quantidades similares de anatasa. Quando a calcinação atinge 700°C a intensidade do pico de anatasa diminui e a intensidade do pico do rutilo aumenta o que demonstra que a maioria da fase de anatasa foi transformada em rutilo.

As tentativas de aumentar a eficiência fotocatalítica de dióxido de titânio têm sido realizadas utilizando metais de transição como dopantes como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Palmisano <sup>39</sup> verificou uma redução na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  quando utilizado íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Ao contrário, Gracien <sup>40</sup> verificou um aumento na atividade fotocatalítica quando utilizado íons  $\text{Mn}^{2+}$ .

Zang <sup>5</sup> descreve um método para preparar materiais  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  misturados com ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), preparados com cuidadoso controle de pH

produzido pela decomposição da uréia. Esses materiais foram aplicados na degradação fotocatalítica de Alaranjado de Metila. De acordo com os resultados das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> os materiais produzidos são mesoporosos com áreas superficiais determinadas pelo método BET entre 718-932 m<sup>2</sup>/g. Os resultados indicaram que a área de superfície BET dos materiais mesoporosos aumenta enquanto que o tamanho dos poros diminui com a incorporação do titânio na estrutura do silicato. Esses materiais apresentaram alta atividade fotocatalítica, devido a uma relação ótima entre Ti/Si. Essa relação ótima entre os dois compostos foi atribuída à combinação do aumento da área superficial e o das bandas de ligação entre as espécies de SiO<sub>2</sub>. Além disso, foi verificado que o aumento da área superficial aumenta a adsorção do corante sobre a superfície do catalisador e que ao final do processo fotocatalítico os materiais foram separados mais facilmente que o TiO<sub>2</sub> puro.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos buscando a otimização das propriedades catalíticas do TiO<sub>2</sub>. Cheng <sup>41</sup> preparou cinco tipos de materiais a partir da hidrólise e condensação de n-butóxido de titânio e TEOS via processo *sol-gel*, variando a relação de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> em 10, 25, 30, 35, 50% e calcinando a diferentes temperaturas. Foi verificado que a adição adequada de sílica pode suprimir a transformação das fases de anatasa em rutilo e que todos esses efeitos proporcionaram um aumento na eficiência fotocatalítica. Foi verificado nos materiais calcinados abaixo de 800°C que não há nenhuma mudança significativa nos picos de difração, enquanto que os materiais calcinados a 900°C tornam-se muito mais acentuado o aparecimento dos picos. Óxidos mistos de titânio e silício apresentam um grande número de aplicações em catálise, seja como catalisadores ou como suportes. Por apresentarem menor espalhamento da radiação ultravioleta e elevada área superficial, muitos trabalhos utilizam materiais de silício como suporte: vidro <sup>42</sup> e quartzo <sup>43</sup>.

De um modo geral, pode-se representar a síntese de materiais de TiO<sub>2</sub> pelo método *sol-gel*, ou seja, hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio incorporando sílica como suporte conforme o esquema apresentado na figura a seguir.

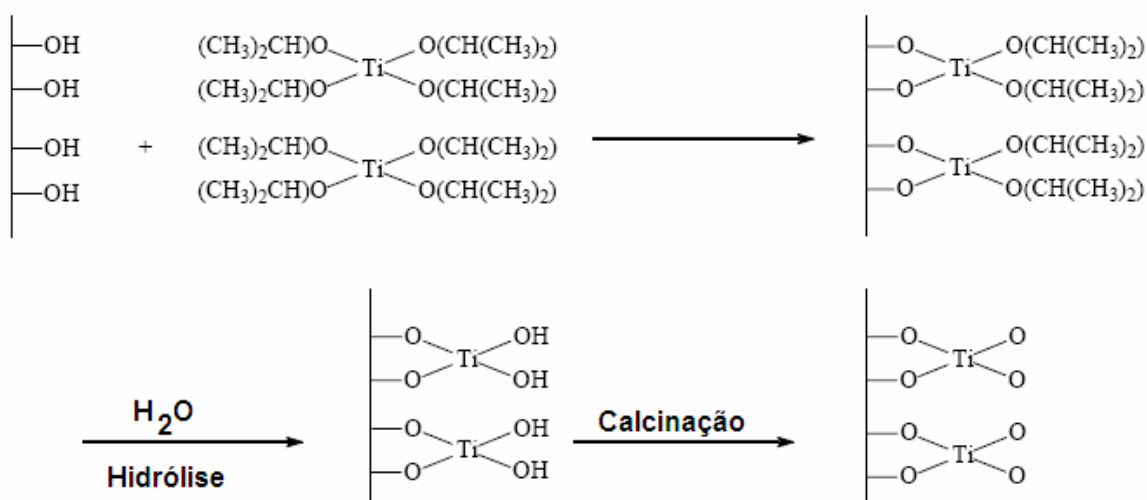


Figura 6. Representação da reação de um substrato de SiO<sub>2</sub> e isopropóxido de titânio.

### 3.5 Técnicas de Caracterização

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização de materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> destacam-se as análises através de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e área superfície BET, na qual se obtém informações relativas às áreas superficiais, volume de poro e diâmetro de poro. Medidas de adsorção de gases são amplamente utilizados para a determinação da área superficial e distribuição de poros de uma grande variedade de materiais sólidos, tais como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção <sup>44</sup>.

A caracterização físico-química microestrutural é fundamental para compreender o comportamento adsorvente de um sólido e exigem a determinação de parâmetros como área específica, volume e diâmetro médio de poros. De acordo com o diâmetro médio de poros, os sólidos são classificados conforme seus tamanhos <sup>45</sup>:

- Macroporos: Poros com largura superior a 50 nm;
- Mesoporos: Poros com largura entre 2 a 50 nm;
- Microporos: Poros com largura inferior a 2 nm;

Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) tem por objetivo determinar grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em

freqüência característica de radiação na região do IV. Neste trabalho, a espectroscopia de infravermelho foi utilizada não só para determinar a presença de ligação entre o composto de titânio e o composto de silício, mas também verificar a eficiência no processo de remoção do surfactante.

A Difração de Raios-X é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes na amostra. Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração <sup>46</sup>.

Através da técnica de refletância difusa no UV-Vis (DRS-UV-Vis) podem-se obter informações relativas às propriedades dos materiais como transições eletrônicas das moléculas adsorvidas, transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição, transições eletrônicas entre os ligantes e os íons de metais de transição. A técnica de DRS-UV-Vis é adequada para o estudo da identificação de íons de metais de transição suportados, uma vez que mede não só as bandas das transições d-d, como também as de transferência de carga (TC) <sup>47</sup>.

As técnicas de espalhamento de luz, de Raios-x (SAXS) a baixo ângulo não provocam perturbações nos sistemas e são bastante apropriadas para o acompanhamento *in situ* dos processos de crescimento e agregação de sistemas coloidais e macromoleculares. Como ilustra a Figura 7, esta técnica pode ser aplicada com diversas finalidades, podendo ser medidos dimensões entre 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ , fornecendo informações sobre a dimensão do fractal a geometria e a topologia dos sistemas coloidais <sup>10</sup>.



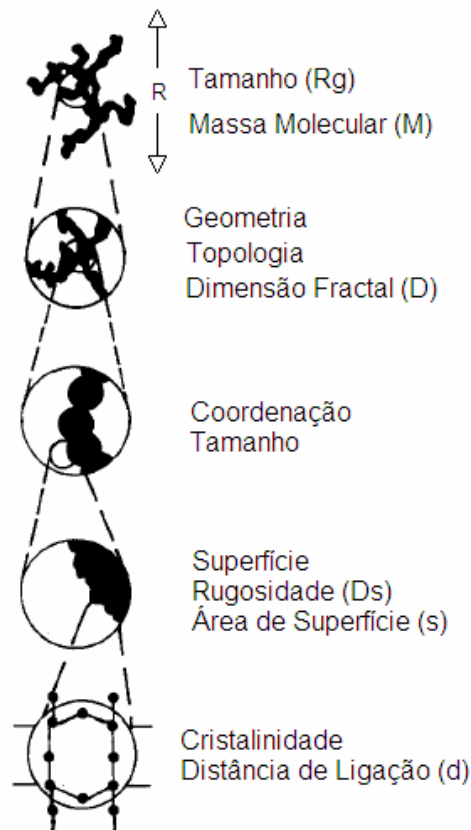


Figura 7. Estrutura de um agregado coloidal representado em cinco escalas com dimensão diferentes, cujos parâmetros estruturais podem ser determinados pelas curvas de espalhamento <sup>10</sup>.

Através da análise de SAXS é possível determinar a morfologia da partícula e o tamanho das partículas. A curva de SAXS apresenta duas regiões de interesse: a região das leis de potência e a região de Guinier. A região das leis de potência localiza-se na curva de SAXS, plotadas como  $I(q) \times q$  na escala logarítmica, na região de  $q$  entre 0,4 e 1 e obedece a equação 22.

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (22)$$

em que o expoente  $\alpha$  pode assumir valores não inteiros entre 1 e 4 e está relacionado com a dimensão fractal da partícula. A dimensão fractal  $D$  quantifica como a massa  $M$  em um fractal mássico, ou a área  $A$  em fractal de superfície, muda com a escala de comprimento que identifica o material ( $L$ ).

Para fractais mássicos, que podem ser descritos como estruturas poliméricas, abertas e de baixa densidade, a massa  $M$  é dada pela equação 23:

$$M \sim L^{-D_m} \quad (23)$$

em que  $D_m$  é a dimensão do fractal mássico da partícula ( $1 < \alpha < 2$ ). Nesse caso,  $D_m = \alpha$ . Para fractais de superfície, que podem ser descritos com núcleos densos com superfícies rugosas de área  $A$ , tem-se a equação 24:

$$A \sim L^{-D_s} \quad (24)$$

em que  $D_s$  é a dimensão fractal de superfície ( $2 > \alpha > 3$ ). Nesse caso,  $\alpha = 6 - D_s$  e  $\alpha$  assume valores nos limites de  $3 < \alpha < 4$ . Uma superfície perfeitamente uniforme apresenta  $D_s = 2$  e  $\alpha = 4$  e a equação 22 torna-se a Lei de Parod,  $I(q) \sim q^{-4}$ .

Para valores de  $\alpha$  entre 1 e 2 são características de partículas fractais mássicos com estruturas poliméricas, abertas e de baixa densidade. Para o sistema obtido de  $\alpha$  entre 2 e 3 é característico de fractais de superfície. Para os sistemas em que  $\alpha = 4$  (partículas Parod) partículas densas, esféricas e uniformes como ilustrado na Figura 8.

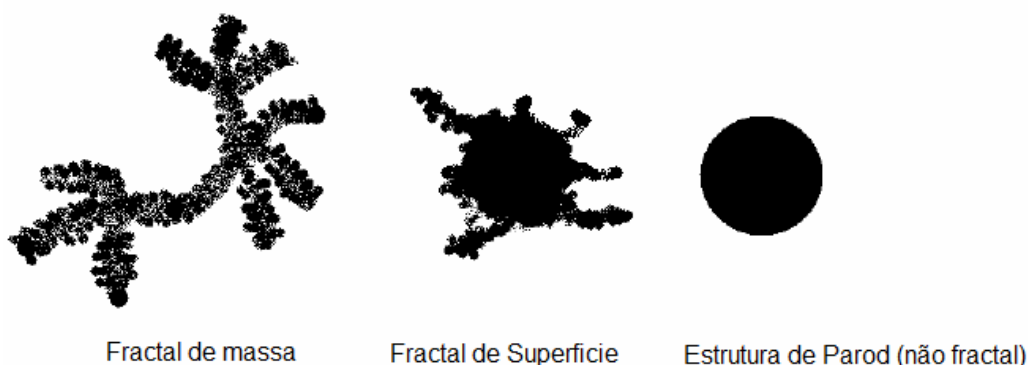


Figura 8. Representação das estruturas fractais.

O tamanho das partículas nos materiais é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho das partículas que por sua vez tem papel de grande importância na atividade fotocatalítica<sup>48</sup>. A vantagem de se obter um fractal

de massa é que dessa maneira tem-se um aumento na área superficial, quando comparado com materiais com estrutura constituindo fractais de superfície. Quanto mais baixa o tamanho de partícula e rugosidade dos materiais, maior o percentual de fotodecomposição e a constante de velocidade <sup>48</sup>.

Como citado anteriormente, muitos pesquisadores tem se dedicado a estudar materiais nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  principalmente devido as suas notáveis propriedades físicas e químicas. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivos estudar as condições de preparação dos catalisadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , caracterização e sua aplicação fotocatalítica.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

#### REAGENTES:

- HCl PA (Synth);
- Uréia (VETEC);
- Tetraetilortossilicato (TEOS, 98%, Aldrich);
- Isopropóxido de Titânio (TiIP, 97%, Aldrich);
- Cloreto de cetiltrimetil amônio (CTAC, 25%, Aldrich);
- Etanol Absoluto (Synth);
- Polietileno Glicol Sorbitan monolaurato (Tween 20-Synth);
- Polietileno Glicol Sorbitan monooleato (Tween 80-Synth).

#### EQUIPAMENTOS:

- Placa de agitação magnética e aquecimento (IKA);
- Forno Mufla (Electrotherm);
- Estufa.

Os materiais foram sintetizados adaptando-se os métodos descritos por Zhang <sup>5</sup>, usando surfactantes aniônicos (Figura 9: cloreto de cetiltrimetil amônio, CTAC) e por Choi <sup>38</sup> usando surfactantes não aniônicos Tween 20 (Figura 10: Polietileno glicol sorbitan monolaurato) e Tween 80 (Figura 11: Polietileno glicol sorbitan monooleato) pela co-hidrólise do TiIP e TEOS.

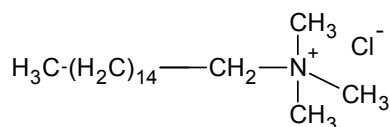


Figura 9. Cloreto de cetiltrimetil amônio.

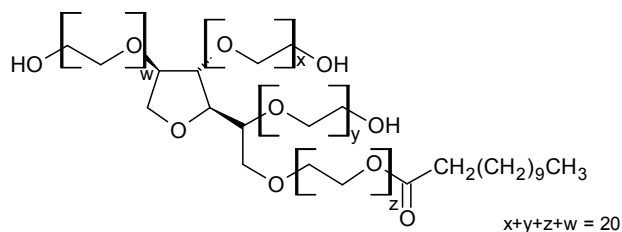


Figura 10: Polietileno glicol sorbitan monolaurato.

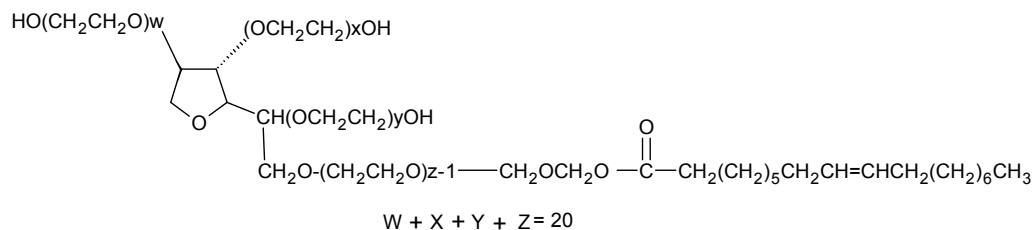


Figura 11: Polietileno glicol sorbitan monooleato.

#### 4.1.2 Síntese dos materiais utilizando surfactantes aniônicos

Os materiais sintetizados com surfactantes aniônicos foram preparados conforme figura abaixo:

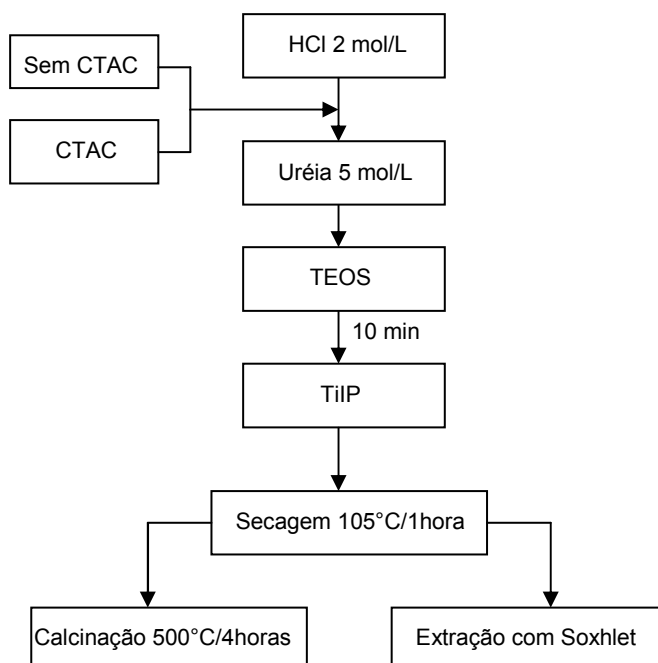


Figura 12. Fluxograma de síntese dos materiais dos materiais utilizando surfactantes aniônicos CTAC.

#### 4.1.2.1 Síntese dos materiais utilizando CTAC

Para o preparo dos catalisadores foi utilizada uma relação molar entre TEOS:TiIP:surfactante de 2:1:0,12 respectivamente. Os materiais foram sintetizados sob diferentes temperaturas, 25, 50 e 100°C. Primeiramente estabiliza-se um banho de óleo de silicone na temperatura desejada de síntese. Neste banho, é imerso um béquer, onde são adicionados 30 mL de HCl 2 mol/L. Sob agitação foram adicionados 1,2 mL de solução aquosa de CTAC 25% (0,87 mmol) e 10 mL de uréia 5 mol/L. Após foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A mistura continua sendo agitada até a gelificação (até a solução secar não ocorrendo mais a agitação). Após o término da reação os materiais foram secos em estufa a uma temperatura de 105°C por uma hora sendo calcinados em forno mufla a 500°C durante 4 horas.

A amostra sem surfactantes foi sintetizada de acordo com a metodologia descrita acima sem a adição de CTAC.

Os materiais sintetizados utilizando CTAC receberam a seguinte denominação:

**SiTi<sub>CTAC</sub>25** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 25°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 50 horas.

(massa de material = 0,86g).

**SiTi<sub>CTAC</sub>50** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 50°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 20 horas.

(massa de material = 0,85g).

**SiTi<sub>CTAC</sub>100** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 100°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 4 horas.

(massa de material = 0,833g).

Os materiais sintetizados sem CTAC receberam a seguinte denominação:

**SiTi25** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 25°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 40 horas.

(massa de material = 0,632g).

**SiTi50** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 50°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 20 horas

(massa de material = 0,564g).

**SiTi100** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 100°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 4 horas.

(massa de material = 0,708g).

#### 4.1.2.2 Síntese dos materiais utilizando CTAC e extração em soxhlet

Esse material foi sintetizado de maneira análoga ao descrito em 4.1.2, utilizando a temperatura de 25°C. A etapa de calcinação a 500°C foi substituída por uma etapa de extração. Após a secagem a 105°C, o material foi transferido para um soxhlet para extração de surfactante utilizando uma mistura hexano:etanol absoluto a uma relação 1:1 (Temperatura de extração 80°C). O material sintetizado recebeu a denominação **SiTi<sub>soxhlet</sub>**.

Tempo aproximado de reação ≈ 50 horas.

(massa de material = 1,275 g).

### 4.1.3 Síntese dos materiais utilizando surfactantes não aniônicos

Os materiais sintetizados com surfactantes não aniônicos foram preparados conforme figura abaixo:

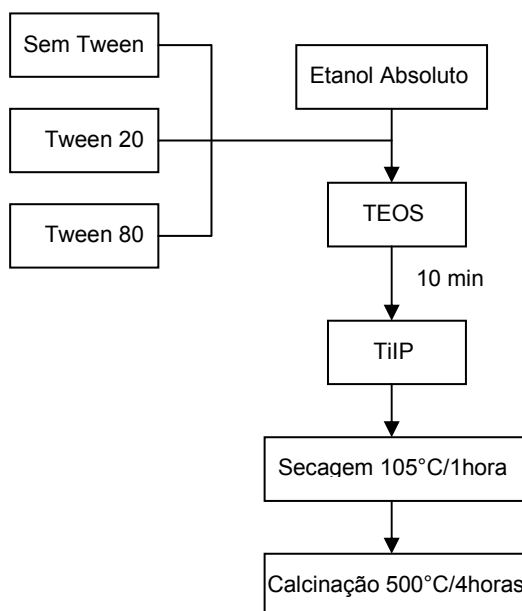


Figura 13. Fluxograma de síntese dos materiais dos materiais utilizando surfactantes não aniônicos Tween 20 e Tween 80.

#### 4.1.3.1 Síntese dos materiais utilizando Tween 20

Os materiais foram sintetizados sob diferentes temperaturas, 25, 50 e 100°C. Primeiramente estabiliza-se um banho de óleo de silicone na temperatura desejada de síntese. Os materiais sintetizados foram preparados dissolvendo-se 4,32 g de Tween 20 (3,51 mmol) em 18,5 mL de EtOH (316,61 mmol). Após a solubilização do Tween 20 foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A relação molar entre Tween 20:EtOH:TEOS:TiIP foi mantida em 0,5:45:2:1 respectivamente. Os catalisadores foram secos em estufa 105°C por uma hora sendo calcinados em forno mufla a 500°C durante 4 horas.

Os materiais sintetizados utilizando Tween 20 receberam a seguinte denominação:



**SiTi<sub>Tween20</sub>25** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 25°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 20 horas.

(massa de material = 3,66 g).

**SiTi<sub>Tween20</sub>50** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 50°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 4 horas.

(massa de material = 3,122 g).

**SiTi<sub>Tween20</sub>100** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 100°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 2 horas

(massa de material = 3,234 g)

#### 4.1.3.2 Síntese dos materiais utilizando Tween 80

Os materiais foram sintetizados sob diferentes temperaturas, 25, 50 e 100°C. Primeiramente estabiliza-se um banho de óleo de silicone na temperatura desejada de síntese. Os materiais sintetizados foram preparados dissolvendo-se 4,60 g de Tween 80 (3,51 mmol) em 18,5 mL de EtOH (316,61 mmol). Após a solubilização do Tween 80 foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A relação molar entre Tween 80:EtOH:TEOS:TiIP foi mantida em 0,5:45:2:1 respectivamente. Os catalisadores foram secos em estufa 105°C por uma hora sendo calcinados em forno mufla 500°C durante 4 horas.

Os materiais sintetizados utilizando Tween 80 receberam a seguinte denominação:

**SiTi<sub>Tween80</sub>25** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 25°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 20 horas

(massa de material = 2,974 g)

**SiTi<sub>Tween80</sub>50** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 50°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 4 horas.

(massa de material = 3,105 g)

**SiTi<sub>Tween80</sub>100** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com surfactante sintetizado a 100°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 2 horas

(massa de material = 3,308 g)

Os materiais sintetizados sem Tween foram preparados de acordo com a metodologia descrita em 4.1.3 e receberam a seguinte denominação:

**SiTiα25** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 25°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 16 horas

(massa de material = 1,87 g)

**SiTiβ50** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 50°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 4 horas

(massa de material = 2,22 g)

**SiTiγ100** → SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sem surfactante sintetizado a 100°C.

Tempo aproximado de reação ≈ 2 horas

(massa de material = 1,62g)

## 4.2 Síntese do complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



A síntese do complexo *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* foi realizada conforme descrito na literatura <sup>49</sup>. Em um tubo Schlenk foram dissolvidos 0,3 g de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (1,45 mmol) e 0,68 g de 2,2 bipiridina (4,35 mmol) em 10 mL de dimetilformamida. A reação foi mantida em refluxo por 8 horas. A solução apresentou uma coloração avermelhada. Foram adicionados ao tubo Schlenk 0,0239 g de cloreto de amônio e 4 mL de acetona à temperatura ambiente. Após 24 horas, a reação começou a formar um precipitado laranja. Após foi realizado a filtração sob atmosfera de argônio.

O complexo foi caracterizado por análise elementar (Tabela 4) e espectroscopia no infravermelho (Anexo A) e os resultados estão de acordo com os da literatura.

Tabela 4. Análise Elementar:

	Teórico (%)	Literatura (%) <sup>a</sup>	Experimental (%)
Carbono	48,12	45,7 – 50,7	44,05
Hidrogênio	4,85	–	4,68
Nitrogênio	11,22	10,7 – 11,8	11,60

<sup>a</sup>Catálogo Aldrich, produto com 99,9% pureza.

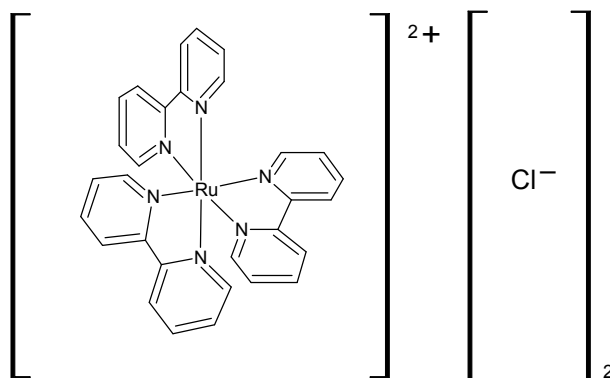


Figura 14. Complexo  $[Ru(bipy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$

#### 4.2.1 Síntese dos materiais dopados com complexo *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II*

#### 4.2.2 Materiais dopados utilizando CTAC

Os materiais dopados utilizando CTAC foram preparados conforme figura abaixo:

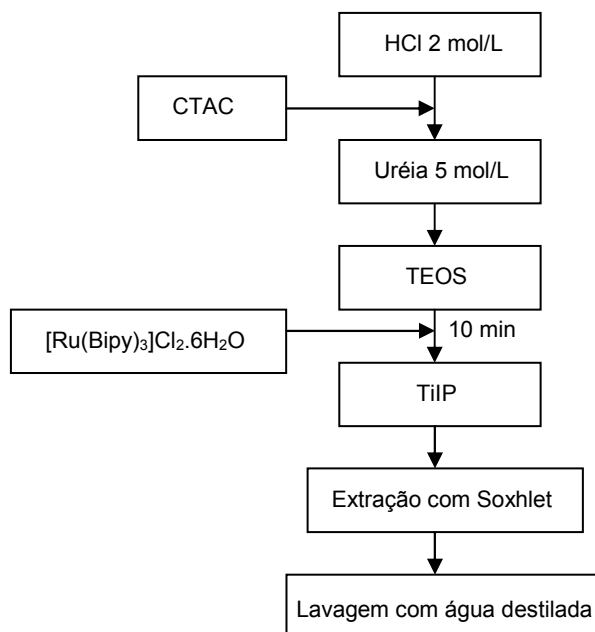


Figura 15. Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes aniônicos.

Para o preparo dos catalisadores foi utilizada uma relação molar entre TEOS:TiIP:surfactante de 2:1:0,12 respectivamente. Foram adicionados em um béquer, 30 mL de HCl 2 mol/L. Sob agitação foram adicionados 1,2 mL de solução aquosa de CTAC 25% (0,87 mmol) e 10 mL de uréia 5 mol/L. Após foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 0,0142 g de *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* (0,018 mmol), (Relação molar Ti/Ru = 50) e 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A reação foi mantida a uma temperatura de 25°C. Após o término da reação, o material foi transferido para um soxhlet para remoção do surfactante utilizando uma mistura de solvente 1:1 de hexano:etanol. O material foi lavado com aproximadamente 1L de água destilada para remoção do excesso de complexo não adsorvido na superfície do catalisador.

Os materiais dopados utilizando *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* e CTAC como direcionador de estrutura receberam a seguinte denominação: **SiTi<sub>CTAC</sub>Ru**. Tempo aproximado de reação ≈ 140 horas (massa de material = 0,886g)

### 4.2.3 Materiais dopados utilizando Tween 20

Os materiais dopados utilizando Tween 20 foram preparados conforme figura abaixo:

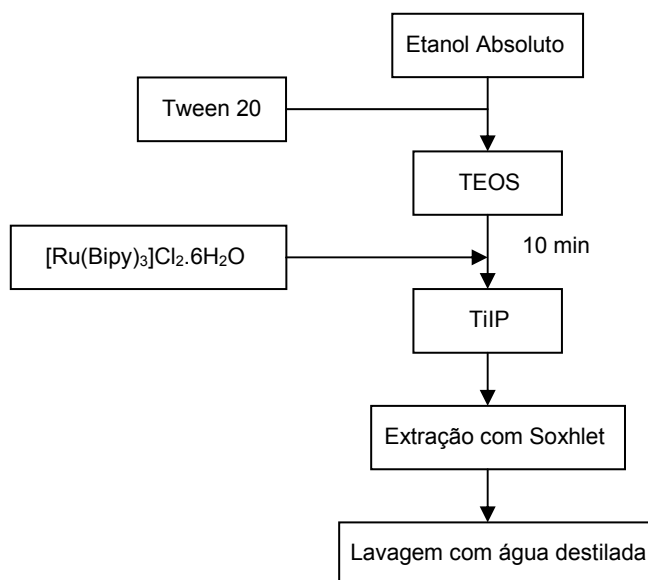


Figura 16. Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes não aniônicos (Tween 20).

Os materiais sintetizados foram preparados dissolvendo-se 4,32 g de Tween 20 (3,51 mmol) em 18,5 mL de EtOH (316,61 mmol). Após a solubilização do Tween 20, foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 0,0142 g de *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* (0,018 mmol), (relação Ti/Ru = 50) e 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A relação molar entre Tween 20:EtOH:TEOS:TiIP foi mantida em 0,5:45:2:1, respectivamente. A reação foi mantida a uma temperatura de 25°C. O surfactante foi extraído em soxhlet utilizando como solvente uma mistura hexano:etanol 1:1. Após o material foi lavado com aproximadamente 1L de água destilada para remoção do excesso de complexo não adsorvido na superfície do catalisador.

Os materiais dopados utilizando *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* e Tween 20 como direcionador de estrutura receberam a seguinte denominação:

**SiTi<sub>tween20</sub>Ru.**

Tempo aproximado de reação ≈ 24 horas

(massa de material = 1,25 g)

#### 4.2.4 Materiais dopados utilizando Tween 80

Os materiais dopados utilizando Tween 80 foram preparados conforme figura abaixo:

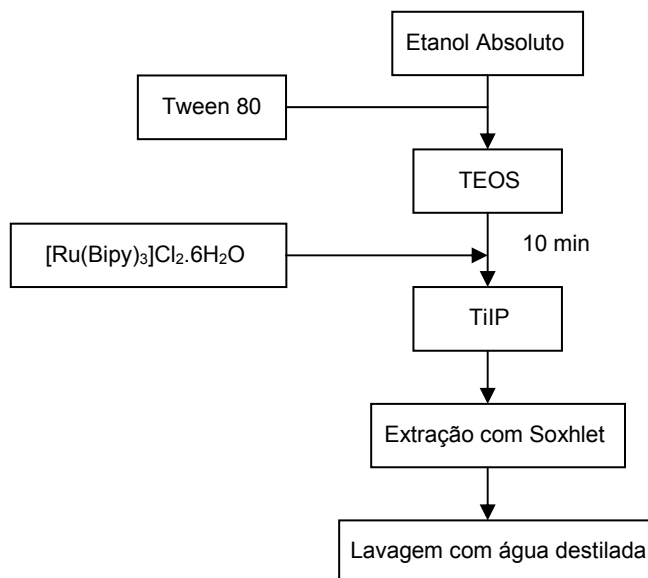


Figura 17. Fluxograma de síntese dos materiais dopados utilizando surfactantes não aniônicos (Tween 80).

Os materiais sintetizados foram preparados dissolvendo-se 4,60 g de Tween 80 (3,51 mmol) em 18,5 mL de EtOH (316,61 mmol). Após a solubilização do Tween 80 foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol). Esperou-se 10 minutos e então foram adicionados 0,0142 g de *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* (0,018 mmol), (relação Ti/Ru = 50) e 2,1 mL de TiIP (7,03 mmol). A relação molar entre Tween 80:EtOH:TEOS:TiIP foi mantida em 0,5:45:2:1, respectivamente. A reação foi mantida a uma temperatura de 25°C. O surfactante foi extraído em soxhlet utilizando como solvente uma mistura hexano:etanol 1:1. Após o material foi lavado com aproximadamente 1L de água destilada para remoção do excesso de complexo não adsorvido na superfície do catalisador.

Os materiais dopados utilizando *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* e Tween 80 como direcionador de estrutura receberam a seguinte denominação:

**SiTi<sub>tween80</sub>Ru.**

Tempo aproximado de reação ≈ 40 horas

(massa de material = 1,130 g).

Foi realizada também a síntese do material descrito no item 4.6.3 a uma temperatura de 50°C. Os materiais dopados utilizando *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* e Tween 80 sintetizados a 50°C receberam a seguinte denominação: **SiTi<sub>tween80</sub>Ru50**.

Tempo aproximado de reação  $\approx$  40 horas

(massa de material = 1,154 g).

## 5. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

### 5.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As análises foram realizadas na UFRGS, em um analisador Micromeritics TriStar II 3020, na temperatura de 77K. Antes de cada análise, as amostras foram tratadas a vácuo por 16 h a 120°C.

### 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro.

### 5.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises por Difração de Raios-X foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS, em um difratômetro, modelo Siemens D500 com monocromador de grafite utilizando radiação Cu-  $k_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ).

### 5.4 Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil). As amostras em pó foram adicionadas perpendicularmente ao feixe de Raios-X, em uma célula selada de aço inox com 1

mm de espessura e janelas de mica. As análises foram realizadas com Raios-X de comprimento de onda igual a 1,488 cm e a razão detector/canal igual a 0,158. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de Raios-X durante a análise.

### **5.5 Espectroscopia de emissão de Raios-X por dispersão de energia (MEV-EDX)**

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, em um microscópio eletrônico de varredura- espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X JEOL, modelo JSM 5800 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro. A coleta de dados pode ser feita de várias formas, pode ser do *bulk*, pontual ou ainda percorrendo uma linha de tendência que pode ser traçada na amostra. Também pode ser realizada a análise determinando-se uma área específica na amostra.

### **5.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)**

Os catalisadores foram analisados por ultravioleta-visível no estado sólido, na UFRGS. O equipamento Varian (Cary 100) com o acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado foi utilizado para a análise das amostras em modo de refletância. Uma pequena quantidade de amostra foi espalhada sobre uma célula com janela de quartzo confeccionada para análise de DRS-UV-Vis.

### **5.7 Análise elementar (CHN)**

As análises de CHN foram realizadas na UFRGS, em um analisador elementar Perkin Elmer CHN modelo 2400. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.



## 5.8 Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

As amostras sólidas foram analisadas em acessório de refletância difusa. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente no Espectrômetro Shimadzu - IR PRESTIGE-21. Todos os espectros foram coletados no intervalo 4600-400  $\text{cm}^{-1}$ , 20 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas na FURG.

## 5.9 Testes catalíticos

Para a realização dos testes catalíticos foram preparadas soluções contendo o princípio ativo do herbicida Diuron® (N-(3,4-diclorofenil) N,N-dimetiluréia) com pH 7. Foi utilizado um béquer de dupla camisa, com 8,3 cm de diâmetro e capacidade de 250 mL de solução. A fonte de luz UV consistiu em uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 125 W, da qual foi removido o bulbo. Foram utilizados 200 mL da solução de herbicida com concentração 4  $\text{mg L}^{-1}$  e 20 mg de catalisador para os testes catalíticos. Antes da irradiação, a solução com o pesticida e o catalisador foi mantida no escuro por 30 minutos para atingir-se o equilíbrio de adsorção. Alíquotas foram retiradas para análise de 5 em 5 minutos ou de 10 em 10 minutos dependendo da atividade do sólido. Além dos catalisadores sintetizados, foi utilizado o catalisador  $\text{TiO}_2$  comercial P-25 (diâmetro de partícula: 25 nm, BET= 50 $\text{m}^2/\text{g}$ , 80% anatasa e 20% rutilo, Degussa Co, Alemanha).

Também foram realizados testes catalíticos utilizando luz solar como fonte de radiação ultravioleta. Os experimentos foram realizados utilizando um béquer de 250 mL, 200 mL da solução de Diuron® (4  $\text{mg L}^{-1}$ ) e 20 mg de catalisador. Para a realização desses testes os béqueres foram expostos ao sol não sendo realizado nenhum tipo de agitação nas soluções contendo os pesticidas. Os testes catalíticos transcorreram durante os dias 30/03/2009 e 09/04/2009 sendo realizados nos dias de sol entre oito horas e dezessete horas. Foram realizados testes utilizando dois catalisadores e um teste em branco (sem catalisador). O tempo total de irradiação para todos os experimentos foi de 62 horas. A Figura 18 ilustra o sistema utilizado nos testes catalíticos com irradiação UV.

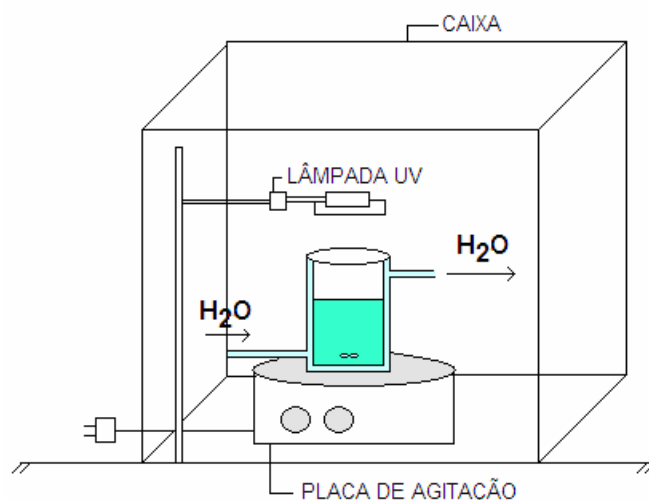


Figura 18: Representação do sistema utilizado nos testes catalíticos.

### 5.9.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para a avaliação da eficiência do processo de fotodegradação foi utilizado um Cromatógrafo a Líquido Waters (Milford, MA, USA) equipado com bomba quaternária modelo 600, com sistema de eluição por gradiente, Detector por Arranjo de Diodos 2996, sistema de aquisição de dados software Empower PDA e coluna analítica Synergi 4 $\mu$  Fusion-RP 80A (250 cm x 4.6 mm d.i) Phenomenex. Essas análises foram realizadas na FURG.

A fase móvel usada foi composta por metanol e água ultra pura (70/30, v/v) com vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. A coluna analítica foi condicionada passando a fase móvel por 30 min com vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e operando à temperatura ambiente. A detecção com o DAD foi feita em 249,7 nm para o Diuron® e 245 nm para o 3,4-Dicloroanilina (3,4-DCA). A identificação dos compostos foi feita com base nos tempos de retenção e nos espectros de absorção obtidos no DAD a partir da injeção de soluções analíticas padrão. A tabela 5 apresenta os pontos utilizados para a construção da curva padrão para o Diuron® sob diferentes concentrações (Figura 19).

Tabela 5. Curva Padrão Diuron®.

Concentração Diuron® (mg/L)	Área
0,25	25338,5
0,5	54336,5
1	103247,0
2,5	316357,0
5	705614,0
10	1361811,0

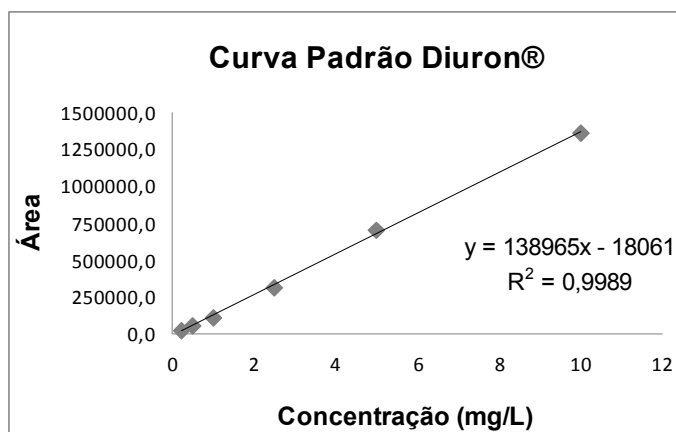


Figura 19. Curva Padrão Diuron®.

A Figura 20 representa um típico cromatograma de degradação do Diuron®, em que se pode observar a diminuição do sinal analítico (em aproximadamente 9 min) em função do tempo de irradiação. Ressalta-se que em 30 minutos o sinal analítico é muito fraco e a partir desse valor não foi mais quantificado. O sinal em aproximadamente 4,5 minutos refere-se ao metabólito 3,4-DCA.

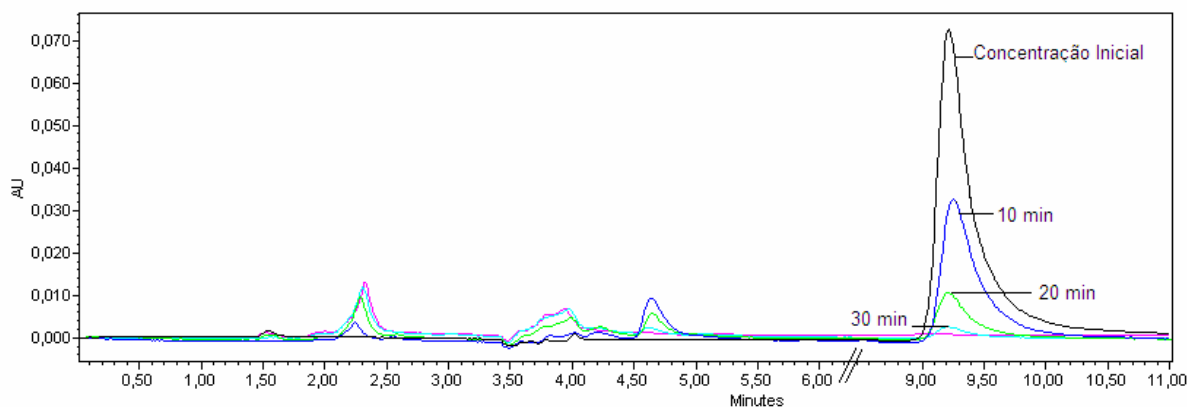


Figura 20. Representação de um típico cromatograma de degradação do Diuron® usando catalisador SiTi100.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas a fim de correlacionar as propriedades texturais e morfológicas com os testes catalíticos.

### 6.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio e Superfície BET

Os estudos das isotermas de adsorção e superfície BET permitiram determinar propriedades texturais como área superficial, volume de poro, distribuição do tamanho de poro, que são propriedades que estão relacionadas com as propriedades catalíticas de catalisadores sólidos.

A forma das isotermas está relacionada com a textura de poros dos materiais. Na Figura 21 são mostradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais sintetizados com e sem o surfactante aniônico, CTAC.

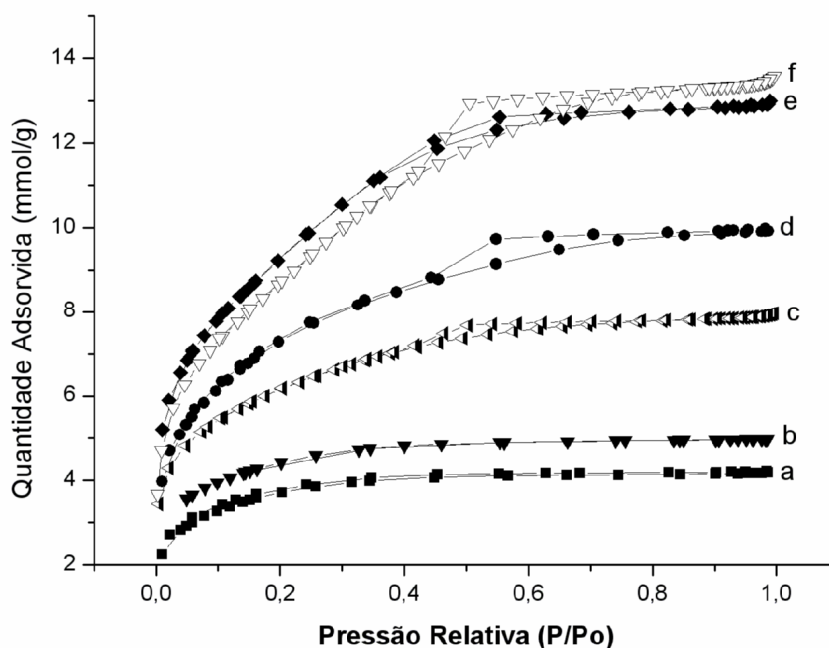


Figura 21. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais sem e com CTAC. a) SiTi25; b) SiTi50; c) SiTi100; d) SiTi<sub>CTAC</sub>25; e) SiTi<sub>CTAC</sub>50; f) SiTi<sub>CTAC</sub>100.

Conforme demonstrado na Figura 21, pode-se perceber tipos de isotermas diferentes entre os materiais. De acordo com a classificação da IUPAC <sup>44</sup>, os perfis para os materiais sintetizados sem surfactante, SiTi25 e SiTi50 são característicos

de sólidos microporosos, embora os valores de diâmetro de poro sejam de 2,40 e 2,36 nm para SiTi25 e SiTi50, respectivamente, (Entradas 2 e 6, Tabela 6) estejam na faixa de mesoporos. O material sintetizado a 100°C, SiTi100 também apresenta um perfil relacionado com sólido microporoso. No entanto, para este sólido, é observado um *loop* de histerese que pode ser enquadrado como sendo do tipo H4, que estaria relacionado com a formação de poros em formas de fendas <sup>44</sup>.

Em relação aos materiais sintetizados com o surfactante, pode-se observar pela Figura 21 que as isotermas seguem sendo características de materiais microporosos, com *loops* de histerese classificados como do tipo H2 que estão relacionados com poros de tamanho ou forma não uniforme <sup>50</sup>.

A análise das isotermas também permitiu correlacionar a textura dos catalisadores com a metodologia de extração do surfactante CTAC que foi realizada *via* calcinação a 500°C e por extração com solventes.

De acordo com a Tabela 6, não se observaram mudanças significativas nas áreas superficiais para ambas as metodologias e a Figura 22 mostra que, independentemente da metodologia de remoção do surfactante, as isotermas são características de materiais microporosos. Contudo, a análise da Figura 22 sugere que a metodologia de remoção *via* extração com solventes produziu um material com poros com um formato mais regular, o que pode ser corroborado pelos valores de diâmetro médio de poro das curvas de adsorção e de dessorção que produziram valores de 2,87 nm e 2,81 nm respectivamente para a amostra extraída e de 2,58 e 3,07 nm para a amostra calcinada.

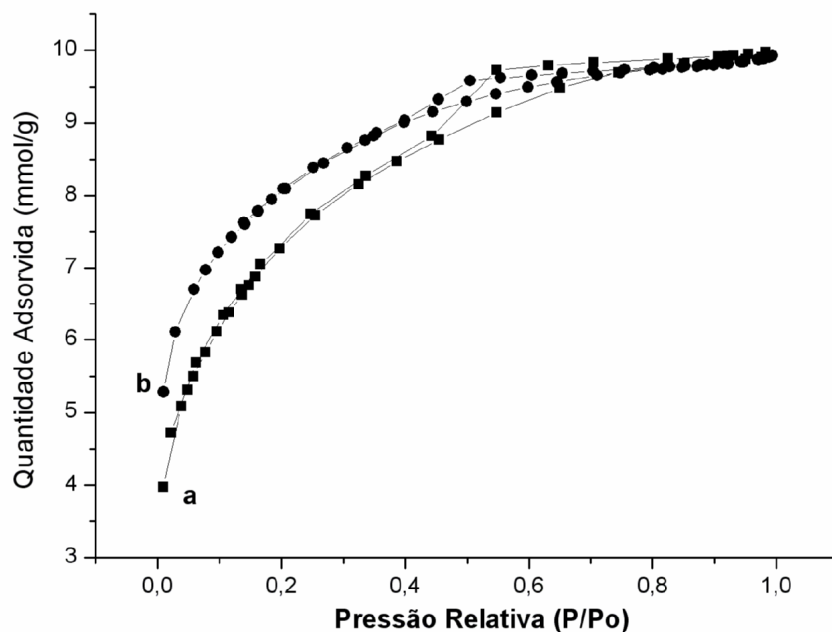


Figura 22. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Extração do CTAC: a) por calcinação; b) por extração com solventes.

Da mesma maneira, os materiais sintetizados com os surfactantes não aniônicos Tween 20 e Tween 80 foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Figuras 23 e 24).

Nesse caso, não foi possível fazer a comparação entre os resultados obtidos para os materiais com surfactante com aqueles sintetizados sem surfactante, pois esses últimos, após a calcinação, apresentavam cor negra e não produziram isotermas de adsorção/dessorção. A cor negra dos materiais sugere a presença de matéria orgânica, que obstrui os poros, impossibilitando a obtenção dos dados de adsorção/dessorção de nitrogênio.

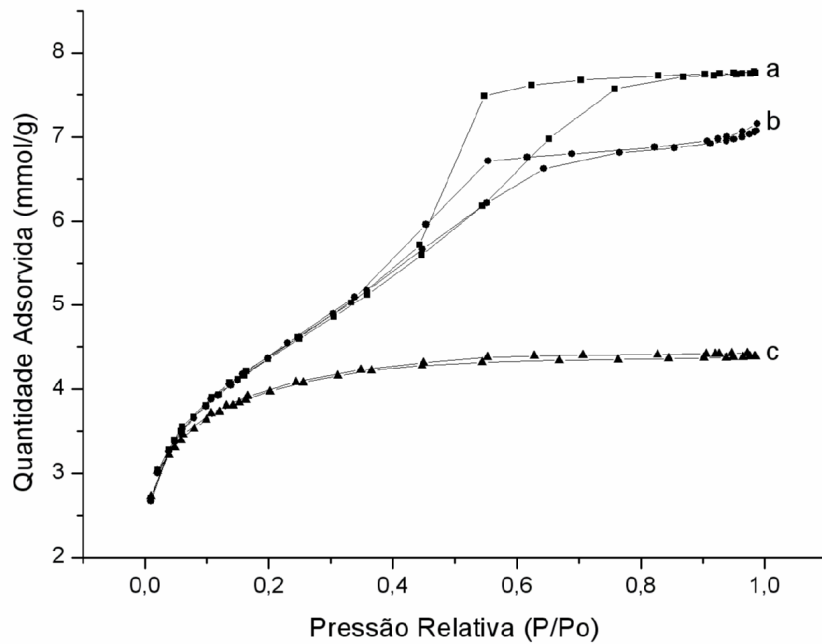


Figura 23. Isothermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Tween20:  
 a) SiTi<sub>Tween20</sub>25; b) SiTi<sub>Tween20</sub>50; c) SiTi<sub>Tween20</sub>100

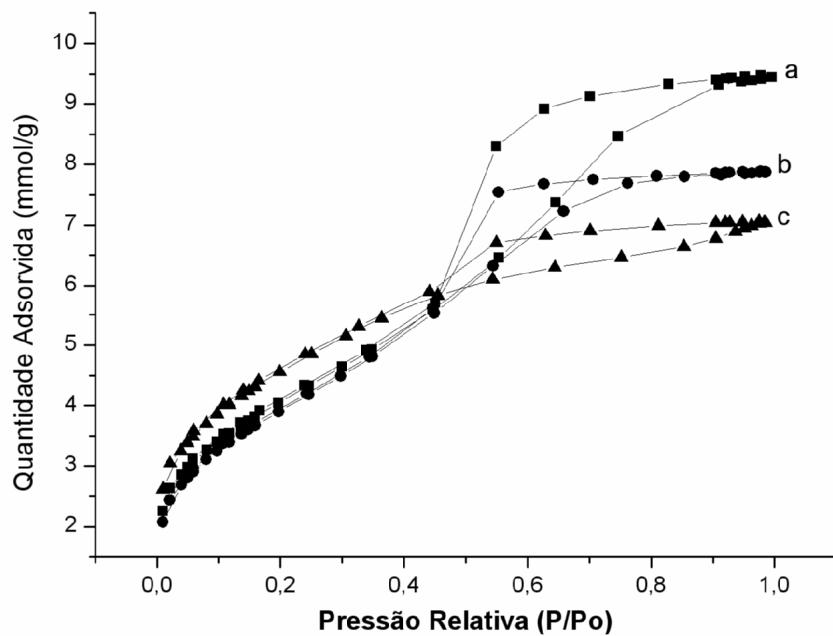


Figura 24. Isothermas de Adsorção de Nitrogênio para os Materiais com Tween80:  
 a) SiTi<sub>Tween80</sub>25; b) SiTi<sub>Tween80</sub>50; c) SiTi<sub>Tween80</sub>100

A exceção do material SiTi<sub>Tween20</sub>100 (Figura 23) que apresentou isoterma característica de material microporoso os demais catalisadores (Figura 23 e 24) revelam isotermas características de materiais mesoporosos classificadas como do tipo IV de acordo com a IUPAC <sup>44</sup>. Os *loops* de histerese podem ser classificados como do tipo H2, que estão relacionados com poros de tamanho ou forma não uniforme <sup>50</sup>.

Além das isotermas, parâmetros importantes como volume de poro, diâmetro médio de poro e área superficial são importantes para a caracterização das propriedades texturais de materiais. Uma vez que a superfície é responsável pela atividade fotocatalítica, é conveniente que o material sintetizado apresente uma área superficial elevada e acessível aos reagentes. Os resultados das análises texturais dos materiais estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Caracterização textural dos materiais.

Entrada	Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	Volume de poro ( $cm^3/g$ )	Diâmetro médio de poro (nm) <sup>a</sup>
1	P25	50	-	-
2	SiTi25	509	0,25	2,40
3	SiTi <sub>CTAC</sub> 25	666	0,37	2,69
4	SiTi <sub>Soxhlet</sub>	632	0,34	2,87
5	SiTi <sub>CTAC</sub> Ru	676	0,34	2,58
6	SiTi50	622	0,31	2,36
7	SiTi <sub>CTAC</sub> 50	761	0,46	2,77
8	SiTi100	510	0,35	3,00
9	SiTi <sub>CTAC</sub> 100	685	0,45	2,72
10	SiTi $\alpha$ 25 <sup>b</sup>	ND	ND	ND
11	SiTi <sub>Tween20</sub> 25	348	0,27	3,40
12	SiTi <sub>Tween80</sub> 25	331	0,32	3,88
13	SiTi $\beta$ 50 <sup>b</sup>	ND	ND	ND
14	SiTi <sub>Tween20</sub> 50	350	0,24	3,09
15	SiTi <sub>Tween80</sub> 50	321	0,27	3,30
16	SiTi $\gamma$ 100 <sup>b</sup>	ND	ND	ND
17	SiTi <sub>Tween20</sub> 100	310	0,15	2,19
18	SiTi <sub>Tween80</sub> 100	371	0,24	2,85

a) Curva de adsorção, método BJH; b) Dados não determinados para esses materiais.



Os dados da Tabela 6 mostram a influência do tipo de surfactante utilizado nas propriedades dos sólidos sintetizados.

No caso dos materiais sintetizados pelo método descrito em 4.1.2, verifica-se que os materiais sintetizados sem surfactante apresentam área superficial menor do que aqueles sintetizados com o surfactante CTAC (veja entradas 2-3, 6-7, 8-9). Isso mostra que o surfactante modela o crescimento das partículas e depois de sua remoção produz um aumento na área superficial do material. Esse resultado irá se refletir na atividade fotocatalítica como se mostrará a seguir.

Pela análise textural, também pode ser observado que os materiais sintetizados podem ser classificados como mesoporosos, já que o diâmetro de poros médio, na ordem de 2,40 a 3,00 nm, embora no limite inferior, ainda esteja dentro da faixa de 2 a 50 nm característica de materiais mesoporosos <sup>44</sup>.

Com relação aos materiais sintetizados com os surfactantes não aniônicos, Tween 20 e Tween 80, verifica-se da Tabela 6 que os materiais apresentaram área BET entre 300 e 370 m<sup>2</sup>/g com diâmetro de poros na faixa de materiais mesoporosos. Os materiais sintetizados sem surfactantes (SiTi $\alpha$ 25, SiTi $\beta$ 50 e SiTi $\gamma$ 100) não apresentaram isotermas, possivelmente, devido ao entupimento dos poros durante o processo de calcinação.

Comparando-se os materiais obtidos com o surfactante aniônico, CTAC, se observa que este produz materiais com áreas superficiais mais elevadas do que aqueles sintetizados com os surfactantes não aniônicos Tween 20 e Tween 80. No entanto, esses últimos apresentam um maior diâmetro de poro. Essa característica poderia estar relacionada com o tamanho e as ramificações das cadeias dos polímeros Tween 20 e Tween 80 com relação ao surfactante CTAC.

As áreas de superfície BET de 310 a 761 m<sup>2</sup>/g (Tabela 6) foram significativamente elevadas, em comparação com outros resultados relatados na literatura. Os resultados obtidos para volume de poro estão de acordo com os encontrados por Choi <sup>38</sup> e Byrne <sup>51</sup> em que o aumento no volume de poro proporciona um aumento nas áreas superficiais dos materiais. As áreas superficiais dos materiais determinadas pelo método BET foram até 15 vezes maiores (entrada 7) quando comparados ao catalisador P 25.

Nossos resultados estão de acordo com aqueles apresentados por Zhang <sup>5</sup> que observaram uma área superficial de 718,2 m<sup>2</sup>/g para materiais com a mesma

relação Si/Ti usando Brometo de cetiltrimetil Amônio (CTAB) e isotermas de adsorção típica de materiais mesoporosos.

A tabela 6 mostra também o efeito nas propriedades texturais da adição do complexo *dicloreto de tris (2,2'-bipiridina) rutênio II* (Entradas 4 e 5). Para cada um dos materiais sintetizados, a remoção do surfactante foi realizada por extração com solventes para que não ocorresse a degradação do complexo a 500°C, temperatura de calcinação. Observa-se que a adição do complexo não alterou as propriedades texturais do sólido com CTAC. Para os materiais dopados sintetizados com Tween 20 e Tween 80 as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentam uma área BET e volumes de poro baixíssimos, o que sugere que a remoção dos surfactantes por extração não foi eficiente.

## **6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar como a adição do surfactante poderia ser refletida na morfologia das partículas dos sólidos.

Na Figura 25 são apresentadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores sintetizados pelo método utilizando surfactantes aniônicos.

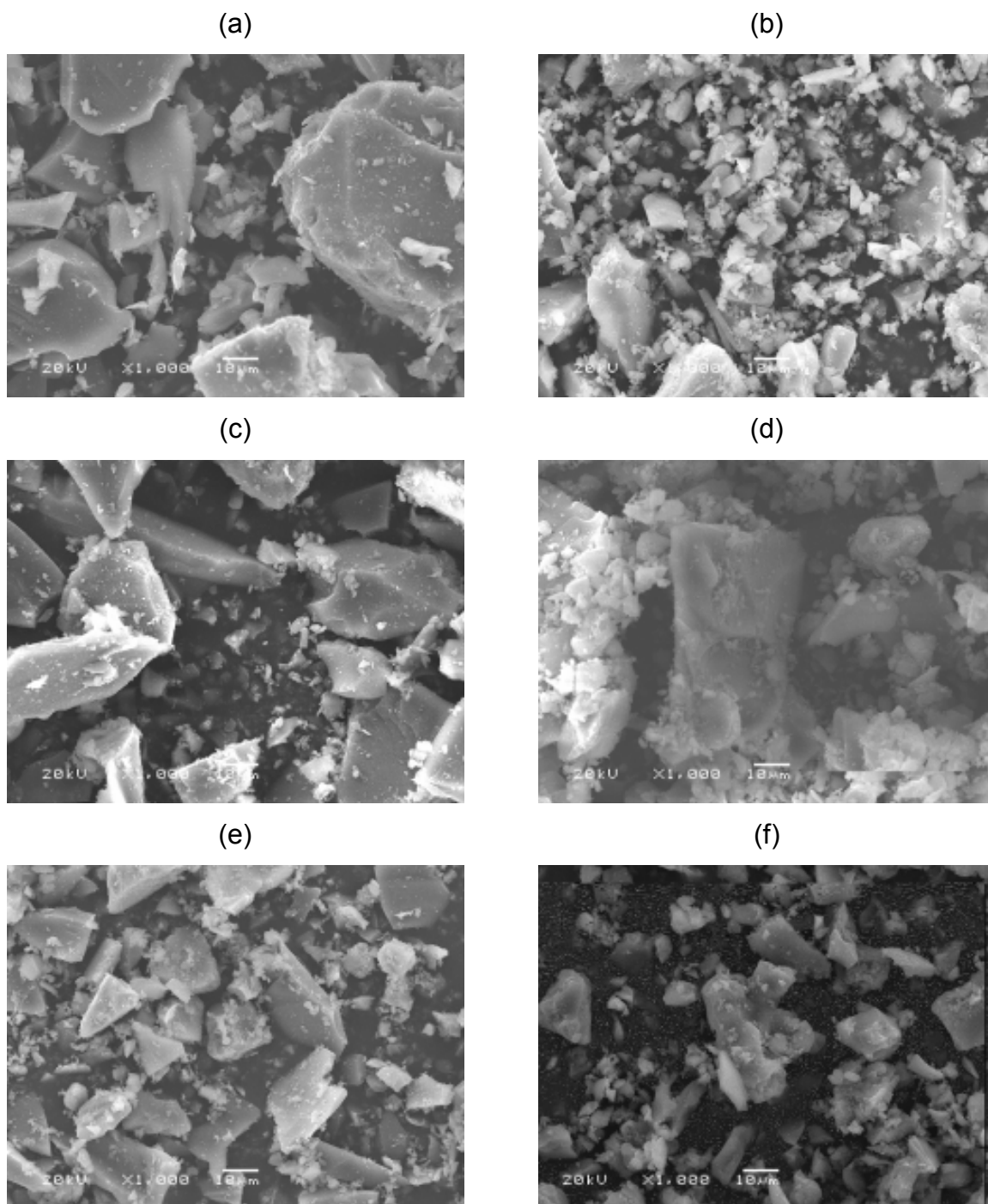


Figura 25. Imagens de Microscopias Eletrônicas de Varredura: Ampliação 1000x, 20kV a) SiTi25 b) SiTi<sub>CTAC</sub>25 c) SiTi50 d) SiTi<sub>CTAC</sub>50 e) SiTi100 f) SiTi<sub>CTAC</sub>100.

As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura dos sólidos. A análise das partículas de catalisador por microscopia eletrônica de varredura revela que as mesmas apresentam um tamanho não homogêneo e um formato irregular. Esse comportamento é típico de materiais sintetizados *via* processo *sol-gel* em meio ácido <sup>11</sup>. Comparando-se os materiais sintetizados SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25 percebe-se

uma diferença no tamanho dos grânulos. O material SiTi25 apresenta grânulos maiores que o material SiTi<sub>CTAC</sub>25. Entretanto, quando comparados os materiais (SiTi50 e SiTi<sub>CTAC</sub>50) e (SiTi100 e SiTi<sub>CTAC</sub>100) percebe-se que adição de surfactante não proporcionou alteração no tamanho das partículas e na homogeneidade dos sólidos.

Na figura 26 são apresentadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores sintetizados utilizando surfactantes não aniônicos.

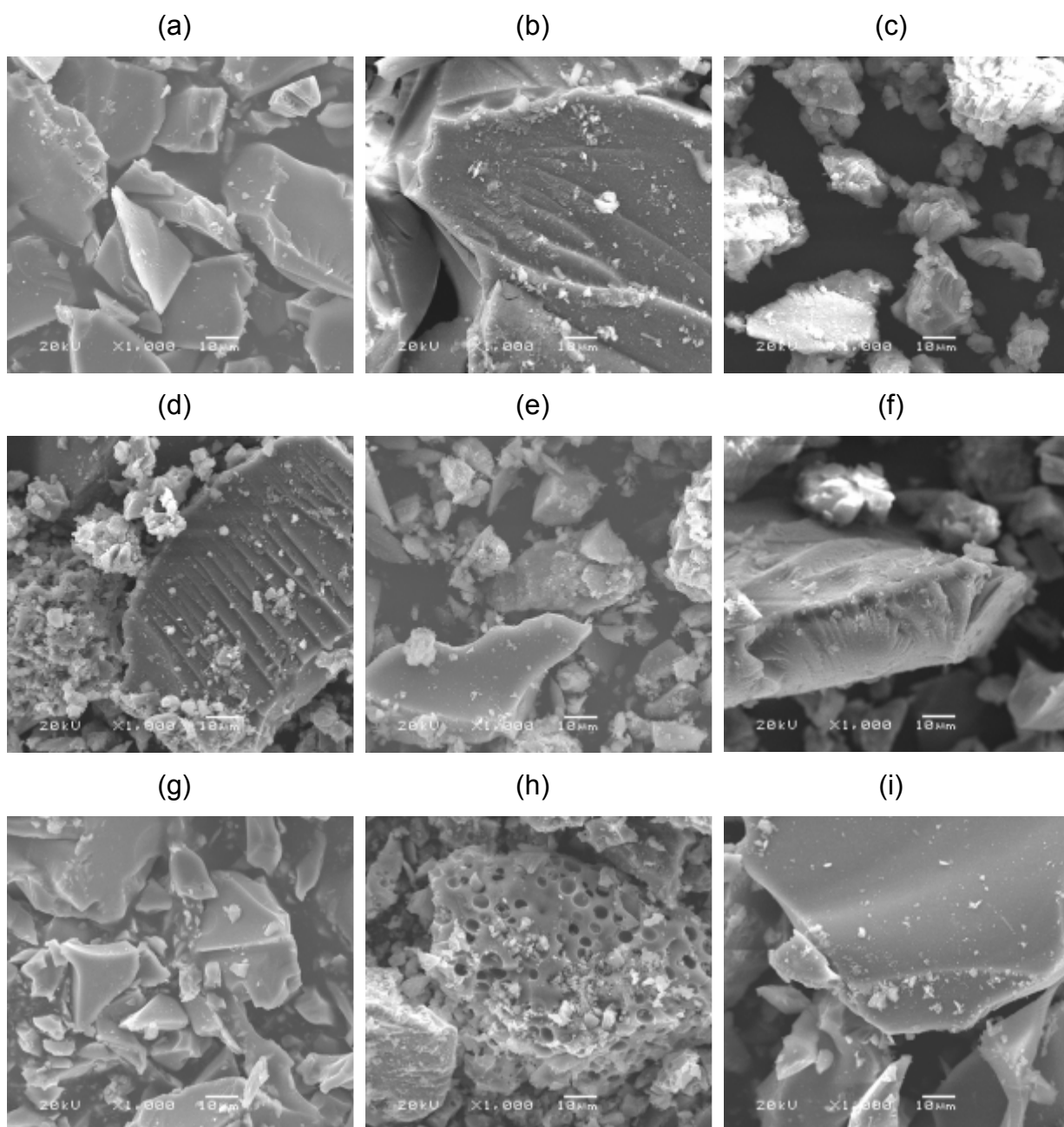


Figura 26. Imagens de Microscopias Eletrônicas de Varredura: Ampliação 1000x, 20kV a) SiTi<sub>α</sub>25 b) SiTi<sub>Tween20</sub>25 c) SiTi<sub>Tween80</sub>25 d) SiTi<sub>β</sub>50 e) SiTi<sub>Tween20</sub>50 f) SiTi<sub>Tween80</sub>50 g) SiTi<sub>γ</sub>100 h) SiTi<sub>Tween20</sub>100 i) SiTi<sub>Tween80</sub>100.

Pela análise das imagens da Figura 26 observa-se a formação de aglomerados formados por placas irregulares. As análises de MEV revelaram morfologia similar, entretanto, a Figura 26-h apresentou macroporos que não foram encontrados nos outros materiais e as Figuras 26 (b e d) a presença de ranhuras.

Comparando-se os as imagens dos materiais das Figuras 25 e 26 é possível observar a obtenção de materiais com uma ampla variação no que diz respeito ao tamanho das partículas. Os materiais mostram-se morfologicamente distintos, sem a existência de um padrão característico ou representativo. Os resultados obtidos com MEV não mostraram diferenças significantes entre os diferentes materiais, exceto para o material SiTi<sub>Tween20</sub>100 (Figura 26-h) que apesar de apresentar uma morfologia irregular apresentou macroporos.

### 6.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os materiais foram analisados por Difractometria de Raios-X a fim de verificar suas cristalinidades. A Figura 27 apresenta os difratogramas para quatro diferentes amostras. As análises indicaram que os materiais são amorfos conforme se pode observar os picos alargados entre 20 e 30° em  $2\theta$ , indicando a presença de sílica e titânia amorfa nas amostras. Contudo, ainda que majoritariamente amorfo pode-se observar no material SiTi<sub>CTAC</sub>25 picos em  $2\theta \approx 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ$ , relativos à fase anatasa semelhante aos encontrados por Liu <sup>52</sup>. Entretanto, esses resultados podem ser explicados considerando que de maneira geral, materiais obtidos pelo método *sol-gel*, são amorfos.

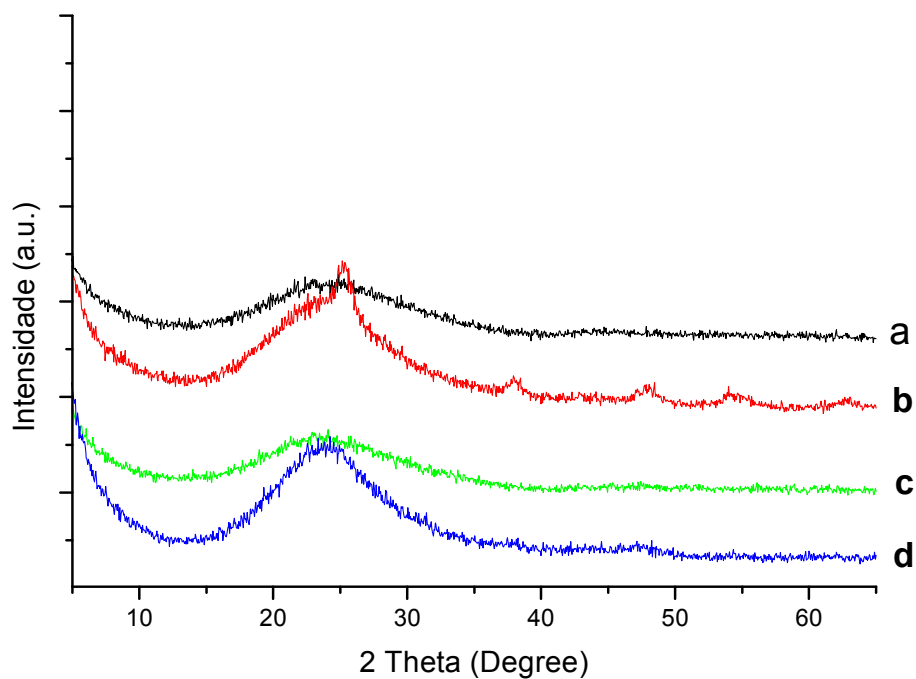


Figura 27. Difração de Raios-X. a) SiTi<sub>Tween20</sub>50 b) SiTi<sub>CTAC</sub>25 c) SiTi<sub>Tween80</sub>25 d) SiTi<sub>CTAC</sub>Ru.

#### 6.4 Espectroscopia de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A Figura 28 apresenta as curvas de SAXS plotadas como  $\ln I \times q^2$ , para as amostra SiTi<sub>Tween20</sub>50. A declividade da reta na curva de SAXS representa o raio de giro da partícula. O valor de “ $\alpha$ ” representa a declividade da reta.

A partir dos dados de SAXS obteve-se a Regressão Linear para SiTi<sub>Tween20</sub>50, sendo  $(y=a + bx) \rightarrow y= - 0,7803 - 55,11054x$ .

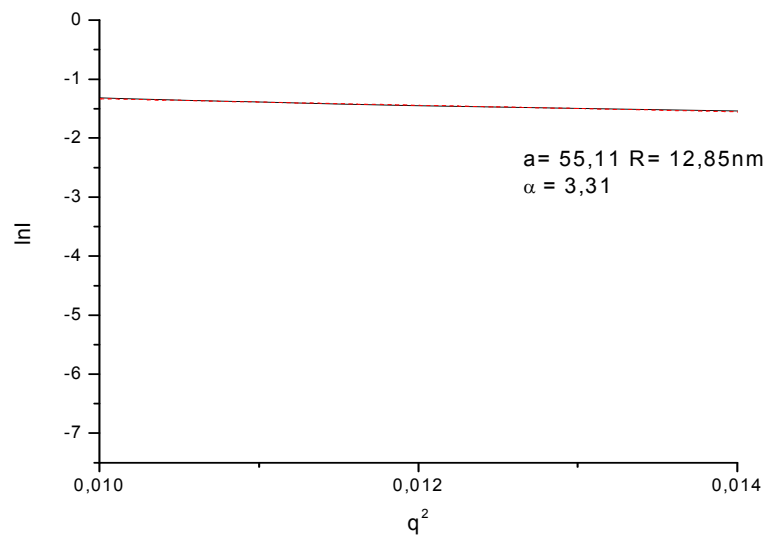


Figura 28. Curva de SAXS para SiTi<sub>Tween20</sub>50.

Os resultados obtidos pela análise de SAXS indicam que a partícula apresenta uma estrutura densa com raio de 12,85 nm e  $\alpha = 3,31$  constituindo um fractal de superfície. A Figura 29 apresenta as curvas de SAXS, Regressão Linear para SiTi<sub>CTAC</sub>25 plotadas como  $\ln I \times q^2$ ,  $(y=a + bx) \rightarrow y = -0,06037 - 128,35221x$ .

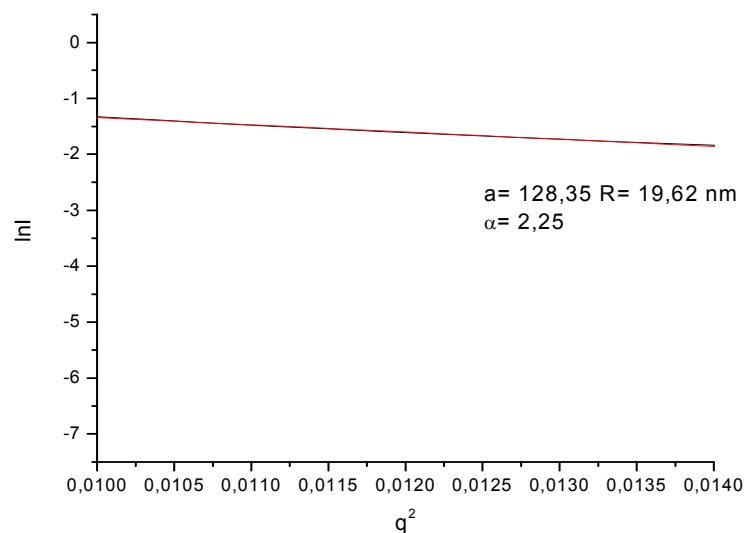


Figura 29. Curva de SAXS para SiTi<sub>CTAC</sub>25.

Os resultados obtidos pela análise de SAXS indicam que a partícula apresenta uma estrutura tipo caule-folha com raio de 19,62 nm e  $\alpha = 2,25$  constituindo um fractal de massa.

## 6.5 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX)

A análise de MEV-EDX foi realizada de três formas, *bulk*, pontual (utilizando linha de tendência traçada sobre a imagem da amostra) e determinando-se uma área específica. A partir das três análises pôde-se observar que os materiais são homogêneos, pois não ocorreram variações na relação  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . A tabela 7 apresenta os resultados de EDX para materiais indicando os percentuais de dióxido de silício, dióxido de titânio, silício, titânio, oxigênio e rutênio.

Tabela 7. Resultados de EDX.

Amostra	%SiO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Si	%Ti	%O	%Ru
SiTi <sub>CTAC</sub> 25	47,29	52,71	30,31	42,78	26,91	-
SiTi <sub>CTAC</sub> 100	86,85	13,15	50,47	10,32	39,21	-
SiTi <sub>Soxhlet</sub>	-	-	36,89	48,42	14,67	-
SiTi <sub>CTAC</sub> Ru	80,10	19,73	47,10	15,61	37,10	0,18
SiTi <sub>Tween20</sub> 50	48,35	51,65	22,6	30,96	46,43	-
SiTi <sub>Tween80</sub> 25	48,55	51,45	27,94	39,77	32,26	-

Como podem ser observados na tabela 7 os materiais sintetizados apresentaram diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Comparando os resultados entre SiTi<sub>CTAC</sub>25 e SiTi<sub>soxhlet</sub>, os quais diferem apenas no modo de extração, percebe-se um percentual maior de titânio no material SiTi<sub>soxhlet</sub>. Entretanto, esse resultado não influenciou os resultados obtidos durante os testes catalíticos. Para os materiais sintetizados com CTAC, percebe-se que o aumento da temperatura proporcionou uma diminuição no percentual de titânio ligado ao composto de silício. A amostra SiTi<sub>CTAC</sub>100 apresentou o menor percentual de dióxido de titânio, e conseqüentemente um menor desempenho na degradação fotocatalítica do pesticida (ver Tabela 14). Com relação aos materiais sintetizados com Tween 20 e Tween 80 não ocorreram variações significativas nos percentuais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  e, portanto, concordam com os resultados de tempo meia vida apresentados na Tabela 14.



## 6.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)

A técnica de refletância difusa no UV-Vis foi utilizada para caracterizar os materiais, pois de acordo com a literatura, essa técnica pode ser utilizada como ferramenta para estimar os valores de *band gap* para materiais contendo  $\text{TiO}_2$  <sup>29</sup>. Assim é possível relacionar os valores obtidos com os valores descritos para as fases cristalinas de anatasa e rutilo do  $\text{TiO}_2$  que são 3,23 e 3,00 eV respectivamente <sup>29</sup>.

Os espectros dos materiais sintetizados são caracterizados por uma banda larga entre 250 e 350 nm típicos de materiais a base de  $\text{TiO}_2$  e correspondem a transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do  $\text{O}^{2-}$  (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do  $\text{Ti}^{4+}$  (banda de condução) <sup>53</sup>.

Para ilustrar, na Figura 30 são apresentados espectros de DRS-UV-Vis para alguns materiais a fim de compará-los ao catalisador comercial P25.

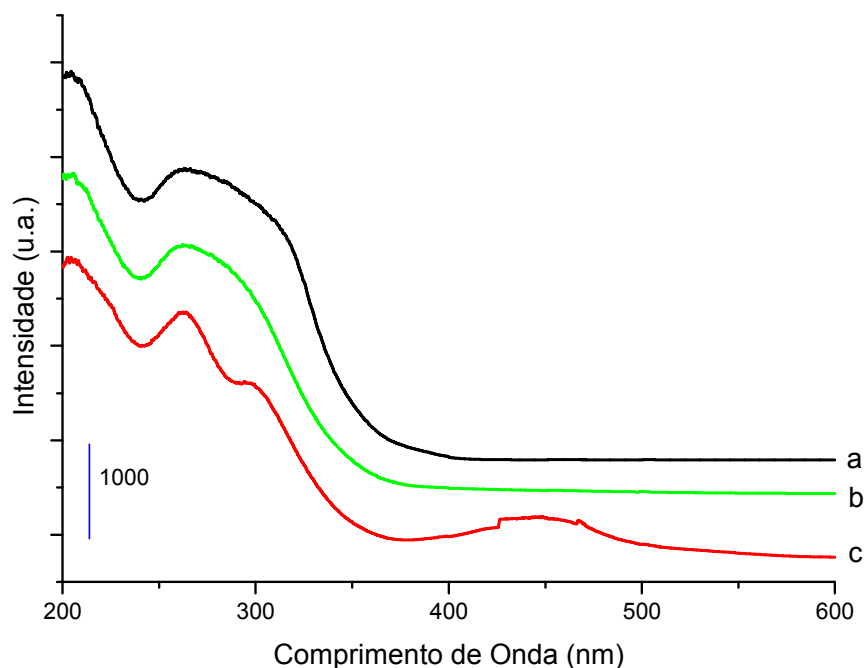


Figura 30. Espectro ultravioleta-visível a) Degussa P25 b)  $\text{SiTi}_{\text{Soxhlet}}$  c)  $\text{SiTi}_{\text{CTACRu}}$ .

Observa-se nos espectros da Figura 30 que a forma da curva de absorção dos catalisadores (b) SiTi<sub>Soxhlet</sub> e (c) SiTi<sub>CTAC</sub>Ru apresentam o mesmo comportamento que o da Degussa P 25, sugerindo assim que a organização dos átomos de titânio nestes materiais seja semelhante aos da titânia (P 25). Cabe salientar que o material contendo o complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O também exibe uma banda centrada em 450 nm que trata-se de uma banda de transferência de carga metal-ligante, característica desse complexo.

Os valores de *band gap* foram determinados conforme descrito por Aramendia<sup>54</sup>, através da equação:

$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda}$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda (nm);

$E_{bg}$  = Energia de *band gap* (eV);

Na tabela 8 são apresentados os valores de *band gap* para os diferentes materiais. Pode-se observar desta tabela, que ocorreram variações significativas no *band gap*. As diferenças entre os valores de *band gap* podem ser explicados pelas diferenças estruturais dos materiais<sup>55</sup>.

Tabela 8. Resultados de *band gap* para materiais sintetizados pelo método *sol-gel*.

Amostra	Gap de energia (eV)	Absorção (nm)
SiTi25	3,08	402,07
SiTi <sub>CTAC</sub> 25	3,18	389,46
SiTi50	3,15	393
SiTi <sub>CTAC</sub> 50	3,18	389,25
SiTi100	2,99	414,63
SiTi <sub>CTAC</sub> 100	3,20	386,7
SiTi <sub>Soxhlet</sub>	3,33	372
SiTi $\alpha$ 25	ND*	ND*
SiTi <sub>Tween20</sub> 25	3,06	404,65
SiTi <sub>Tween80</sub> 25	3,03	408,01
SiTi $\beta$ 50	ND*	ND*
SiTi <sub>Tween20</sub> 50	3,07	403,45
SiTi <sub>Tween80</sub> 50	3,02	410,03
SiTi $\gamma$ 100	ND*	ND*
SiTi <sub>Tween20</sub> 100	3,02	410,03
SiTi <sub>Tween80</sub> 100	3,04	407,38
SiTi <sub>CTAC</sub> Ru	3,46	357,51
SiTi <sub>Tween20</sub> Ru	3,55	349
SiTi <sub>Tween80</sub> Ru	3,57	347,25
SiTi <sub>Tween80</sub> Ru50	3,59	344,66
P25	3,21	386,3

\*ND = amostras não refletiram.

As análises dos materiais sintetizados sem CTAC mostram que ocorre uma variação do *band gap*. Contudo, quando o surfactante foi adicionado, os materiais apresentam valores de *band gap* similares. Isso demonstra que o surfactante produz uma rede de TiO<sub>2</sub> com as mesmas propriedades eletrônicas e similares do catalisador P 25. Quando o surfactante foi extraído com solventes (SiTi<sub>soxhlet</sub>) o material apresentou um valor de *band gap* mais elevado quando comparado ao P 25. Para os materiais sintetizados com Tween 20 e Tween 80 os valores de *band gap* foram da ordem de 3,02 a 3,07 eV. Com relação aos materiais dopados com complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, observou-se um valor mais elevado de *band gap*. Isto

está relacionado com um efeito do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre a rede de  $\text{TiO}_2$  que ainda não conseguimos explicar.

### 6.7 Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para evidenciar a eficiência do processo de remoção do surfactante e ligações entre o composto de titânio com o composto de silício. Os espectros dos materiais foram obtidos antes e após o processo de remoção dos surfactantes.

A tabela 9 apresenta as principais atribuições para as frequências de absorção na região de infravermelho para materiais desta natureza de acordo com dados da literatura.

Tabela 9. Atribuições das bandas dos espectros na região de infravermelho <sup>56, 57</sup>.

Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ (OH) de SiOH	3700-3200
$\nu_{as}$ (C-H) de $\text{CH}_3$	2962
$\nu_s$ (C-H) de $\text{CH}_3$	2872
$\nu_{as}$ (C-H) de $\text{CH}_2$	2926
$\nu_s$ (C-H) de $\text{CH}_2$	2853
$\nu_{as}$ (Si-O) de Si-O-Si	1100
$\delta$ (O-H) de $\text{H}_2\text{O}$	1650
$\nu_{as}$ Ti-O-Si	950
$\nu$ (SiCH <sub>3</sub> )	1300
$\nu_s$ (C=O)	~ 1700
$\nu$ (C=C) (C-N)	1600-1430
$\delta$ (C-H) fora do plano	753-707
$\nu_s$ (N-CH <sub>3</sub> )	2959
$\delta_s$ (N-CH <sub>3</sub> )	1396

Foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa os materiais sintetizados utilizando CTAC, Tween 20 e Tween 80 antes e após os processos de remoção dos surfactantes.

Em todas as sínteses, os surfactantes foram removidos de forma eficiente, o que pode ser evidenciado nos espectros dos materiais. As Figuras 31 e 32 representam os espectros no infravermelho dos materiais sintetizados com surfactante CTAC antes e após o processo de remoção do surfactante por calcinação.

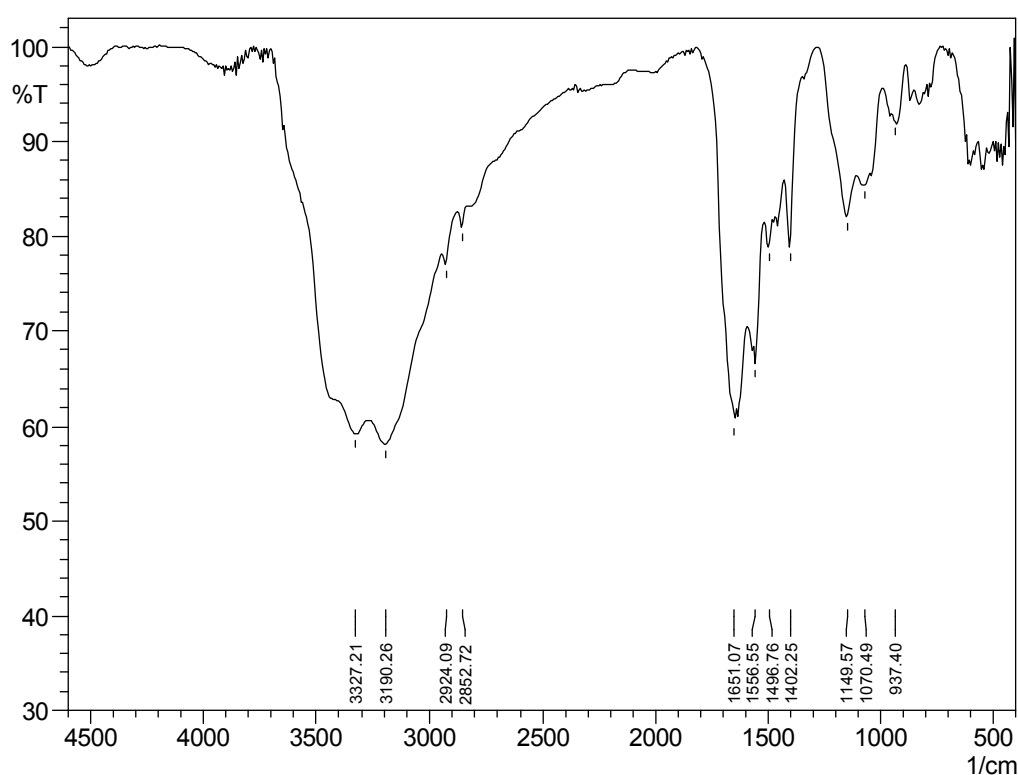


Figura 31. Espectro de Infravermelho SiTi<sub>CTAC</sub>25 antes do processo de calcinação.

Pode ser observado no espectro de infravermelho da Figura 31, a presença de ligações referentes à deformação axial OH de SiOH em 3327  $\text{cm}^{-1}$ . Foi observado a presença do sinal de deformação angular simétrico de N—CH<sub>3</sub> do surfactante em 1402  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto não foi observado o sinal característico de deformação axial simétrico de N-CH<sub>3</sub> por ser um sinal de fraca intensidade, sendo sobreposto pelos sinais de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. As bandas em 2924 e 2852 referem-se aos estiramentos de deformação axial assimétrico e simétrico de CH<sub>2</sub> respectivamente. Foram detectadas vibrações de estiramento assimétrico Si-O-Si em 1070  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento vibracional

assimétrico da ligação Ti-O-Si em  $937\text{ cm}^{-1}$  e vibrações de deformação angular de (O-H) de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $1651\text{ cm}^{-1}$ .

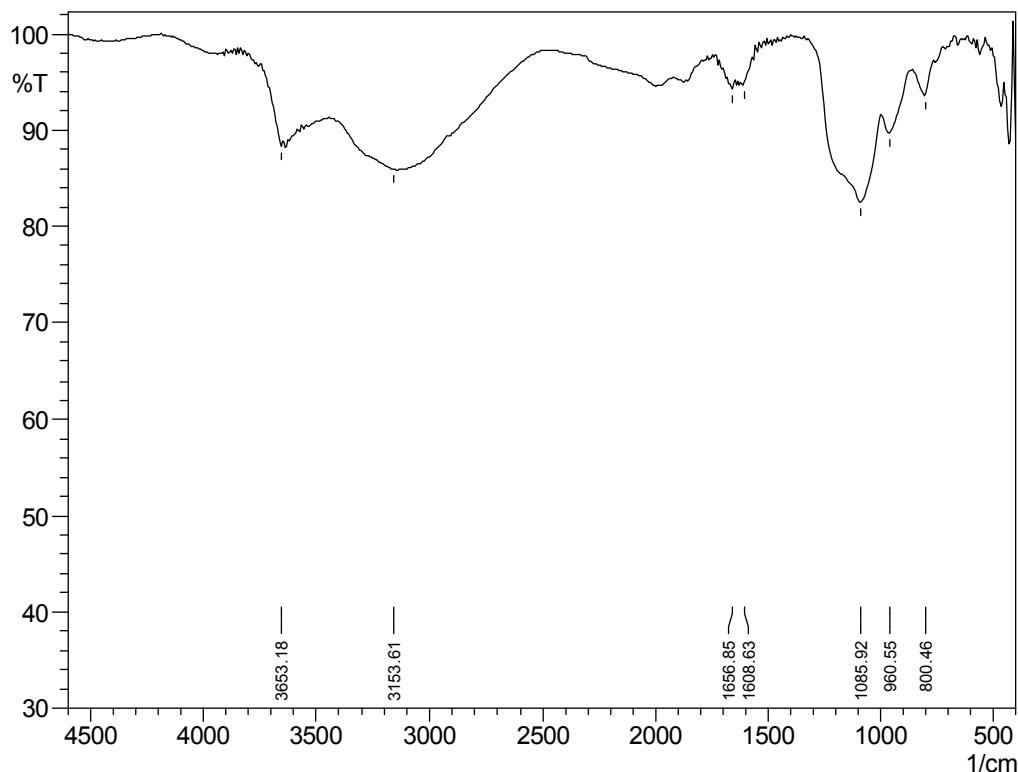


Figura 32. Espectro de Infravermelho  $\text{SiTi}_{\text{CTAC25}}$  após o processo de calcinação.

As bandas referentes ao surfactante, desaparecem do espectro da amostra calcinada (Figura 32). Pode ser observado no espectro de infravermelho da figura 32 a presença de ligações referentes à deformação axial OH de SiOH em  $3653\text{ cm}^{-1}$ . Foram detectadas vibrações de estiramento assimétrico Si-O-Si em  $1085\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento vibracional assimétrico da ligação Ti-O-Si em  $960\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações de deformação angular de (O-H) de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $1656\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 33 representa o espectro de infravermelho dos materiais sintetizados com Tween 20 antes da remoção do surfactante. Foram observadas vibrações de estiramento O-H de silanol em  $3311\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $2922$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  referem-se aos estiramentos de deformação axial simétrico de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  respectivamente. A banda forte em  $1735\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação axial da carbonila do surfactante. Foi encontrado também a presença de um sinal em  $1296\text{ cm}^{-1}$  referentes à  $\nu(\text{SiCH}_3)$ . Foram detectadas vibrações de estiramento assimétrico

Si-O-Si em  $1111\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento vibracional assimétrico da ligação Ti-O-Si em  $948\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações de deformação angular de (O-H) de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $1651\text{ cm}^{-1}$ .

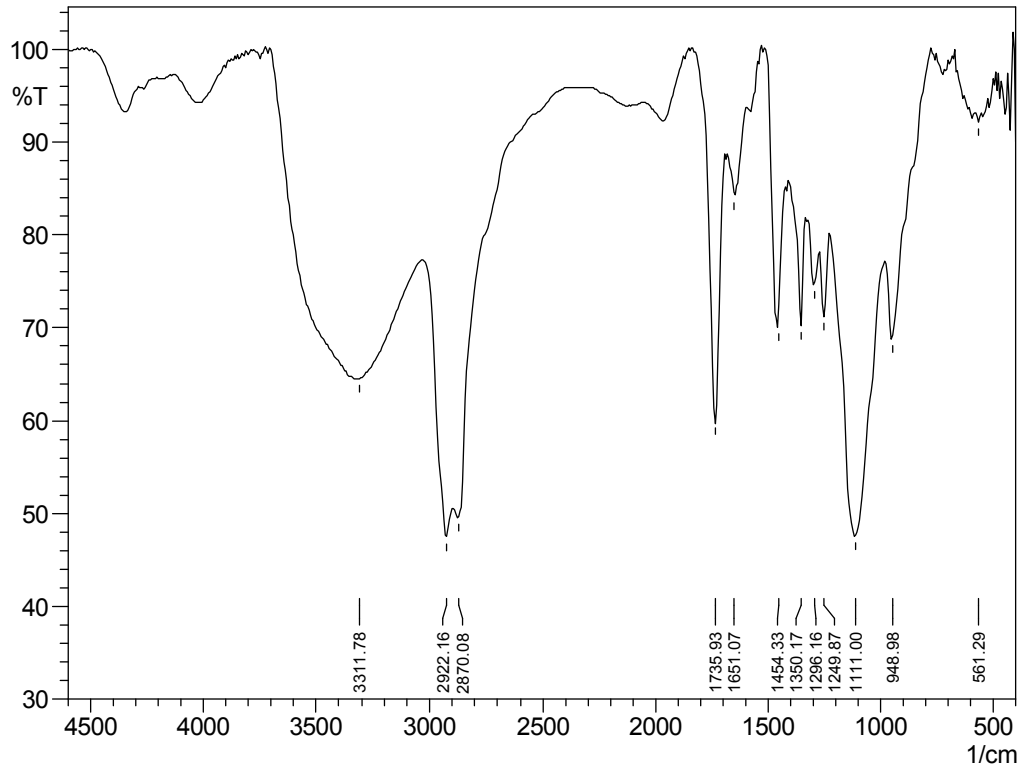


Figura 33. Espectro de Infravermelho SiTi<sub>Tween25</sub> antes do processo de calcinação.

As bandas referentes ao surfactante, desaparecem do espectro da amostra calcinada (Figura 34). Isso mostra a eficiência da remoção do surfactante pelo método da calcinação, como era de se esperar.

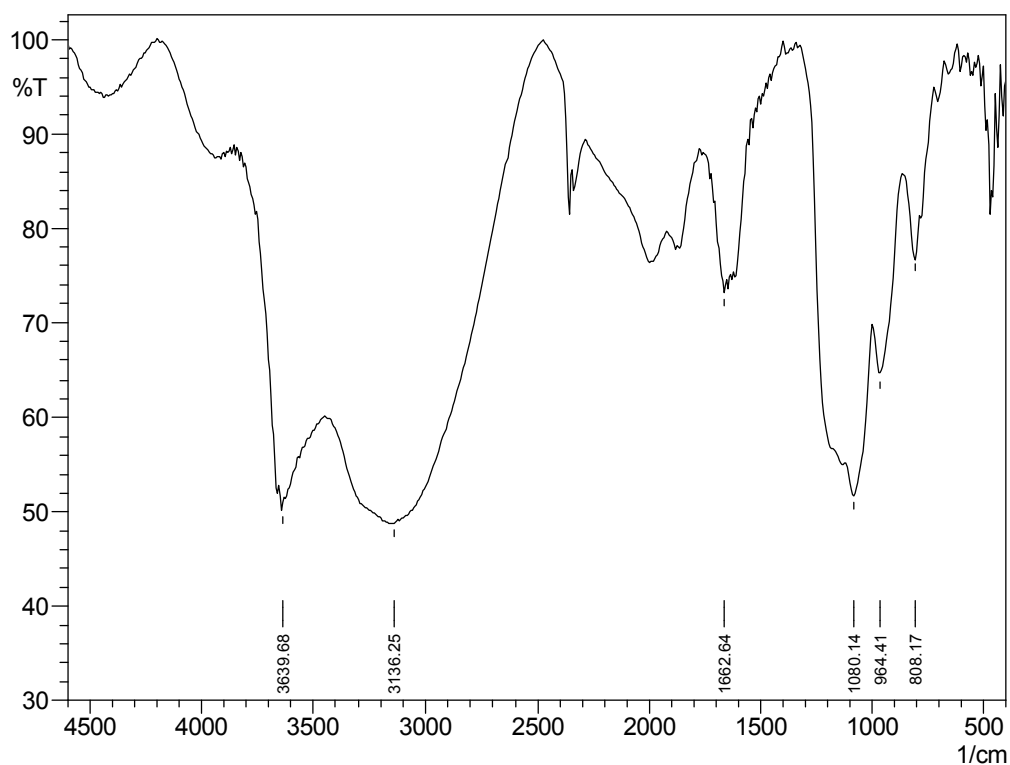


Figura 34. Espectro de infravermelho SiTi<sub>Tween20</sub>25 após o processo de calcinação.

Após a extração do surfactante podem ser observadas as frequências de deformação axial de O-H de silanol em aproximadamente  $3639\text{ cm}^{-1}$  e a frequência de deformação angular de O-H  $1662\text{ cm}^{-1}$ . Também podem ser observadas no espectro de infravermelho as frequências de deformação axial Si-O-Si em  $1080\text{ cm}^{-1}$  e a frequência de deformação axial de Ti-O-Si em  $964\text{ cm}^{-1}$ .



## 6.8 Testes catalíticos

Os materiais sintetizados neste trabalho foram aplicados para a degradação fotocatalítica do herbicida Diuron®, que é muito usado nas culturas de arroz do estado do Rio Grande do Sul. Os testes catalíticos foram realizados utilizando um béquer de dupla camisa com a finalidade de manter a temperatura da solução em aproximadamente 25°C. Todos os testes catalíticos foram realizados em duplicata. Também foram realizados testes com o catalisador comercial Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>) para que fosse possível comparar a sua fotoatividade com a dos materiais sintetizados.

A tabela 10 e a Figuras 35 demonstra o decréscimo da concentração do Diuron® em função do tempo de irradiação durante os testes catalíticos utilizando diferentes materiais.

Tabela 10. Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com CTAC.

Tempo de irradiação (min)	Concentração de Diuron® (mg/L)							
	Luz UV	P25	SiTi25	SiTi <sub>CTAC</sub> 25	SiTi50	SiTi <sub>CTAC</sub> 50	SiTi100	SiTi <sub>CTAC</sub> 100
0	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
10	2,86	2,16	0,98	0,54	1,26	1,09	1,09	1,13
20	1,92	0,41	0,11	0,03	0,14	0,13	0,13	0,11
30	1,53	0,21	0,02		0,05	0,01	0,01	0,01
40	-	0,16						0,01
45	0,96							

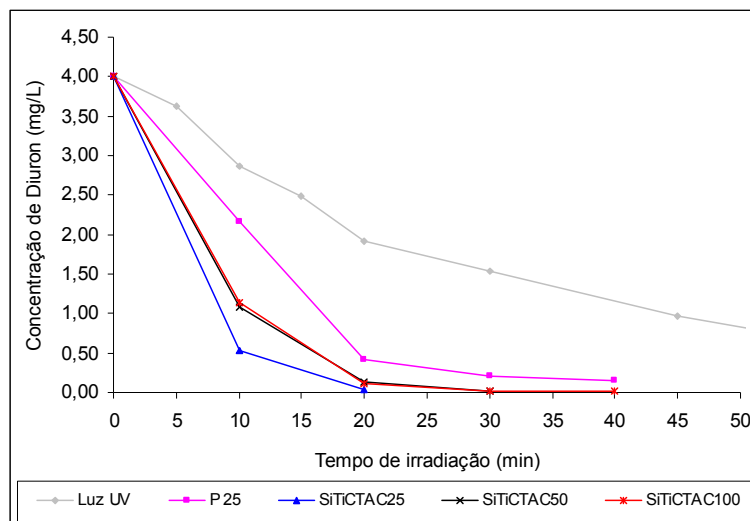


Figura 35. Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi<sub>CTAC</sub>25, SiTi<sub>CTAC</sub>50 e SiTi<sub>CTAC</sub>100.

A tabela 11 e a Figuras 36 são referentes aos materiais sintetizados com Tween 20 e apresentam o decréscimo da concentração do Diuron® em função do tempo de irradiação.

Tabela 11. Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com Tween 20.

Tempo de irradiação (min)	Concentração de Diuron® (mg/L)							
	Luz UV	P25	SiTi $\alpha$ 25	SiTi <sub>Tween20</sub> 25	SiTi $\beta$ 50	SiTi <sub>Tween20</sub> 50	SiTi $\gamma$ 100	SiTi <sub>Tween20</sub> 100
0	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
10	2,86	2,16	0,95	0,73	0,88	0,72	0,75	0,54
20	1,92	0,41	0,11	0,22	0,09	0,05	0,05	0,06
30	1,53	0,21		0,02				
40	-	0,16						
45	0,96							

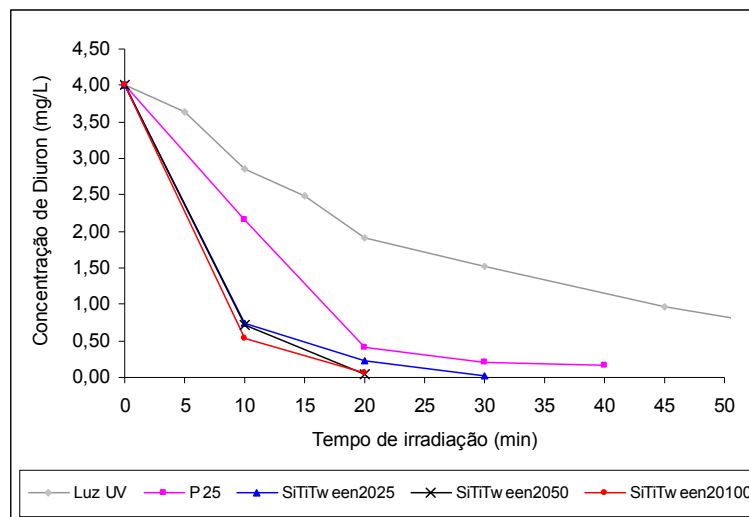


Figura 36. Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi<sub>Tween20</sub>25, SiTi<sub>Tween20</sub>50 e SiTi<sub>Tween20</sub>100.

A tabela 12 e a Figura 37 são referentes aos materiais sintetizados com Tween 80 e apresentam o decréscimo da concentração do Diuron® em função do tempo de irradiação.

Tabela 12. Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando Luz UV, Catalisador P25 e materiais sintetizados com Tween 80.

Tempo de irradiação (min)	Concentração de Diuron® (mg/L)							
	Luz UV	P25	SiTiα25	SiTi <sub>Tween80</sub> 25	SiTiβ50	SiTi <sub>Tween80</sub> 50	SiTiγ100	SiTi <sub>Tween80</sub> 100
0	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
10	2,86	2,16	0,95	0,53	0,88	0,17	0,75	0,37
20	1,92	0,41	0,11		0,09		0,05	
30	1,53	0,21						
40	-	0,16						
45	0,96							

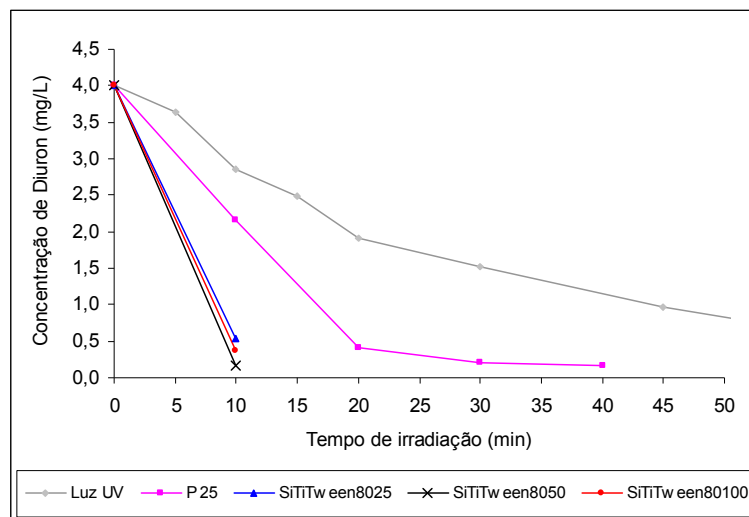


Figura 37. Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com Luz UV, P 25, SiTi<sub>Tween80</sub>25, SiTi<sub>Tween80</sub>50 e SiTi<sub>Tween80</sub>100.

A tabela 13 e a Figura 38 são referentes aos materiais dopados sintetizados com CTAC, Tween20 e Tween 80 e apresentam o decréscimo da concentração do Diuron® em função do tempo de irradiação.

Tabela 13. Efeito do tempo de irradiação sob a concentração de Diuron® utilizando materiais dopados.

Tempo de irradiação (min)	Concentração de Diuron® (mg/L)				
	P 25	SiTi <sub>CTAC</sub> Ru	SiTi <sub>Tween20</sub> Ru	SiTi <sub>Tween80</sub> Ru	SiTi <sub>Tween80</sub> Ru50
0	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
5	-	0,32	1,08	0,84	0,61
10	1,08	0,01	0,09	0,04	
20	0,22				
30	0,06				
40	0,03				

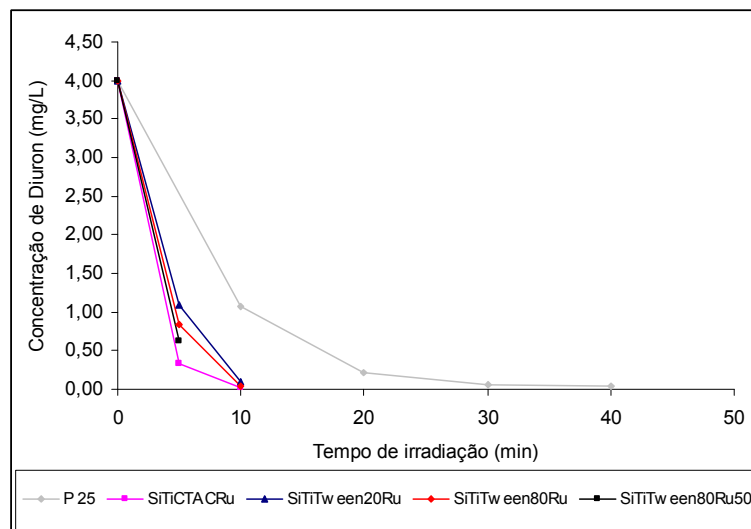


Figura 38. Decréscimo da concentração de Diuron® durante teste catalítico com P25, SiTi<sub>CTAC</sub>Ru, SiTi<sub>Tween20</sub>Ru, SiTi<sub>Tween80</sub>Ru e SiTi<sub>Tween80</sub>Ru50.

### 6.8.1 Tempo de meia-Vida

Com os resultados dos testes catalíticos foi possível estimar o tempo de meia vida do herbicida no meio, o que está relacionado com a fotoatividade do material. Como a reação de degradação apresenta cinética de primeira ordem, os dados obtidos foram plotados através do  $\ln[C_t]/[C_0]$  em função do tempo de irradiação em minutos. Para o cálculo de degradação do herbicida foi utilizada equação 25.

$$-\ln [C_t]/[C_0] = k \times t \quad (25)$$

Na equação 25,  $C_t$  representa a concentração no tempo da irradiação;  $C_0$  a concentração inicial;  $k$  é uma constante de degradação obtida pela inclinação da reta. Quando a concentração é reduzida para 50% da inicial, o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) pode ser calculado pela equação 21<sup>58, 59</sup>.

$$t_{1/2} = 0,693 / k \quad (26)$$

A tabela 14 apresenta os resultados de tempo de meia vida de degradação do Diuron® quando utilizando os materiais sintetizados com CTAC, Tween 20, Tween 80 e com os materiais dopados com  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 14. Cinética de fotodegradação do Diuron® em água.

Entrada	Amostra	Tempo de meia vida (min)
1	LUZ UV	16,5
2	P25	7,9
3	SiTi25	5,7
4	SiTi <sub>CTAC</sub> 25	4,0
5	SiTi50	6,1
6	SiTi <sub>CTAC</sub> 50	5,6
7	SiTi100	5,6
8	SiTi <sub>CTAC</sub> 100	7,3
9	SiTi <sub>Soxhlet</sub>	4,0
10	SiTi $\alpha$ 25	4,7
11	SiTi <sub>Tween20</sub> 25	6,4
12	SiTi <sub>Tween80</sub> 25	3,9
13	SiTi $\beta$ 50	4,5
14	SiTi <sub>Tween20</sub> 50	4,2
15	SiTi <sub>Tween80</sub> 50	2,6
16	SiTi $\gamma$ 100	4,2
17	SiTi <sub>Tween20</sub> 100	4,2
18	SiTi <sub>Tween80</sub> 100	3,2
19	SiTi <sub>CTAC</sub> Ru	1,96
20	SiTi <sub>Tween20</sub> Ru	1,81
21	SiTi <sub>Tween80</sub> Ru	1,75
22	SiTi <sub>Tween80</sub> Ru50	1,85

Inicialmente salienta-se que a irradiação somente com luz UV (Tabela 14, entrada 1) não é capaz de degradar o Diuron® durante o período do experimento.

Os materiais sintetizados apresentaram-se mais eficientes na degradação fotocatalítica do Diuron® quando comparados com Degussa P 25. Comparando-se os materiais SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25 (entradas 3 e 4) percebe-se uma redução no tempo de meia vida do Diuron® de 5,7 para 4,0 minutos. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados na análise de área superficial BET, em que os materiais SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25 apresentaram áreas BET de 509,59 e 666,21 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

Esse mesmo comportamento também foi encontrado para os materiais SiTi50 e SiTi<sub>CTAC</sub>50 (entradas 5 e 6) em que a cinética de degradação do Diuron® apresentou tempo de meia vida de 6,1 e 5,6 minutos respectivamente, consistentes com os resultados de área superficial para estes dois materiais: 622,71 e 761,05 m<sup>2</sup>/g. Quando se analisa os resultados para os materiais sintetizados a 100°C (entradas 7 e 8) percebe-se que o tempo de meia vida aumentou quando se utilizou CTAC. Apesar do material sintetizado SiTi<sub>CTAC</sub>100 apresentar uma maior área superficial salienta-se que este material apresentou um baixo percentual de titânio por análises de EDX, e a diminuição na atividade fotocatalítica poderia estar relacionada com um número menor de sítios TiO<sub>2</sub> ativos para a fotodegradação. Para comparação consideram-se os testes catalíticos utilizando os materiais SiTi<sub>CTAC</sub>25 e SiTi<sub>CTAC</sub>100 cujos tempos de meia vida são respectivamente 4,0 e 7,3 minutos, em que os percentuais de TiO<sub>2</sub> são respectivamente 52,71 e 13,15%. Considerando um maior percentual de TiO<sub>2</sub> na amostra SiTi<sub>CTAC</sub>25 é aceitável que este catalisador seja mais eficiente na degradação do Diuron® do que o SiTi<sub>CTAC</sub>100.

Quando analisados os materiais sintetizados com Tween 20 percebe-se que a utilização do surfactante não proporcionou nenhuma melhora nos testes catalíticos. Entretanto, quando utilizado Tween 80 na síntese dos materiais percebe-se que houve um aumento na atividade fotocatalítica. O melhor resultado encontrado foi para o catalisador SiTi<sub>Tween80</sub>50 em que tempo de meia vida encontrado na degradação do Diuron® foi de 2,6 minutos. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Choi<sup>38</sup> em que os materiais sintetizados com Tween 80 apresentaram maior homogeneidade, melhor absorção da luz UV e melhor desempenho na atividade fotocatalítica na decomposição do corante azul de metileno.

Quando comparados com P 25 os materiais sintetizados com Tween 80 reduziram o tempo de degradação em aproximadamente 30 min, sendo observados tempos de meia vida três vezes menores (entrada 15).

A introdução dos complexos de rutênio nos materiais proporcionou um aumento na atividade fotocatalítica. Pode ser observado na tabela 14 (entrada 21) que o material sintetizado com complexo de rutênio apresentou o menor tempo de degradação do Diuron®. Comparando-se a eficiência de degradação dos materiais SiTi<sub>CTAC</sub>25 (entrada 4) e SiTi<sub>CTAC</sub>Ru (entrada 19) pode-se observar um aumento na atividade fotocatalítica de degradação em 50%. Entre os materiais dopados

sintetizados com Tween 20 e Tween 80 a 25°C percebe-se uma redução no tempo de meia vida de 1,81 para 1,75 min.

Foram realizados testes catalíticos utilizando energia solar como fonte de luz ultravioleta. Nesses experimentos foram testados dois catalisadores SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25. Os resultados referentes aos ensaios de degradação utilizando luz solar e SiTi25 são apresentados na tabela 15 e tabela 16.

Tabela 15. Testes de degradação utilizando luz solar e SiTi25.

Tempo de irradiação (horas)	Área	Concentração de Diuron® (mg/L)	ln [ ]	t <sub>1/2</sub> (horas)
0	680299	4,00	1,39	
6	677559	3,98	1,38	
16	604192	3,55	1,27	
22	575150	3,38	1,22	
29	585966	3,45	1,24	
37	506660	2,98	1,09	
46	471301	2,77	1,02	
54	386607	2,27	0,82	
59	364374	2,14	0,76	
62	360756	2,12	0,75	<b>63,6</b>

Tabela 16. Testes de degradação utilizando luz solar e SiTi<sub>CTAC</sub>25.

Tempo de irradiação (horas)	Área	Concentração de Diuron (mg/L)	ln (C)	t <sub>1/2</sub> (horas)
0	632834	4,00	1,39	
6	526957	3,33	1,20	
16	341016	2,16	0,77	
22	198815	1,26	0,23	
29	109489	0,69	-0,37	
37	48113	0,3	-1,20	
46	21752	0,14	-1,97	
54	10745	0,07	-2,66	
59	10388	0,07	-2,66	
62	7813	0,05	-3,00	<b>9,11</b>

A Figura 39 representa o decréscimo da concentração do Diuron® em função do tempo de irradiação utilizando luz solar e os catalisadores SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25.



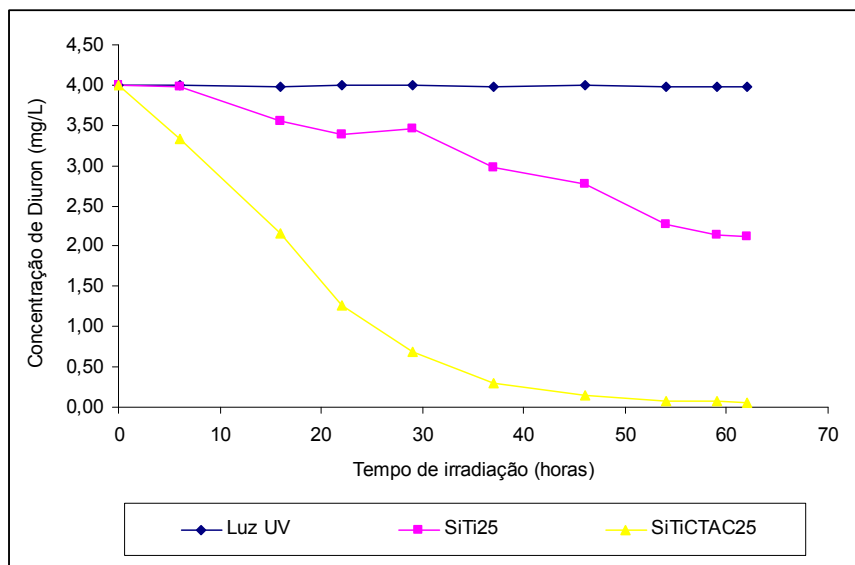


Figura 39. Decréscimo da concentração de Diuron® utilizando Luz solar como fonte de irradiação, SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25.

As constantes de degradação, K, foram obtidas a partir da inclinação da curva  $\ln(C)$  versus tempo para cada um dos catalisadores, apresentadas na Figura 40.

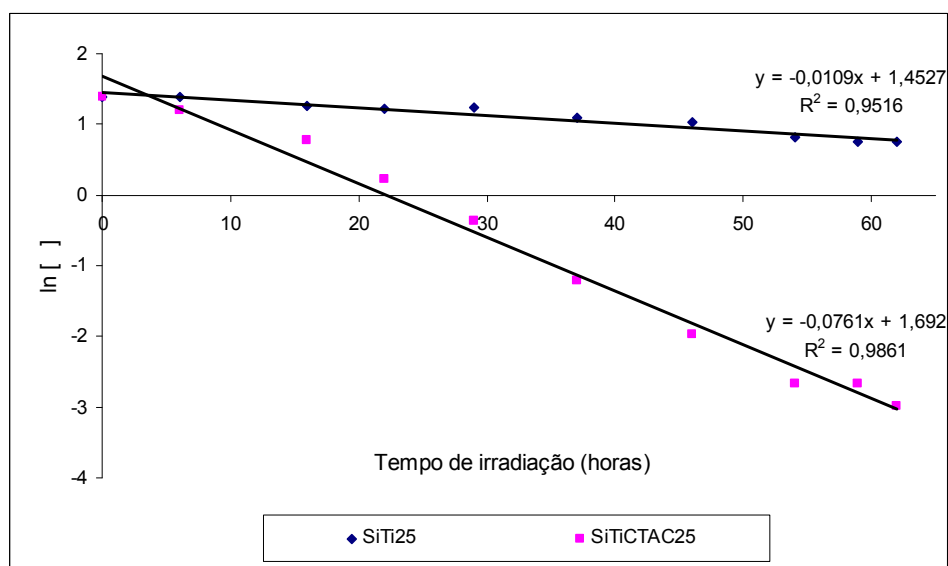


Figura 40. Curva  $\ln(C)$  versus tempo (horas) para SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25.

Considerando a utilização de um béquer para os testes catalíticos é aceitável que ocorra perdas durante o processo de absorção da radiação ultravioleta em função de fenômenos como a reflexão que ocorre nas paredes do béquer.

Entretanto, os resultados mostraram o potencial dos catalisadores na degradação fotocatalítica do pesticida. Como pôde ser observado nos testes catalíticos, somente a luz solar não é capaz de degradar o pesticida. Foi verificado que ambos os materiais apresentaram fotoatividade, entretanto o material preparado com adição de direcionador (SiTi<sub>CTAC</sub>25) foi mais eficiente, degradando completamente o pesticida durante o tempo do experimento. Comparando-se os materiais SiTi25 e SiTi<sub>CTAC</sub>25 percebe-se uma redução no tempo de meia vida do Diuron® de 63,6 para 9,11 horas.

## 7. CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos na introdução deste trabalho envolvendo a síntese e caracterização de materiais  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  conclui-se que:

» Foram obtidos materiais microporosos com poros em forma de fenda e poros de tamanhos não uniformes para os materiais sintetizados com CTAC. A remoção do surfactante *via* extração com solvente produziu um material com poros com um formato mais regular. Para os materiais sintetizados utilizando surfactantes não aniônicos foram obtidos materiais mesoporosos com poros de tamanhos não uniformes.

» O surfactante modela o crescimento das partículas produzindo um material com área superficial maior do que os sintetizados sem surfactante. Esse resultado refletiu nos testes catalíticos em que na grande maioria dos casos os materiais com as maiores áreas superficiais apresentaram a maior eficiência fotocatalítica. A remoção dos surfactantes *via* calcinação e extração não proporcionou mudanças significativas nas áreas superficiais e volumes de poros. O aumento na atividade fotocatalítica sugere que há um número maior de sítios  $\text{TiO}_2$  ativos para a fotodegradação. Esses resultados foram comprovados pela análise de emissão de raios-X por energia dispersiva.

» Comparando-se os materiais obtidos com o surfactante aniônico, CTAC, se observa que este produz materiais com áreas superficiais mais elevadas do que aqueles sintetizados com os surfactantes não aniônicos Tween 20 e Tween 80.

» As áreas superficiais dos materiais foram superiores a  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , atingindo valores de  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ , sendo até 15 vezes maiores quando comparados com do catalisador Degussa P 25.

» A adição do complexo não alterou as propriedades texturais do sólido com CTAC. Entretanto, para os materiais dopados sintetizados com Tween 20 e Tween 80 apresentaram áreas BET e volumes de poro baixos o que sugere que a remoção dos surfactantes por extração não foi eficiente.

» Os materiais mostraram-se morfologicamente heterogêneos, sem a existência de um padrão característico ou representativo. Os resultados obtidos com MEV não mostraram diferenças significativas entre os diferentes materiais, exceto para o

material SiTi<sub>Tween20</sub>100 que apesar de apresentar uma morfologia irregular apresentou poros.

» As análises de DRX não indicaram cristalinidade nos materiais, resultados esses que podem ser explicados considerando que de maneira geral, materiais obtidos pelo método *sol-gel*, são amorfos.

» A incorporação de TiO<sub>2</sub> a materiais a base de sílica proporcionou um aumento da área superficial, e, dessa forma, um aumento nos percentuais de degradação do pesticida. Os materiais sintetizados apresentaram diferentes percentuais de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>. Percebe-se um percentual maior de titânio no material SiTi<sub>soxhlet</sub>. Entretanto, esse resultado não influenciou os resultados obtidos durante os testes catalíticos. Com relação aos materiais sintetizados com Tween 20 e Tween 80 não ocorreram variações significativas nos percentuais de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>.

» Com relação à estrutura dos materiais analisados por SAXS, o material SiTi<sub>Tween20</sub>50 apresenta partícula com estrutura densa constituindo um fractal de superfície e o material SiTi<sub>CTAC</sub>25 uma estrutura tipo caule-folha constituindo um fractal de massa.

» Os resultados de DRS indicaram que os materiais apresentam o mesmo comportamento que o da Degussa P 25, sugerindo assim que a organização dos átomos de titânio nestes materiais seja semelhante aos da titânia (P 25).

» Os materiais sintetizados nesse trabalho apresentaram grande desempenho na degradação do Diuron®, sendo mais eficientes que o Degussa P 25.

» Quando comparados com P 25 os materiais sintetizados degradaram o pesticida com tempos de meia vida três vezes menores. Os materiais com complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O apresentaram maior atividade fotocatalítica. Destes materiais o SiTi<sub>Tween80</sub>Ru50 degradou o Diuron® quase completamente em cinco minutos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 175-188.
- <sup>2</sup> ALFANO, ORLANDO M. et al. Programa iberoamericano De ciencia y tecnología Para el desarrollo Cytod. Eliminación de Contaminantes por fotocatalisis Heterogénea. La Plata, Argentina (2001).
- <sup>3</sup> CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid-State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- <sup>4</sup> BELESSI, V., LAMBROPOULOU, D., KONSTANTINOU, I., KATSOULIDIS, A., POMONIS, P., PETRIDIS, D., ALBANIS, T. A.; Structure and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. *Appl. Catal. B. Environ.* 73 (2007) 292-299.
- <sup>5</sup> ZHANG, X.; YANG, H.; ZHANG, F.; CHAN, K.; Preparation and characterization of Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mesoporous materials and visible-light photocatalytic performance. *Mater. Lett.* 61 (2007) 2231-2234.
- <sup>6</sup> LUO, L.; COOPER, A. T.; FAN, M. Preparation and application of nanoglued binary titania-silica aerogel. *J. Hazard. Mater.* 161 (2008) 175-182.
- <sup>7</sup> HERRMANN, J. M.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y. ; LASSALETTA, G.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; FERNÁNDEZ, A. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on quartz. *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 219-228.
- <sup>8</sup> PETKOWICZ, D. I.; BRAMBILLA, R.; RADTKE, C.; SILVA, C. D. S.; ROCHA, Z. N. da; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, J. H. Z. dos; Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite. *Appl. Catal. A: General* 357 (2009) 125-134.
- <sup>9</sup> GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56 (2004) 1021-1032.
- <sup>10</sup> HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, 18 (2) (1995) 171-180.
- <sup>11</sup> BRINKER, C. J. SCHERER, G. W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel processing. *Academic Press, San Diego* (1990).
- <sup>12</sup> HENCH, L. L.; WEST, J. K.; The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*; 90 (1990) 33-72.
- <sup>13</sup> MAMEDE J. N.; PRADO, L. A. de A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. *Química Nova*, 28 (2) (2005) 281-288.

- 
- <sup>14</sup> KLEIN, L. C.; Sol-Gel Processing of Silicates. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 227-248.
- <sup>15</sup> G. CERVEAU, R. J. P. CORRIU, E. FRAMERY. Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Materials: Kinetic Control of the Texture. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3373-3388.
- <sup>16</sup> SCHUBERT, U.; HUSING, N.; LORENZ, A.; Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chem. Mater.* 7 (1995) 2010-2027.
- <sup>17</sup> BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The Sol Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education.* 71 (7) (1994) 599-602.
- <sup>18</sup> FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23 (4) (2000) 505-511.
- <sup>19</sup> NING, Z.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J.; Chlorophenol sorption to anaerobic granules under dynamic conditions. *Wat. Res.* 33 (1998) 180-188.
- <sup>20</sup> LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- <sup>21</sup> LAAT, J. DE; GALLARD, H.; ANGELIC, S.; LEGUBE, B.; Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(II) or Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 39 (15) (1999) 2693-2706.
- <sup>22</sup> RAO, Y. F.; CHU, W.; A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O<sub>3</sub> processes. *Chemosphere* 74 (2009) 1444-1449.
- <sup>23</sup> MACOUNOVÁ, K.; KRÝSOVÁ, H.; LUDVIK, J.; JIRKOVSKÝ, J.; Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* 156 (2003) 273-282.
- <sup>24</sup> ESSAM, T.; AMIN, M. A.; TAYEB, O. E.; MATTIASSON, B.; BENOIT GUIEYSSE, B. Sequential photochemical–biological degradation of chlorophenols. *Chemosphere* 66 (2007) 2201-2209.
- <sup>25</sup> DIEBOLD, U.; The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- <sup>26</sup> HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- <sup>27</sup> HERRMANN, J., M.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 53 (1999) 115-129.

- 
- <sup>28</sup> MAI, F. D.; LU, C. S.; WU, C. W.; HUANG, C. H.; CHEN, J. Y. CHEN, C.C. Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO<sub>2</sub>. *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 423-436.
- <sup>29</sup> LUKÁČ, J.; KLEMENTOVÁ, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMARY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J. Influence of Zr as TiO<sub>2</sub> doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Appl. Catal. B: Environ* 74 (2007) 83-91.
- <sup>30</sup> AHMED, M. S.; ATTIA, Y. A.; Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water. *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 402-407.
- <sup>31</sup> GALINDO, F.; GÓMEZ, R.; AGUILAR, M. Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sol-gel catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 119-125.
- <sup>32</sup> KONSTANTINOOU, I. K.; SAKELLARIDES, T. M.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Env. Sci Tech.* 35 (2001) 398-405
- <sup>33</sup> PARRA, S.; SARRIA, V. MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C.; Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 153-168.
- <sup>34</sup> CARRIER, M.; PEROL, N.; HERRMANN, J. M.; BORDES, C.; HORIKOSHI, S.; PAISSE, J. O.; BAUDOT, R.; GUILLARD, C. Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions. *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 11-20.
- <sup>35</sup> PARRA, S.; OLIVERO, J.; PULGARIN, C.; Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 75-85.
- <sup>36</sup> CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D.; Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A: Chem* 244 (2006) 73-82.
- <sup>37</sup> ØYE, G.; GLOMM, W. R.; VRÅLSTAD, T.; VOLDEN, S.; MAGNUSSON, H.; STÖCKER, M.; SJÖBLÖM, J.; Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics. *Adv. Colloid Interface Sci.* 123-126 (2006) 17-32.
- <sup>38</sup> CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants. *Thin Solid Films* 510 (2006) 107-114.

- 
- <sup>39</sup> PALMISANO, L.; AUGUGLIARO, V.; SCLAFANI, A.; SCHIAVELLO, M. Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6710-6713.
- <sup>40</sup> GRACIEN, E. B.; SHEN, J.; SUN, X.; LIU, D.; LI, M.; YAO, S.; SUN, J. Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method. *Thin Solid Films* 515 (2007) 5287-5297.
- <sup>41</sup> CHENG, P.; ZHENG, M.; JIN, Y.; HUANG, Q.; GU, M. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method. *Mater. Lett.* 57 (2003) 2989-2994.
- <sup>42</sup> LUO, L.; COOPER, A. T.; FAN, M. Preparation and application of nanoglued binary titania-silica aerogel. *J. Hazard. Mater.* 161 (2008) 175-182.
- <sup>43</sup> HERRMANN, J. M.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y.; LASSALETTA, G.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; FERNÁNDEZ, A. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on quartz. *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 219-228.
- <sup>44</sup> SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603-619.
- <sup>45</sup> HABER, J.; MANUAL ON CATALYST CHARACTERIZATION. *Pure & Appl. Chem.* 63 (9) (1991) 1227-1246.
- <sup>46</sup> GAO, X.; WACHS, I. E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today.* 51 (1999) 233-254.
- <sup>47</sup> ALVES, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-Vis-DRS. Laboratório de Química do Estado Sólido. Instituto de Química. Unicamp. 1-22.
- <sup>48</sup> SALGADO, J.C.R.; GONZALEZ, E.R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. *Ecl. Quim.* São Paulo 28 (2) (2003) 77-85.
- <sup>49</sup> BRADDOCK, J. N., MEYER, T. J. Kinetics of the oxidation of hexaaquoiron(2+) by polypyridine complexes of ruthenium(III). Negative enthalpies of activation. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3158-3162.
- <sup>50</sup> LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B.; Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today.* 41 (1998) 207-219.
- <sup>51</sup> BYRNE, H. E.; KOSTEDT IV, W. L.; STOKKE, J. M.; MAZYCK, D. W. Characterization of HF-catalyzed silica gels doped with Degussa P25 titanium dioxide. *J. Non-Cryst. Solids.* 355 (2009) 525-530.



- 
- <sup>52</sup> LIU, G. Q.; JIN, Z. G.; LIU, X. X.; WANG, T.; LIU, Z. F. Anatase TiO<sub>2</sub> porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 41 (2007) 49-55.
- <sup>53</sup> OHNO, T., AKIYOSHI, M., UMEBAYASHI, T., ASAI, K., MITSUI, T., MATSUMURA, M.; Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A: General* 265 (2004) 115-121.
- <sup>54</sup> ARAMENDIA, M. A.; COLMENARES, J. C.; LÓPEZ-FERNANDEZ, S.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J.; Screening of different zeolite-based catalysts for gas-phase selective photooxidation of propan-2-ol. *Catal. Today* 129 (2007) 102-109.
- <sup>55</sup> ADÁN, C.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; BAHAMONDE, A.; Photocatalytic degradation of ethidium bromide over titania in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ* 76 (2007) 395-402.
- <sup>56</sup> SABATAITYTE, J.; OJA, I.; LENZMANN, F.; VOLOBUJEVA, O.; KRUNKS, M.; Characterization of nanoporous TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method. *C. R. Chimie* 9 (2006) 708-712.
- <sup>57</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. KIENLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7° ed. Rio de Janeiro (2006) 71-122.
- <sup>58</sup> ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F.F.; MARTINS, M. L.; ADAIME, M. D.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O. Study of the Degradation of the Herbicide Clomazone in Distilled and in Irrigated Rice Field Waters using HPLC-DAD and GC-MS *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 19, (15) (2008) 987-995.
- <sup>59</sup> PEÑUELA, G. A.; BARCELÓ, D. Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques *J. Chromatogr. A.* 823 (1998) 81-90.

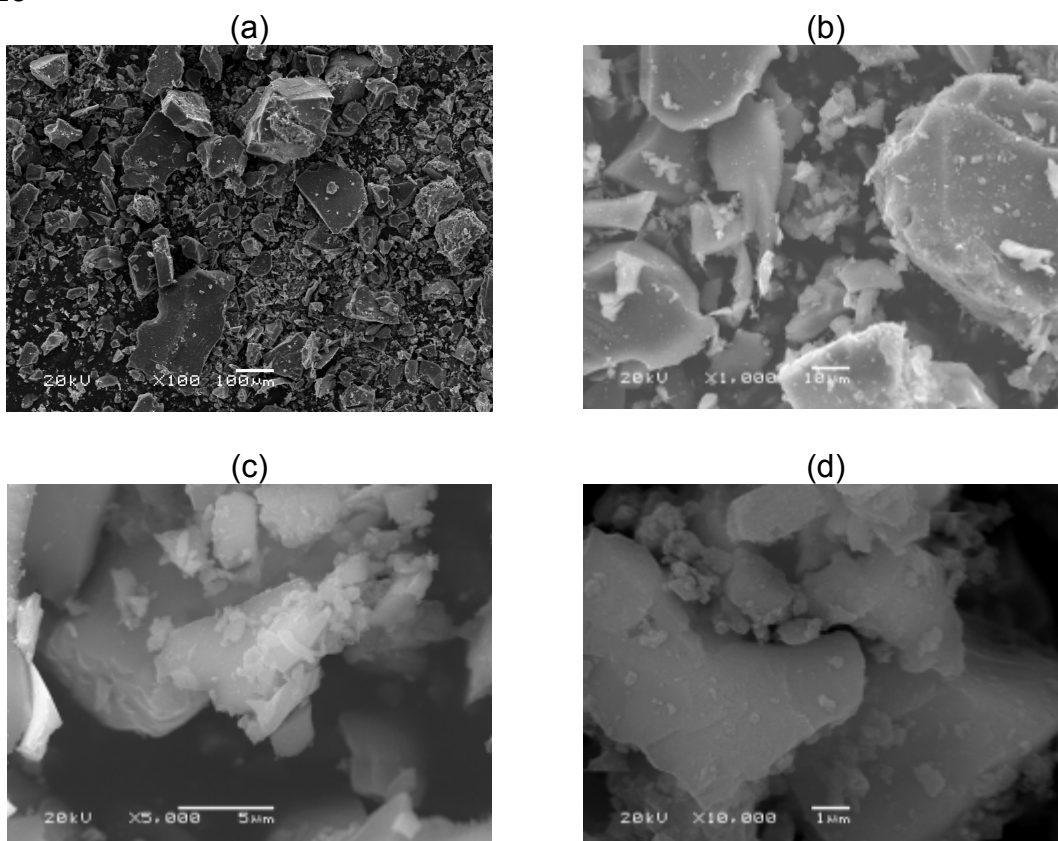
---

## 9. ANEXOS

### ANEXO A-Microscopia Eletrônica de Varredura dos Catalisadores.

Ampliação a) 100x b)1000x c) 5000x d)10000x, 20kV.

SiTi25



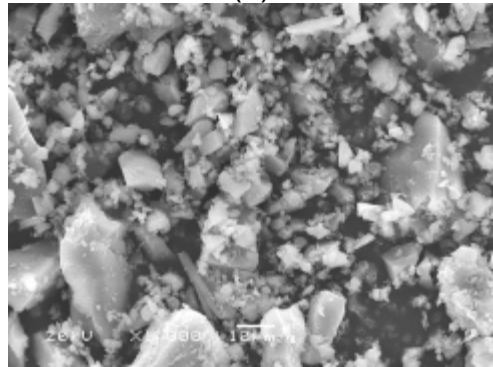
---

**SiTi<sub>CTAC</sub>25**

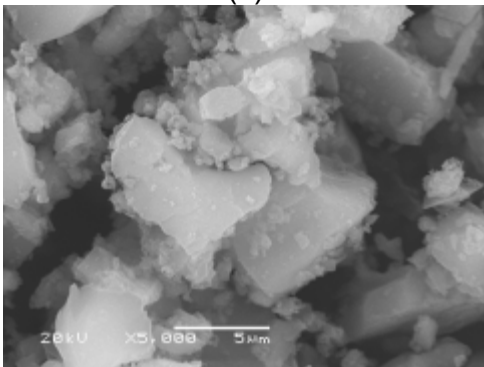
(a)



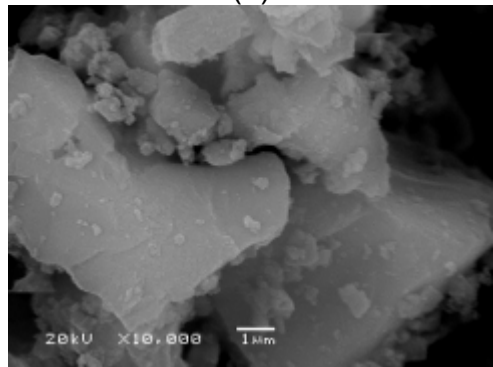
(b)



(c)

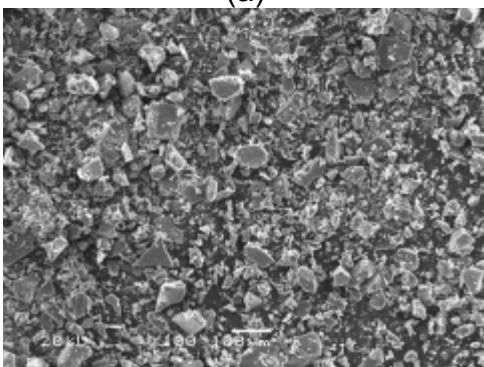


(d)

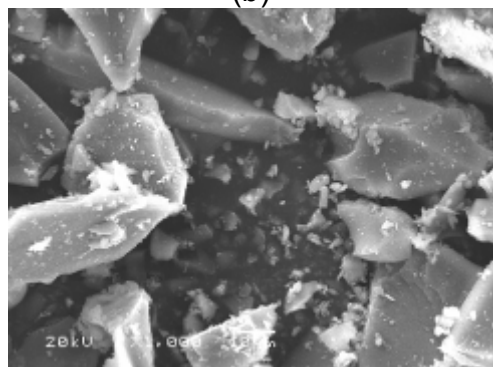


**SiTi50**

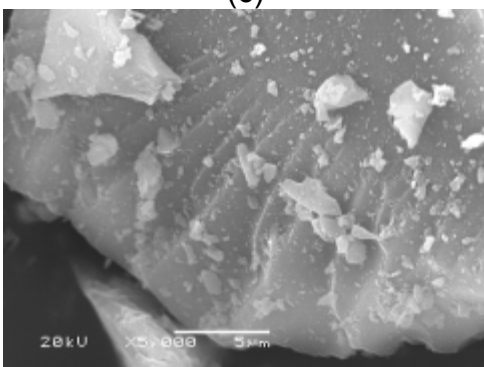
(a)



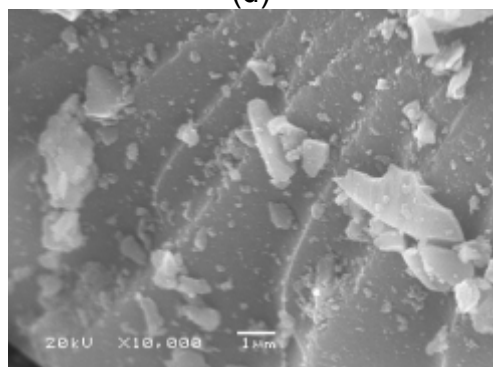
(b)



(c)



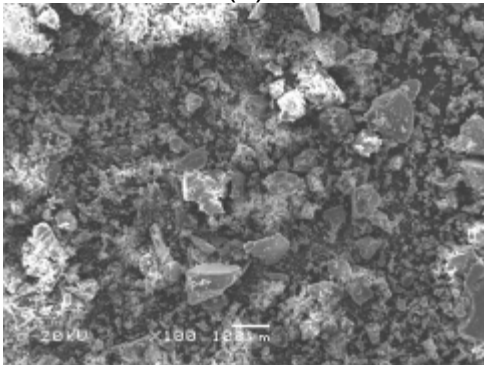
(d)



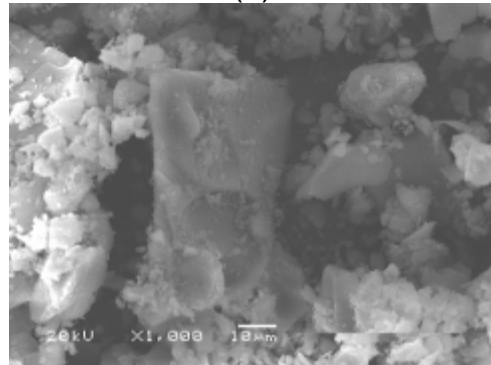
---

**SiTiCTAC50**

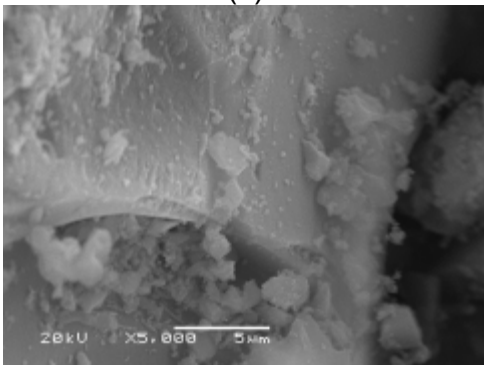
(a)



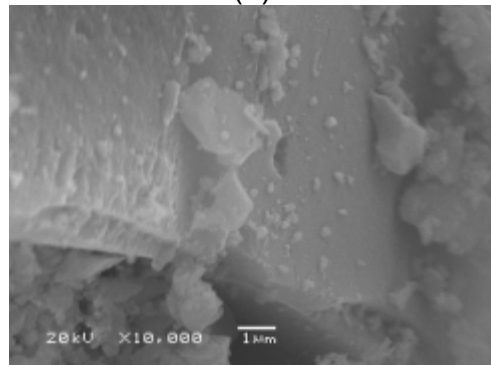
(b)



(c)

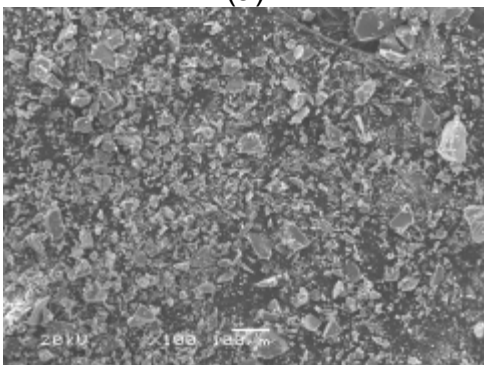


(d)

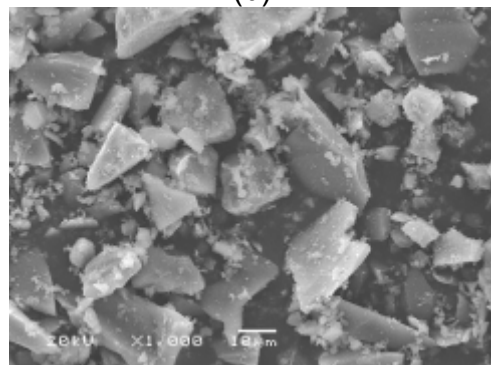


**SiTi100**

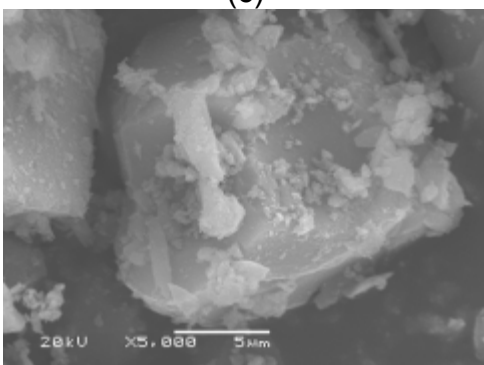
(a)



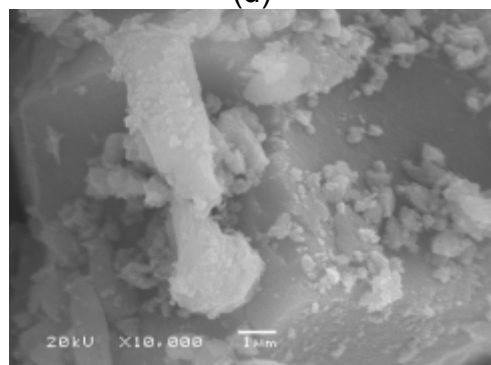
(b)



(c)



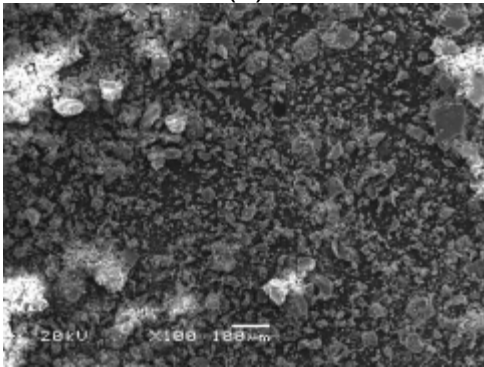
(d)



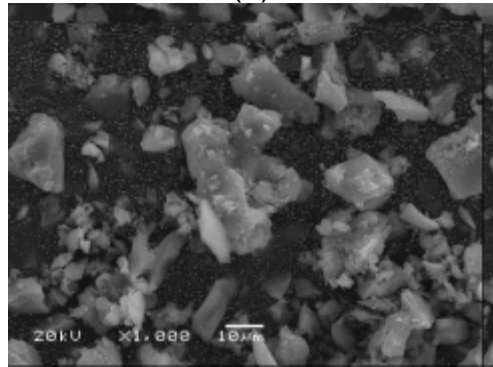
---

**SiTi<sub>CTAC</sub>100**

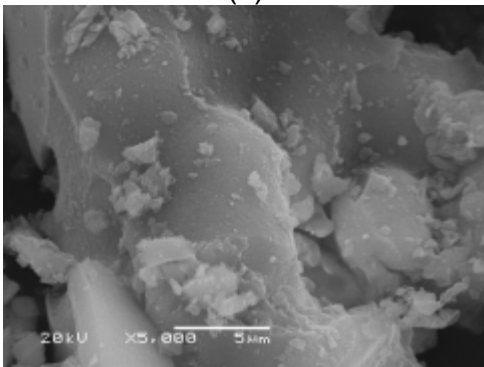
(a)



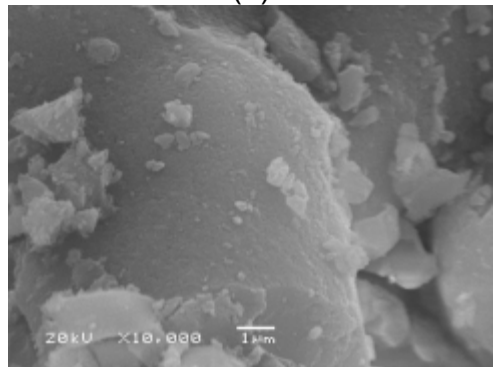
(b)



(c)

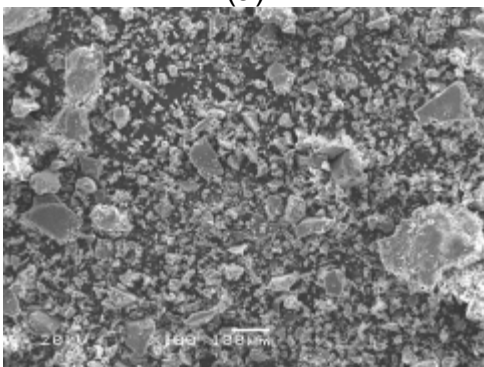


(d)

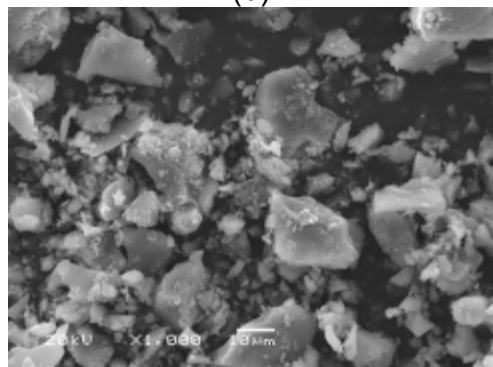


**SiTi<sub>Soxhlet</sub>**

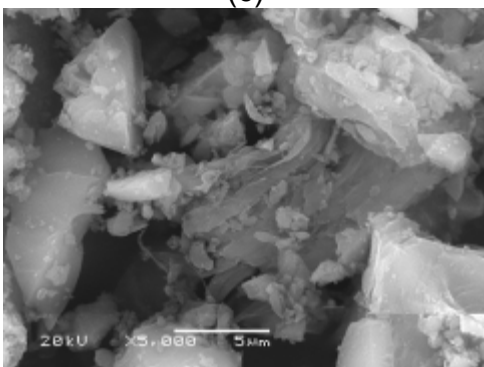
(a)



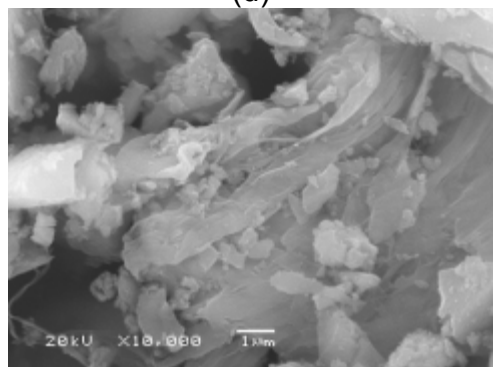
(b)



(c)



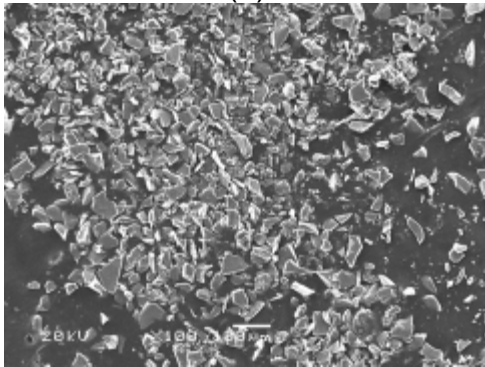
(d)



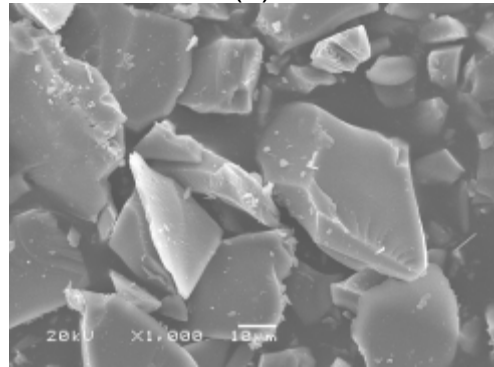
---

**SiTi<sub>a</sub>25**

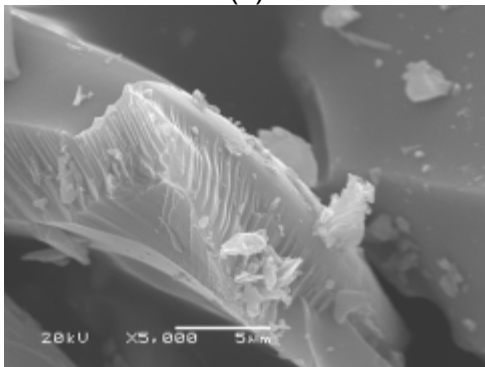
(a)



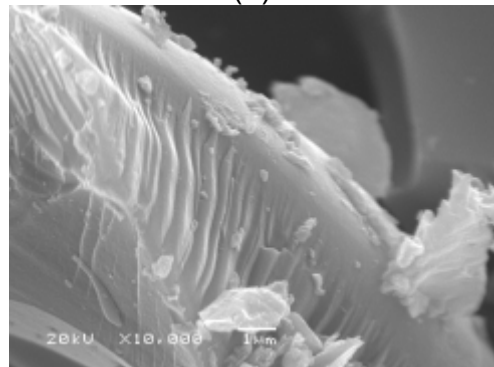
(b)



(c)

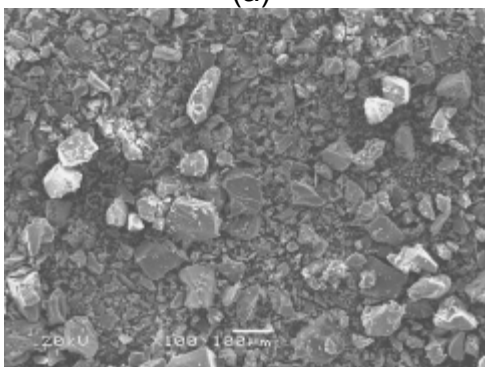


(d)

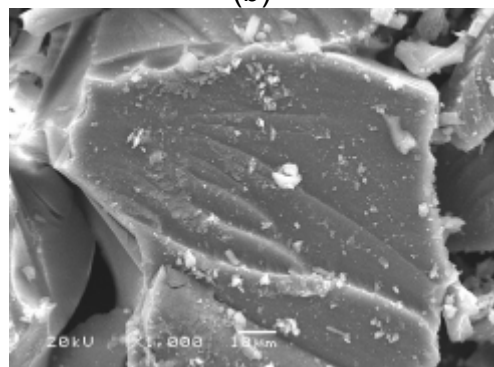


**SiTi<sub>Tween 20</sub>25**

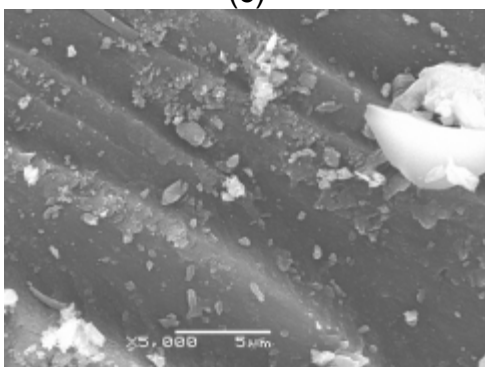
(a)



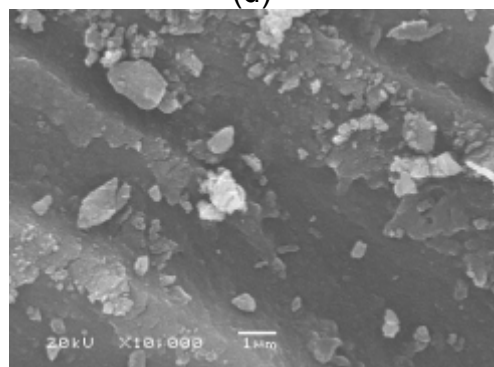
(b)



(c)



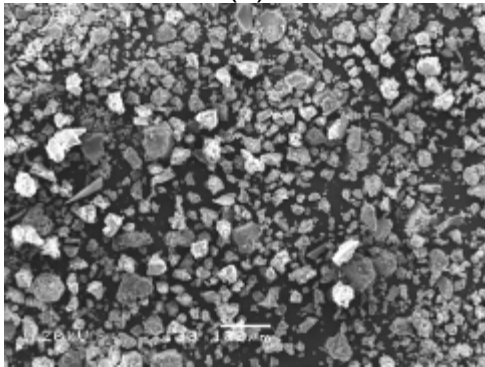
(d)



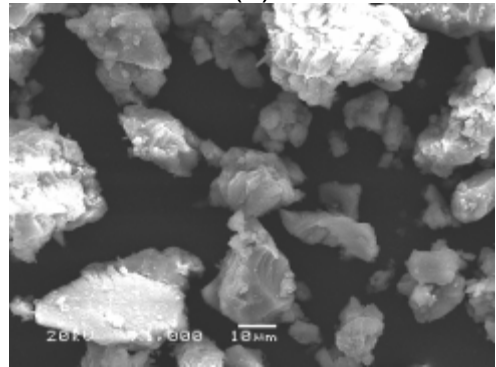
---

**SiTi<sub>Tween 8025</sub>**

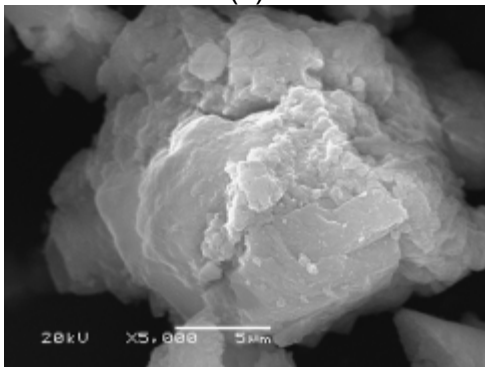
(a)



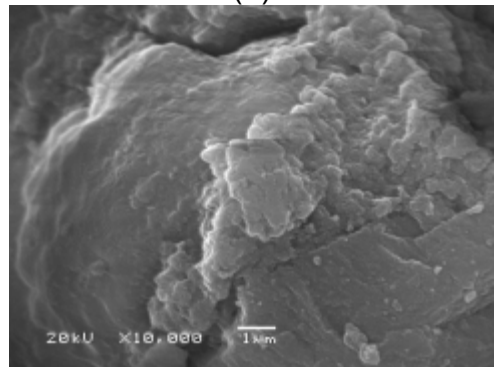
(b)



(c)

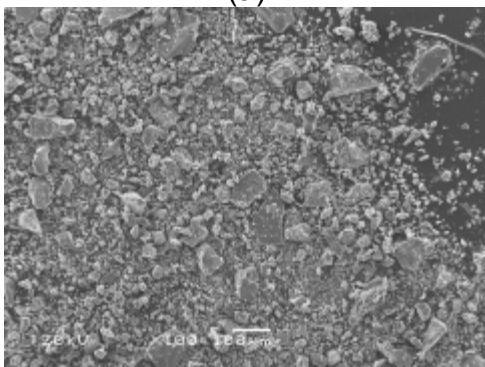


(d)

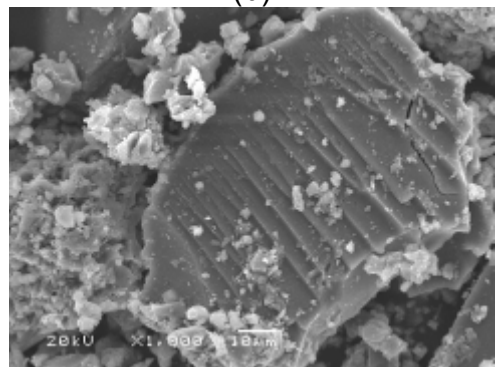


**SiTi<sub>β50</sub>**

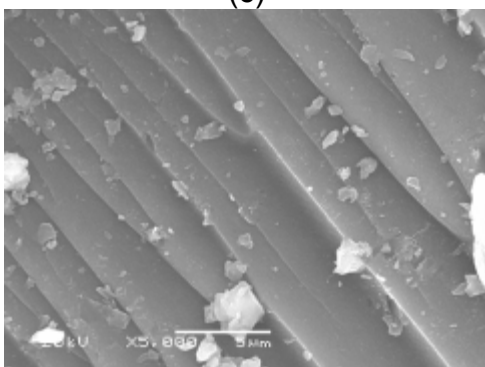
(a)



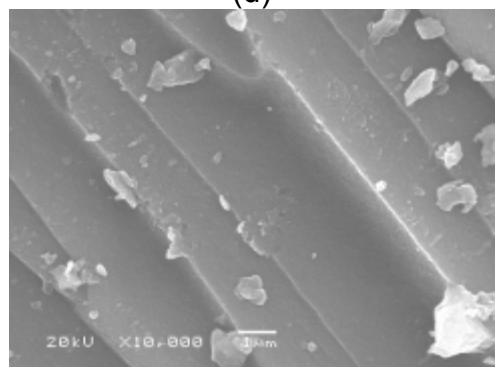
(b)



(c)



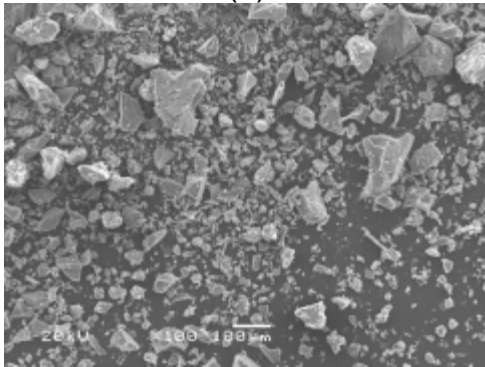
(d)



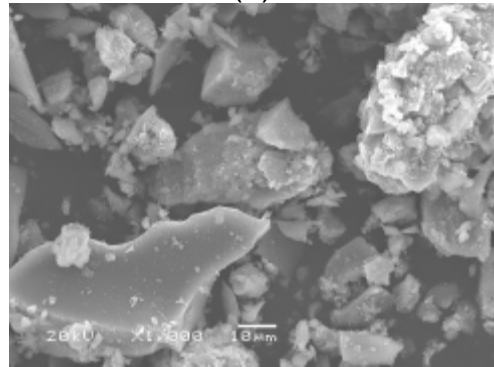
---

**SiTi<sub>Tween20</sub>50**

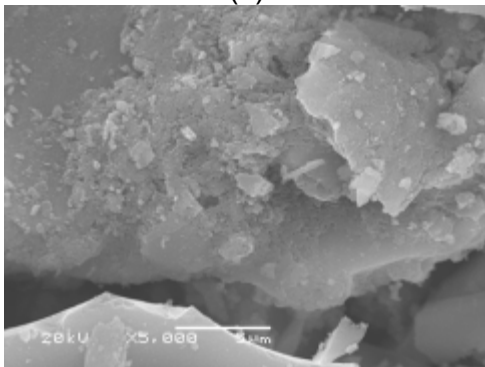
(a)



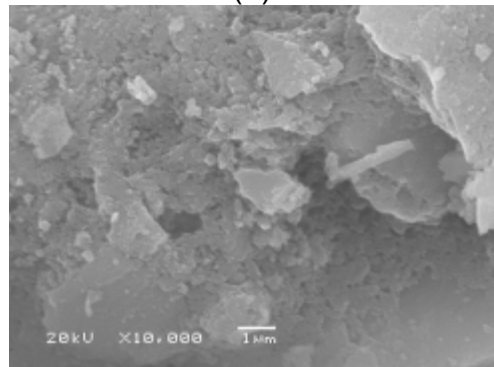
(b)



(c)

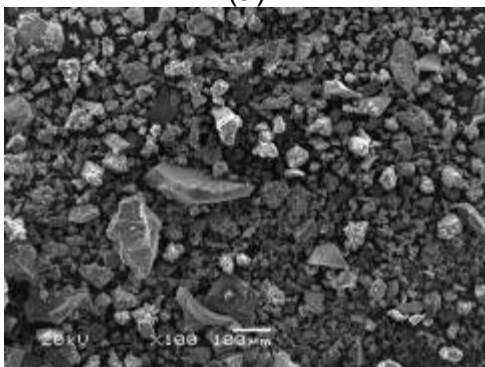


(d)

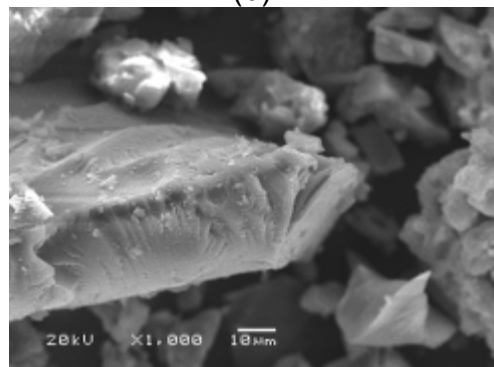


**SiTi<sub>Tween80</sub>50**

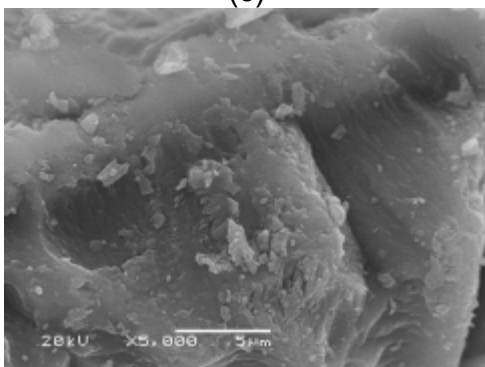
(a)



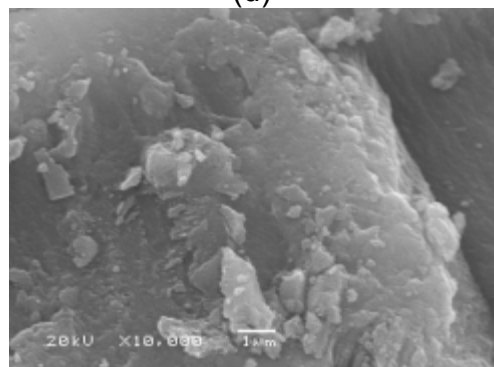
(b)



(c)



(d)

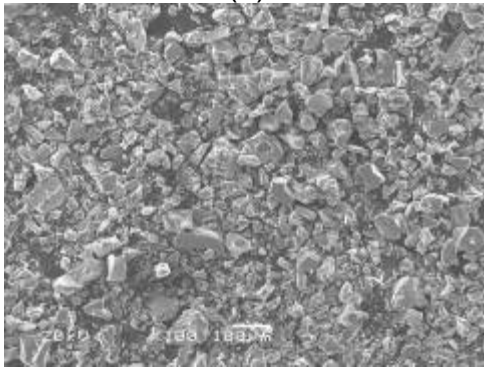




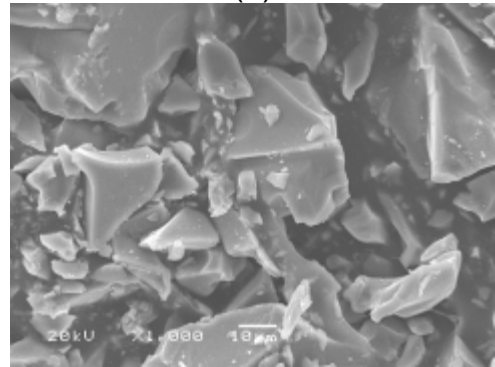
---

**SiTi<sub>y</sub>100**

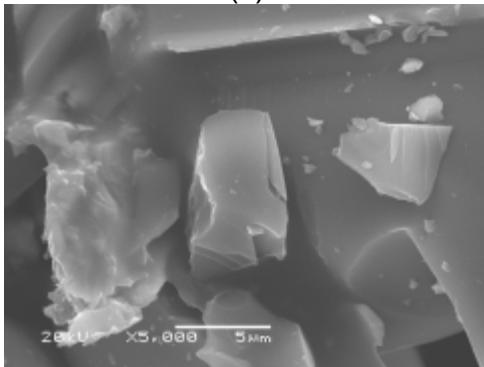
(a)



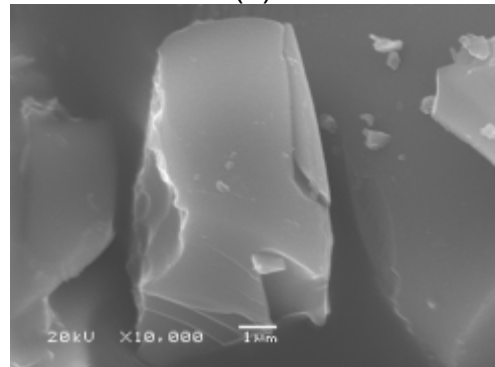
(b)



(c)

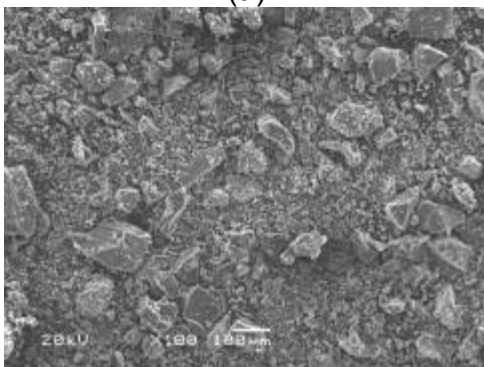


(d)

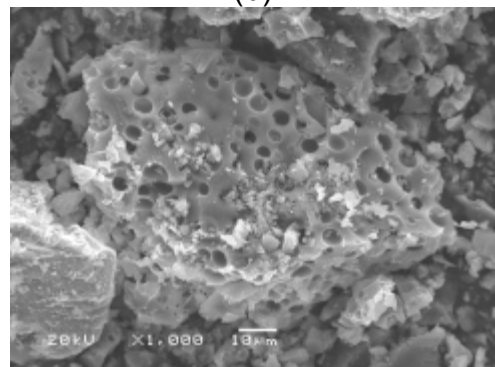


**SiTi<sub>Tween20</sub>100**

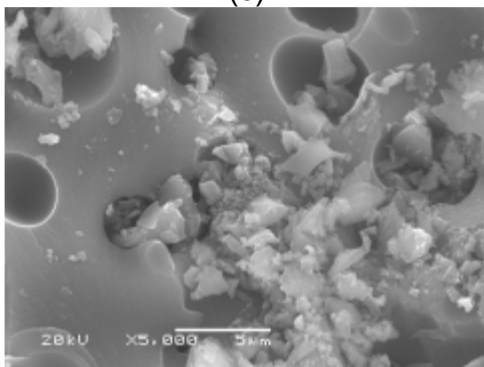
(a)



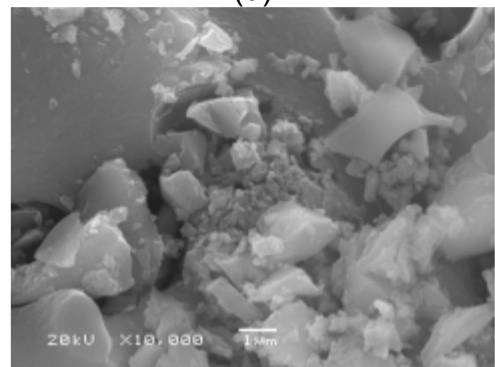
(b)



(c)

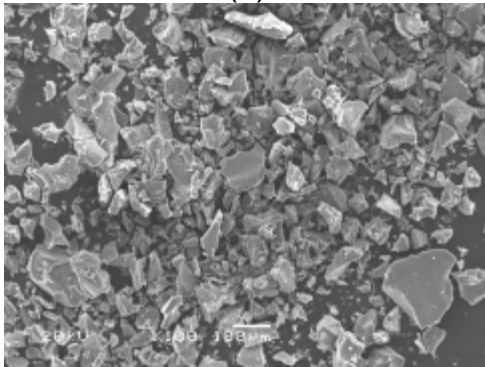


(d)

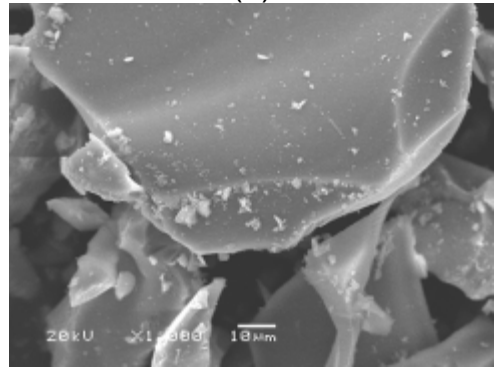


**SiTi<sub>Tween80</sub>100**

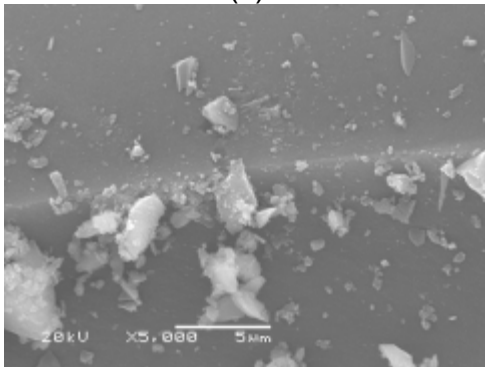
(a)



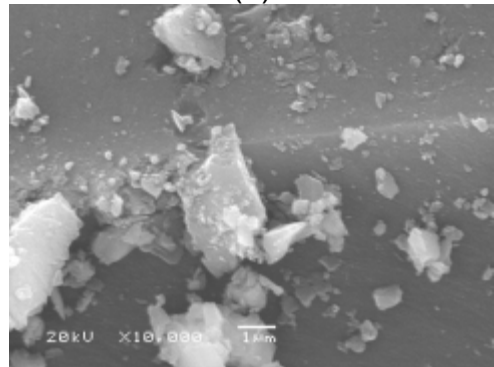
(b)



(c)

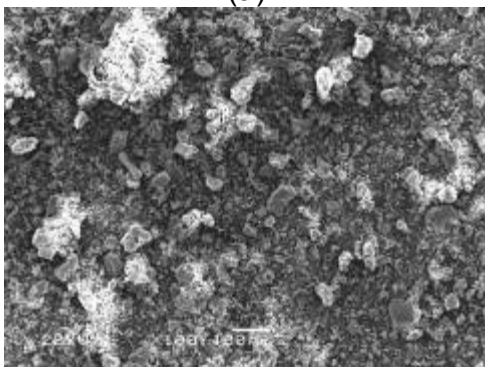


(d)

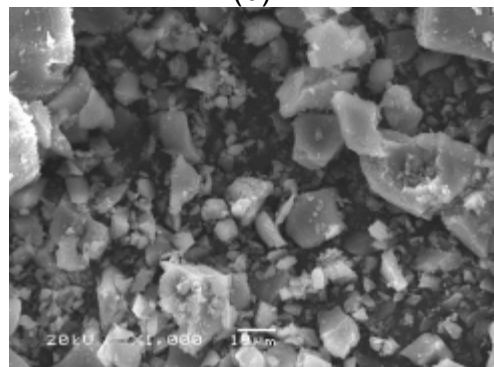


**SiTi<sub>TAC</sub>Ru**

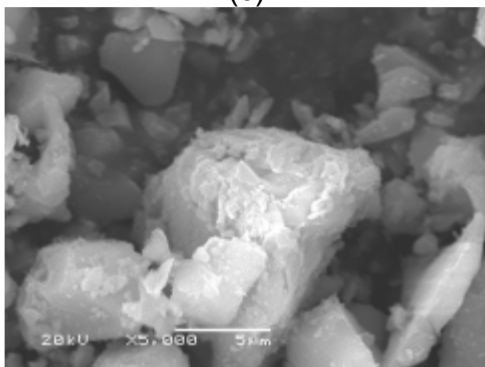
(a)



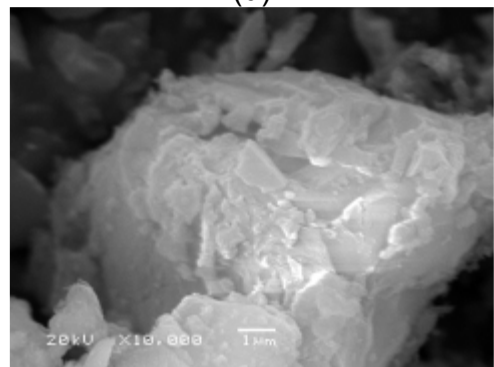
(b)



(c)



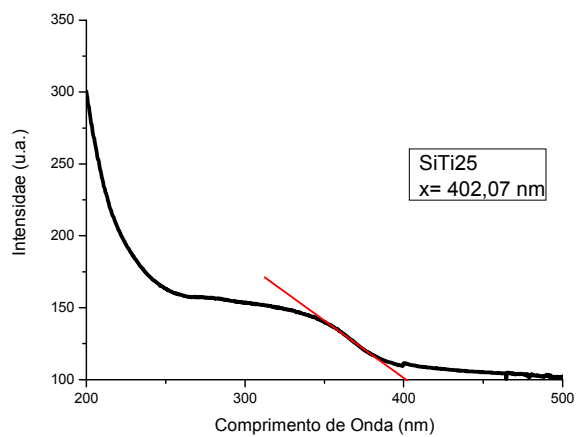
(d)



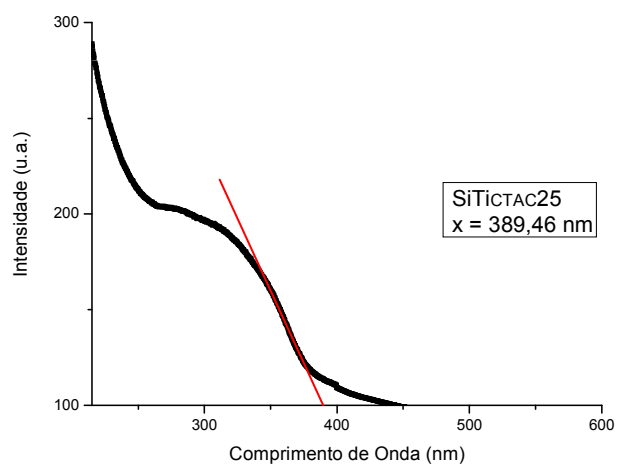
---

## Anexo B - Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis) dos catalisadores

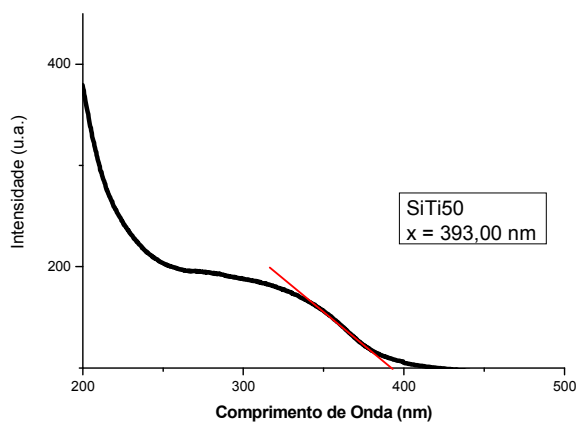
### SiTi25



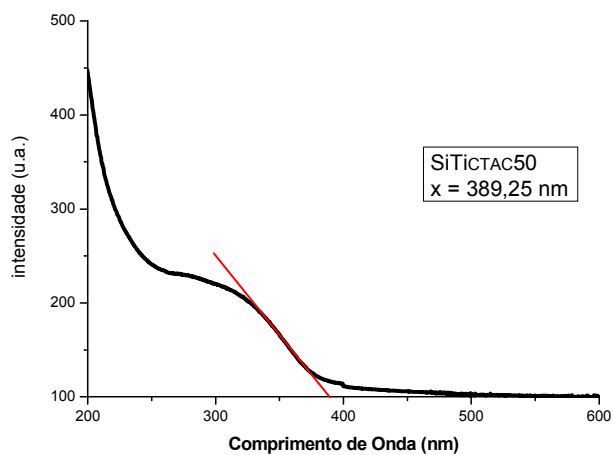
### SiTiCTAC25



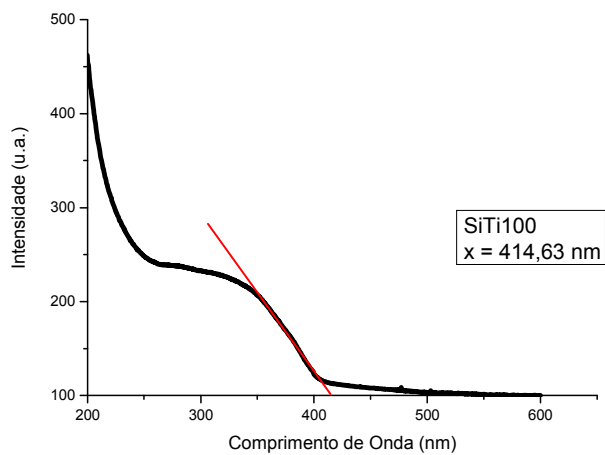
### SiTi50



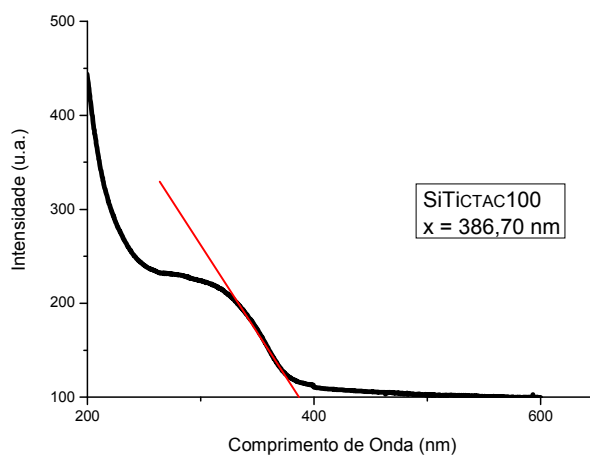
## SiTi<sub>CTAC</sub>50



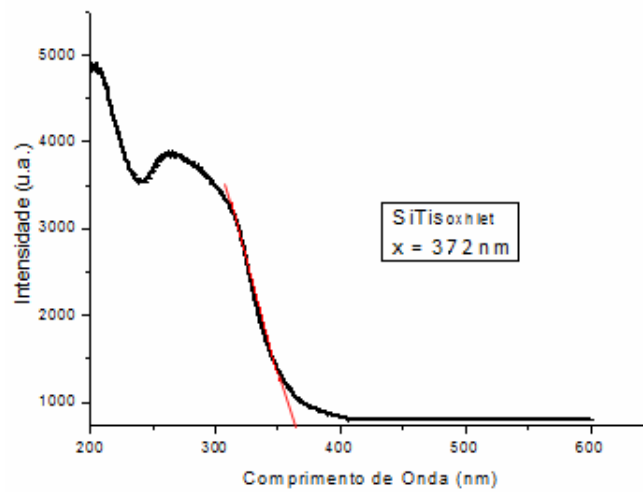
## SiTi100



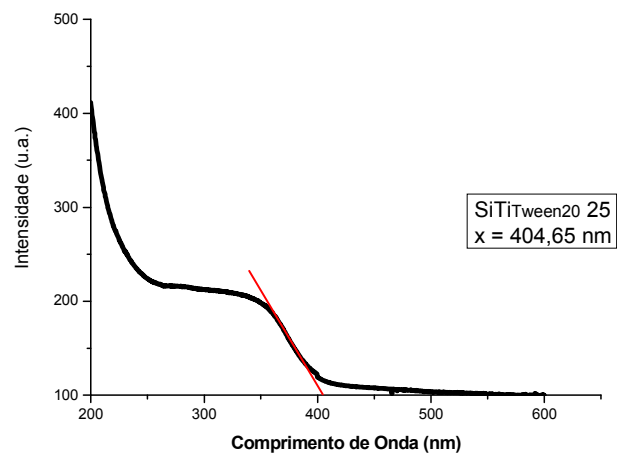
## SiTi<sub>CTAC</sub>100



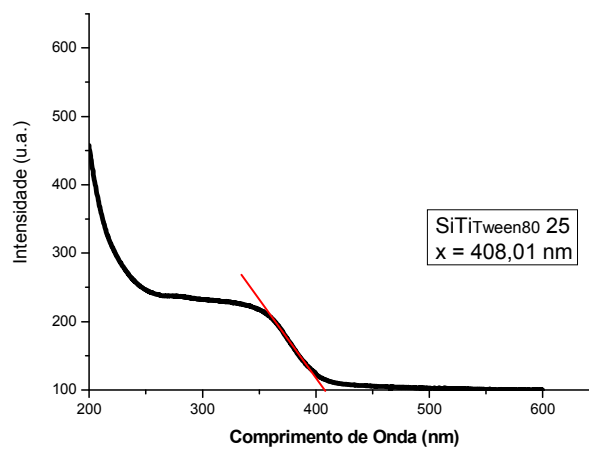
## SiTi<sub>Soxhlet</sub>



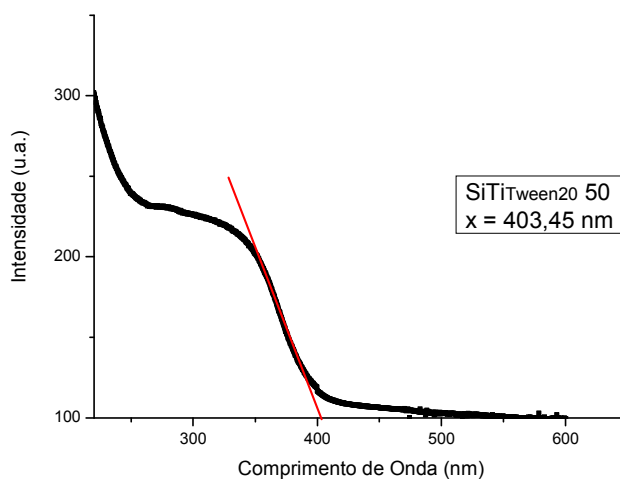
## SiTi<sub>Tween20</sub>25



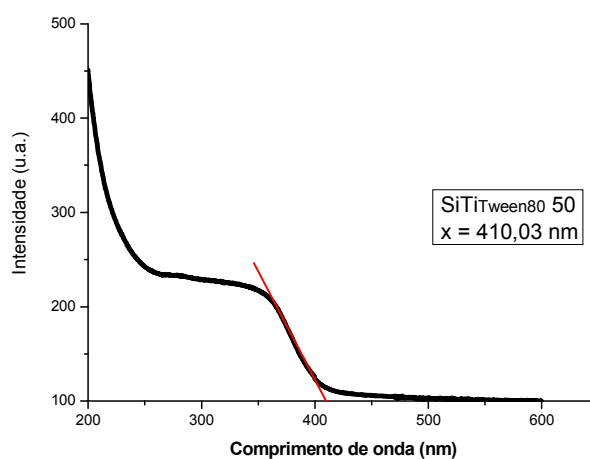
## SiTi<sub>Tween80</sub>25



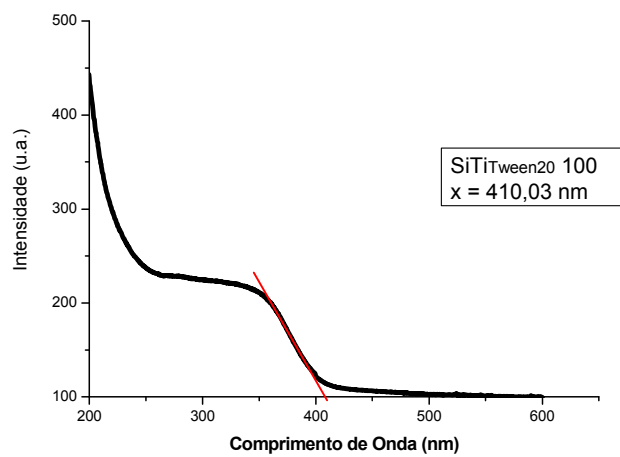
## SiTi<sub>Tween20</sub>50



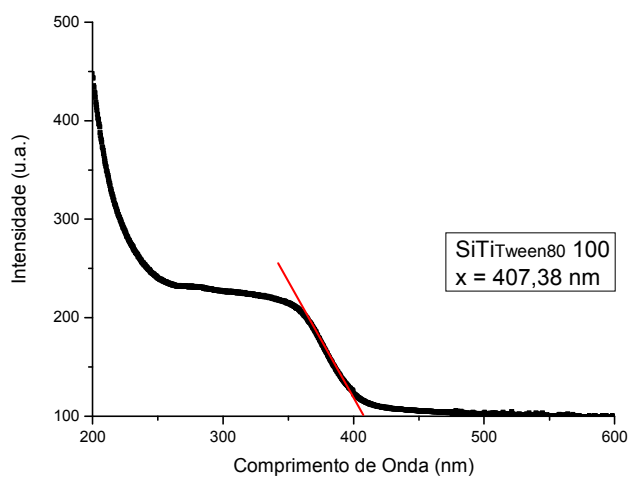
## SiTi<sub>Tween80</sub>50



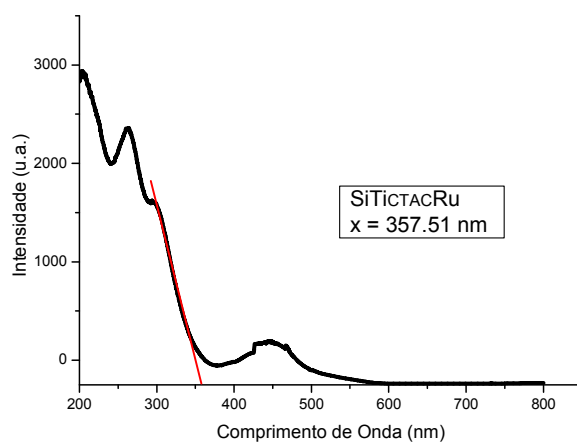
## SiTi<sub>Tween20</sub>100



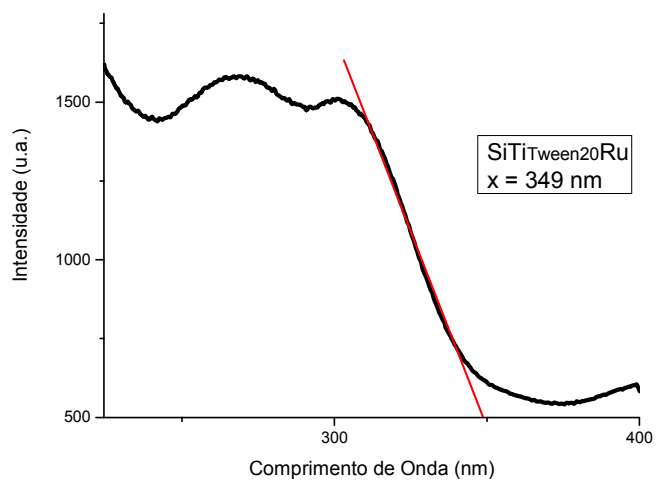
## SiTi<sub>Tween80</sub>100



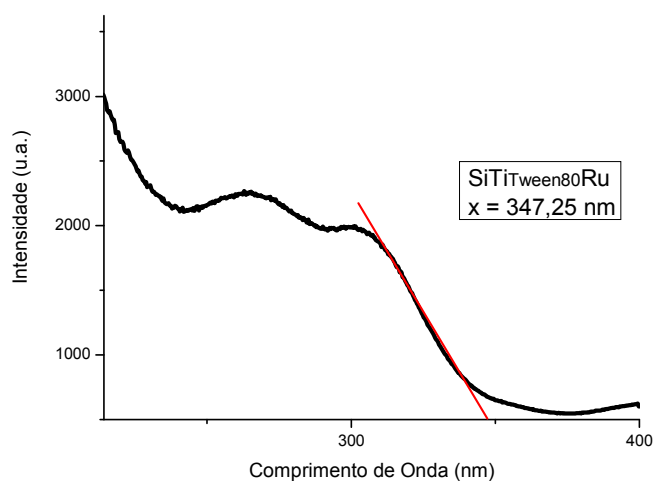
## SiTi<sub>CTAC</sub>Ru



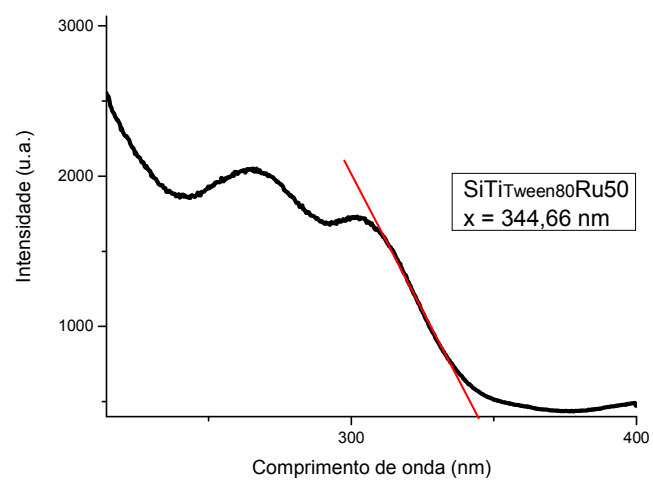
## SiTi<sub>Tween20</sub>Ru



## SiTi<sub>Tween80</sub>Ru



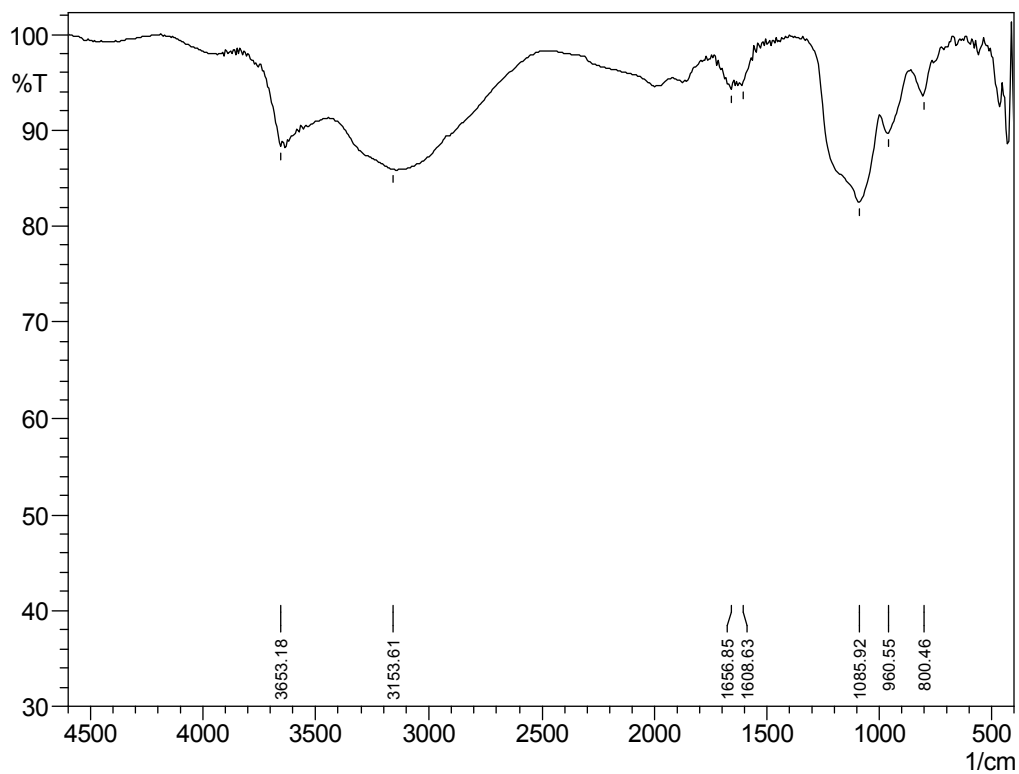
## SiTi<sub>Tween80</sub>Ru50



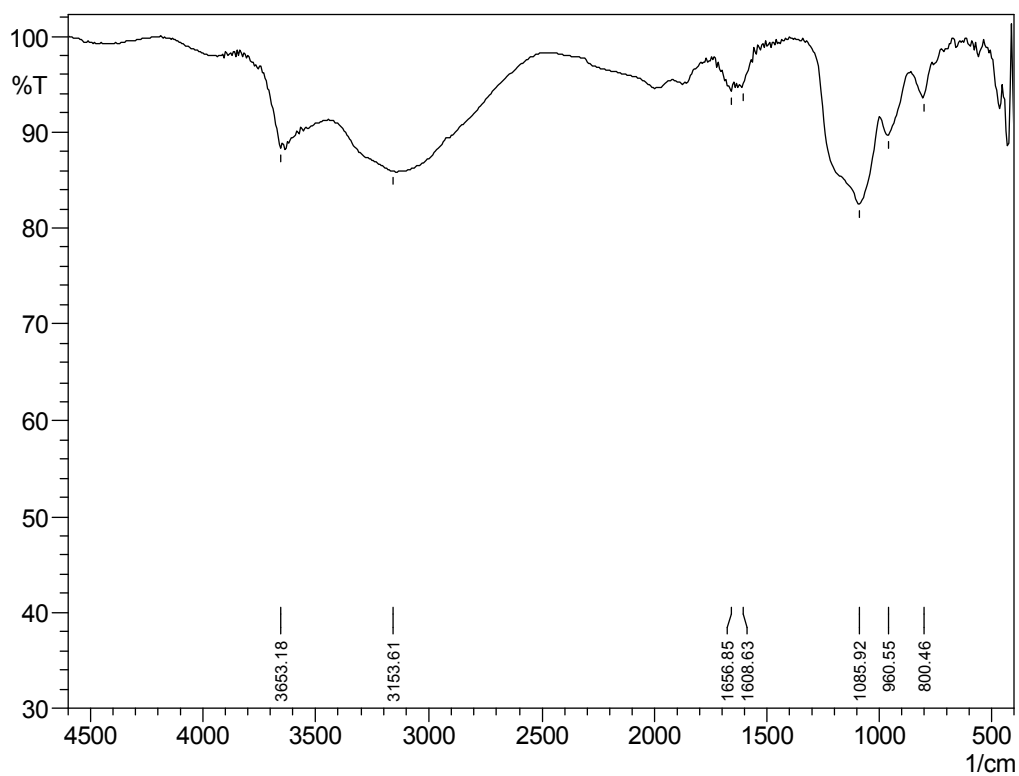


## Anexo C – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

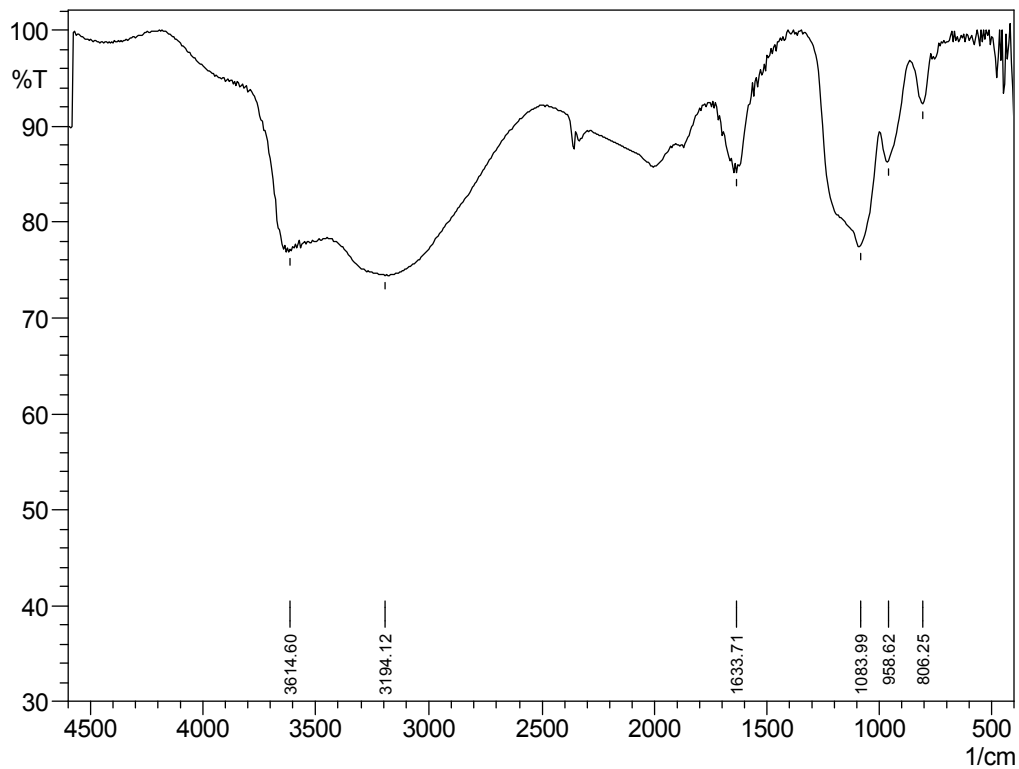
### SiTi25



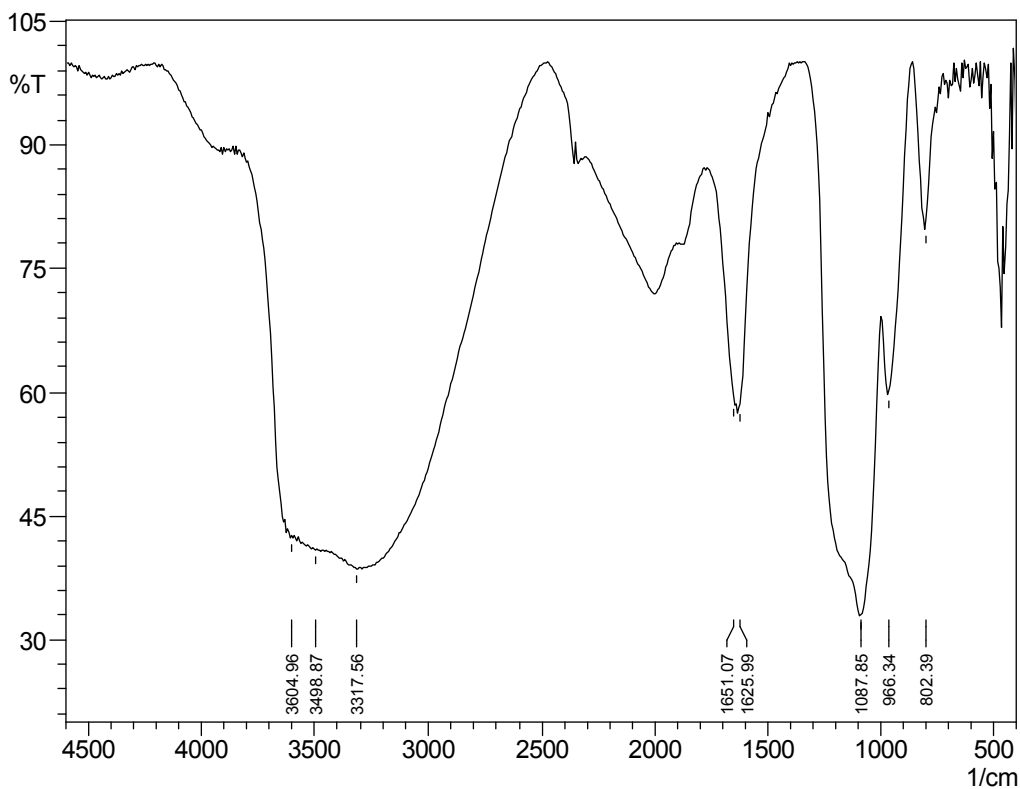
### SiTi<sub>CTAC</sub>25



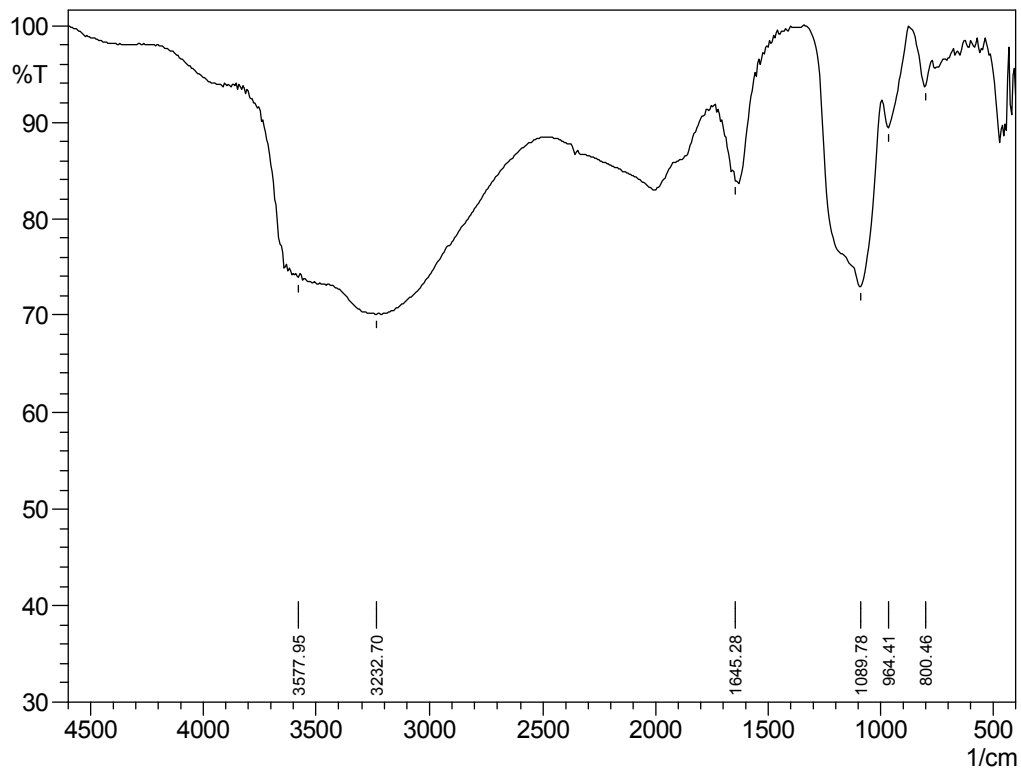
### SiTi50



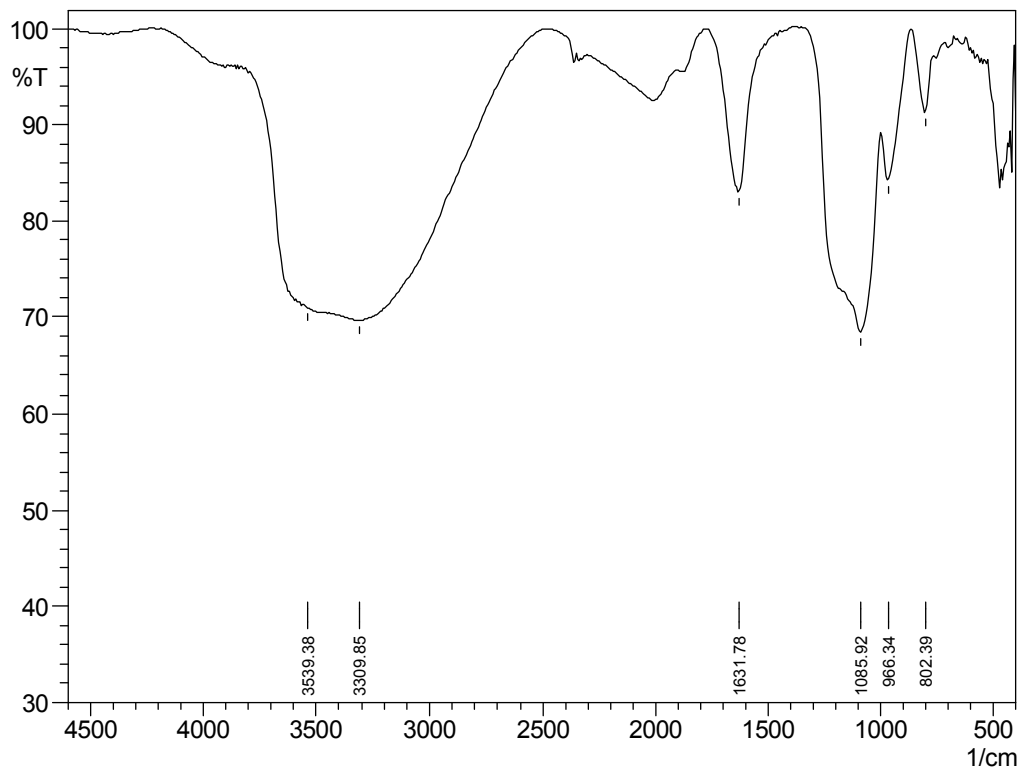
### SiTi<sub>CTAC</sub>50



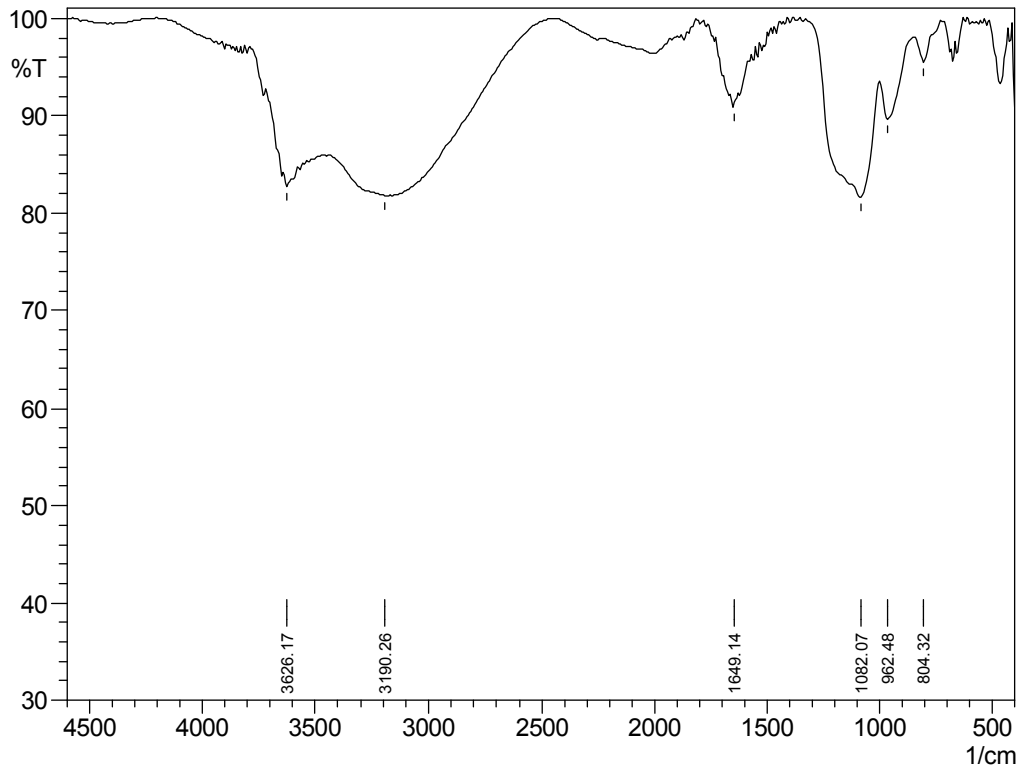
### SiTi100



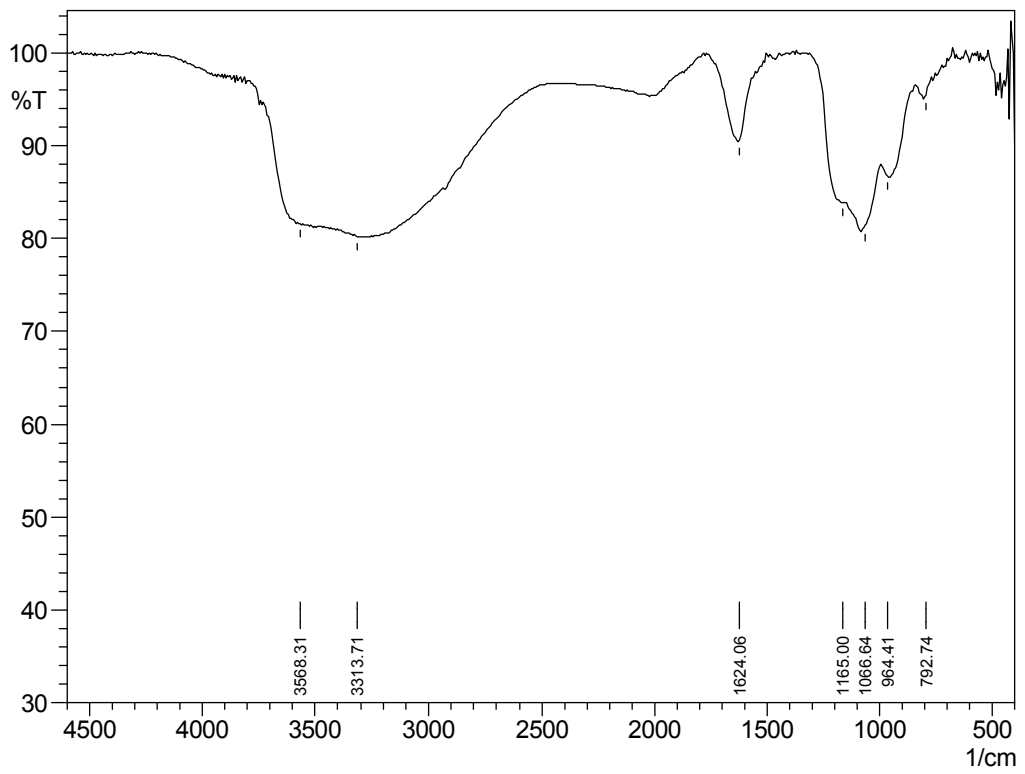
### SiTiCTAC100



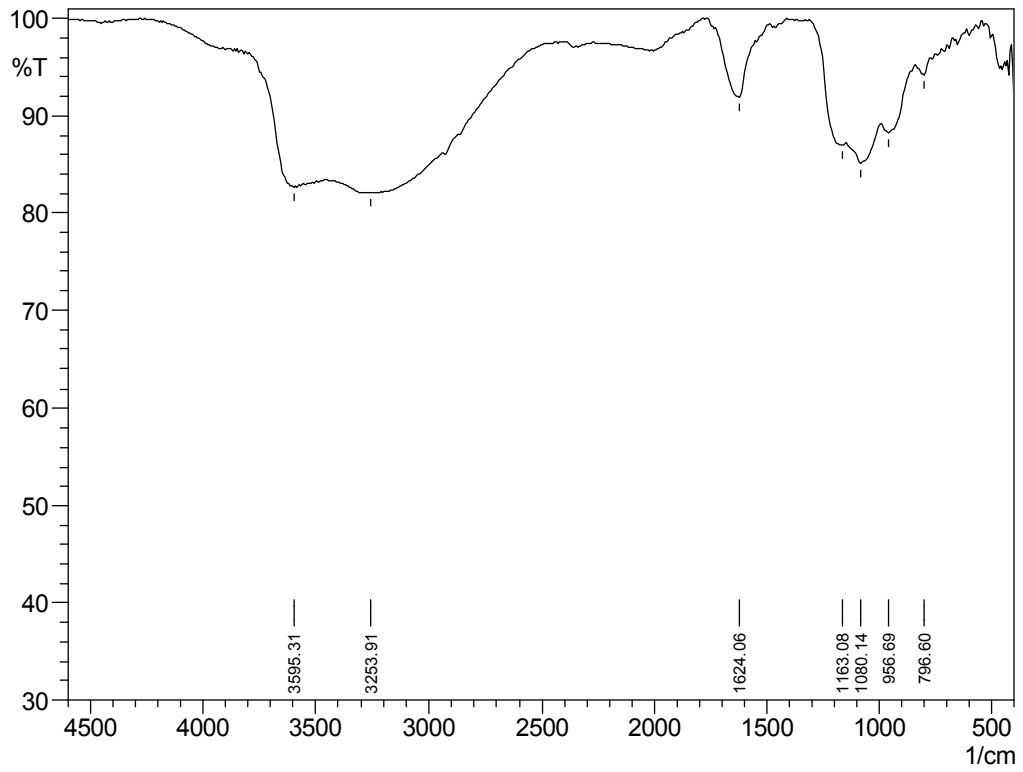
**SiTi<sub>Soxhlet</sub>**



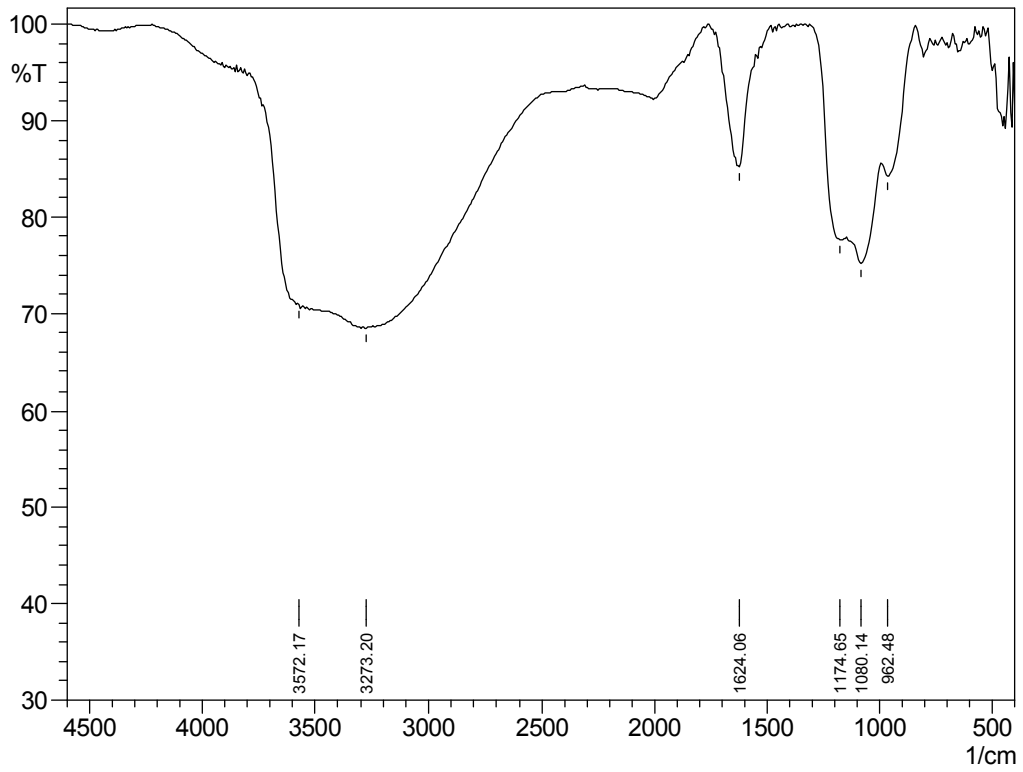
**SiTi<sub>Tween2025</sub>**



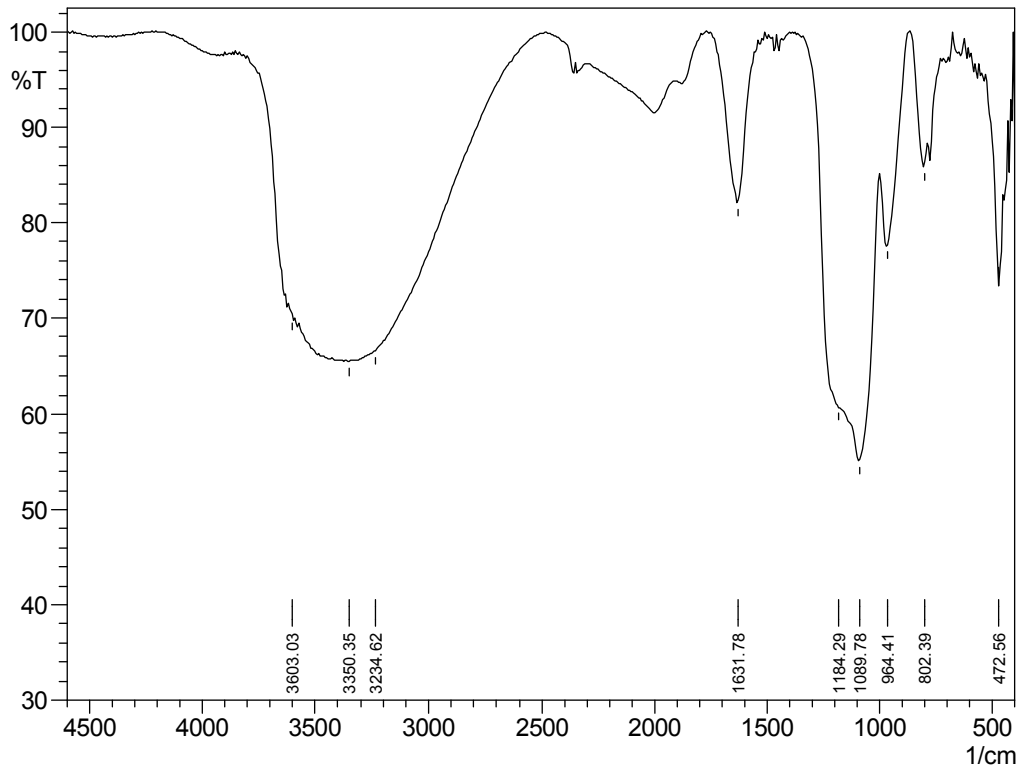
**SiTi<sub>Tween20</sub>50**



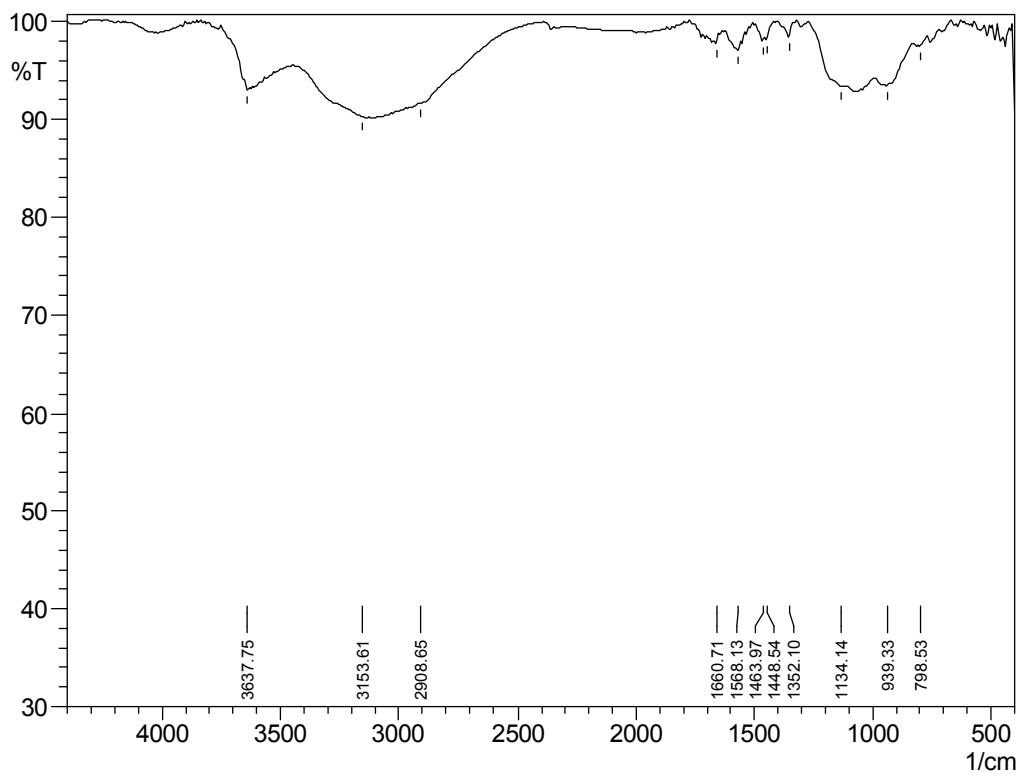
**SiTi<sub>Tween20</sub>100**



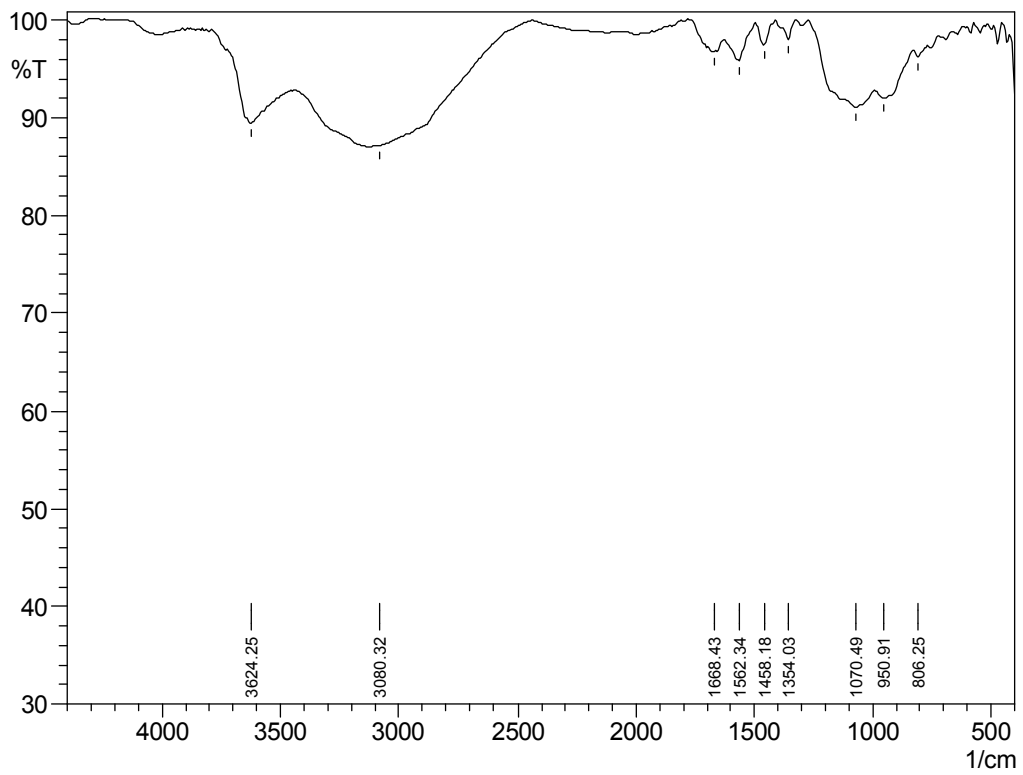
### SiTi<sub>CTAC</sub>Ru



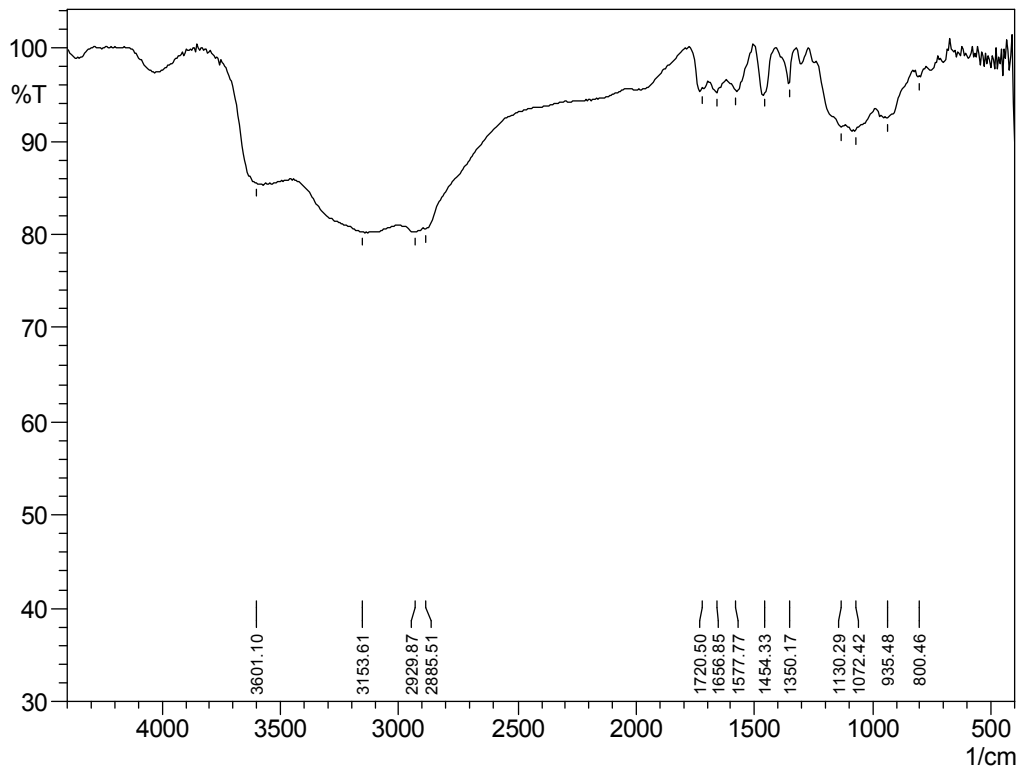
### SiTi<sub>Tween20</sub>Ru



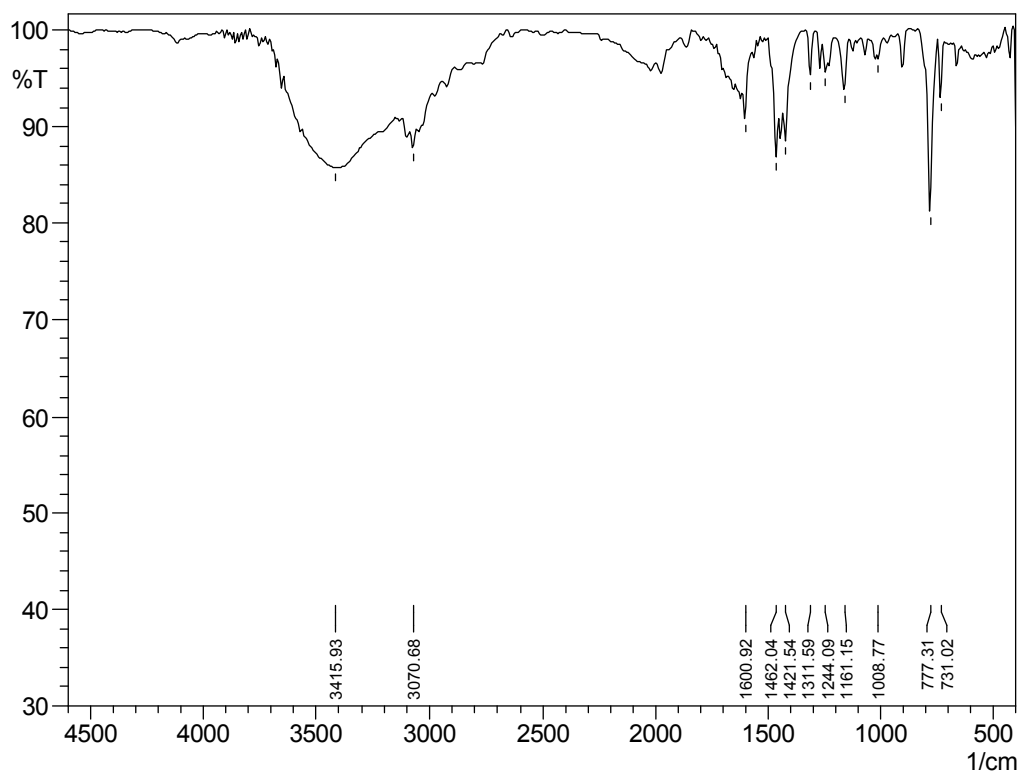
### SiTi<sub>Tween80</sub>Ru



### SiTi<sub>Tween80</sub>Ru50



**Complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**

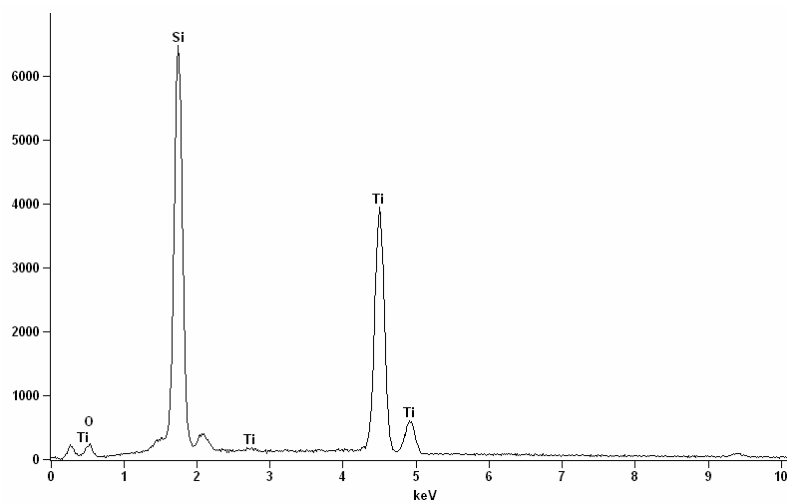
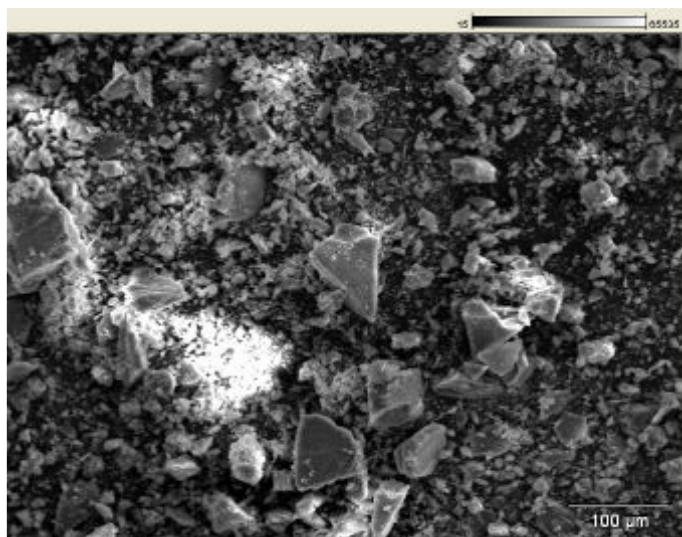




## Anexo D – Resultados de MEV-EDX

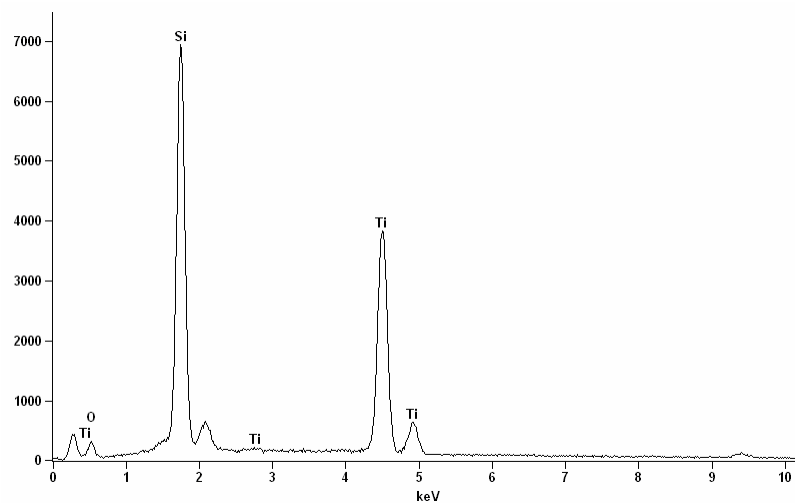
SiTi<sub>CTAC</sub>25

1)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	46.30	---		---
Si	22.11	+/-0.11	SiO <sub>2</sub>	47.29
Ti	31.60	+/-0.21	TiO <sub>2</sub>	52.71
Total	100.00			100.00

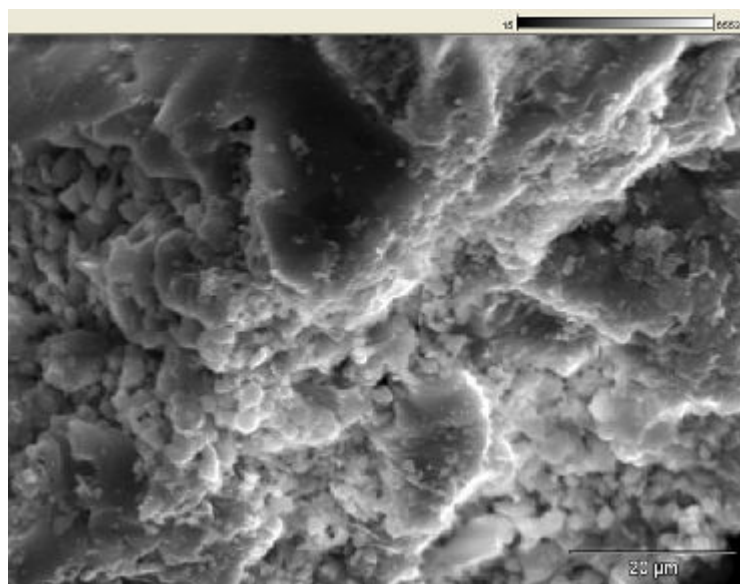
2)

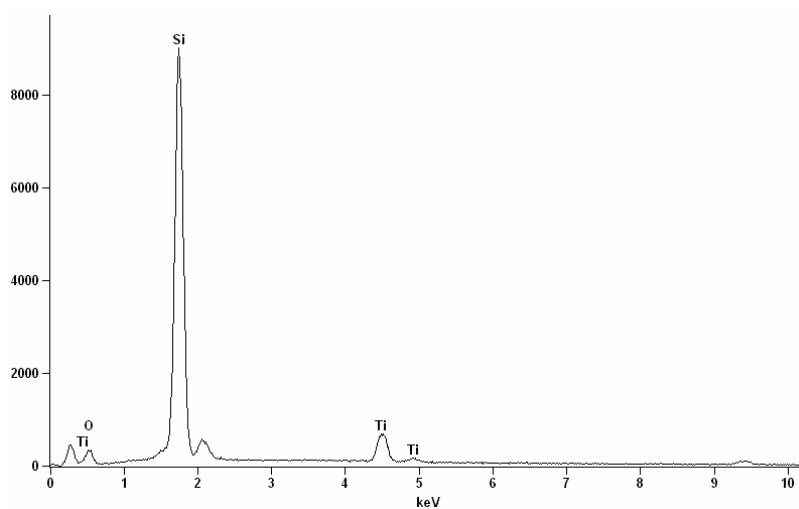


Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	7.53	+/-1.12	O	7.53
Si	38.51	+/-0.19	Si	38.51
Ti	53.97	+/-0.36	Ti	53.97
Total	100.00			100.00

SiTi<sub>CTAC</sub>100

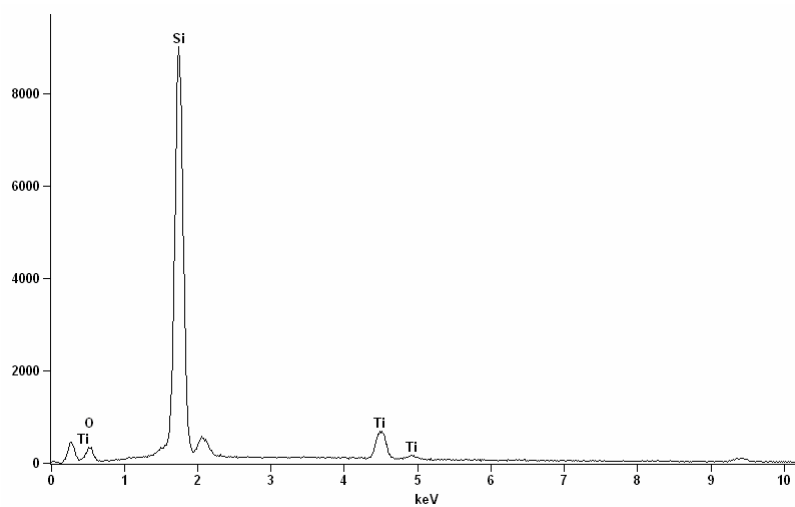
1)





Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	51.52	---		---
Si	40.60	+/-0.17	SiO <sub>2</sub>	86.85
Ti	7.89	+/-0.16	TiO <sub>2</sub>	13.15
Total	100.00			100.00

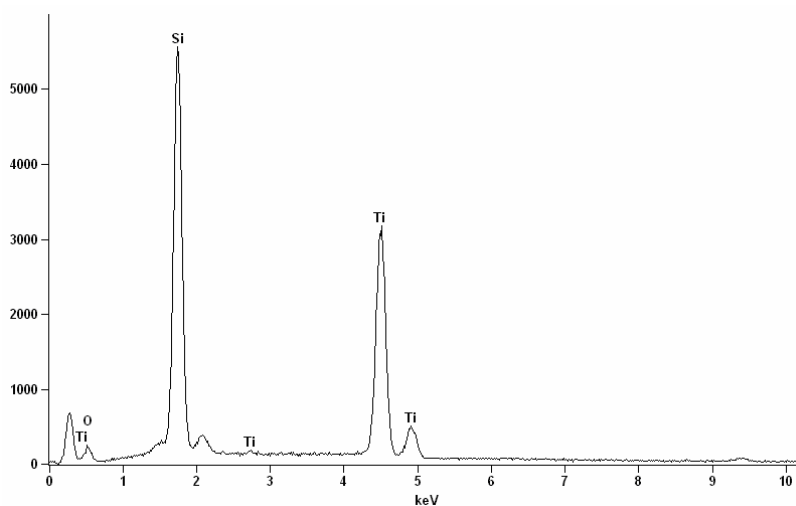
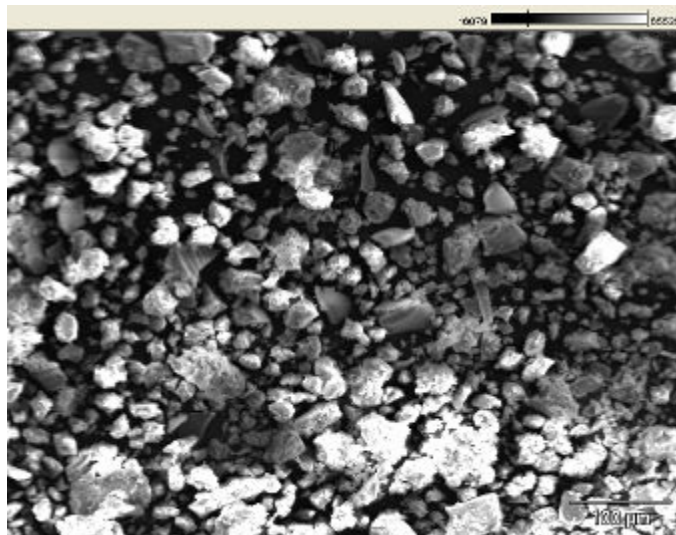
2)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	26.91	+/-0.52	O	26.91
Si	60.34	+/-0.26	Si	60.34
Ti	12.75	+/-0.26	Ti	12.75
Total	100.00			100.00

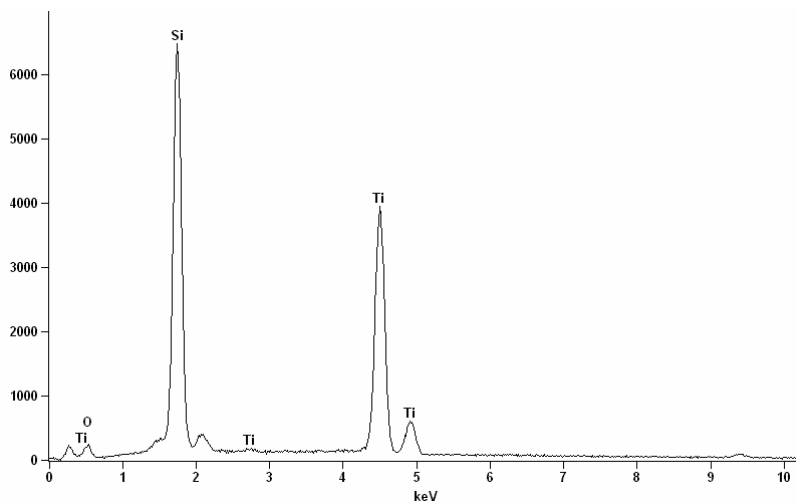
SiTi<sub>Tween80</sub>25

1)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	46.46	---		---
Si	22.69	+/-0.12	SiO <sub>2</sub>	48.55
Ti	30.85	+/-0.23	TiO <sub>2</sub>	51.45
Total	100.00			100.00

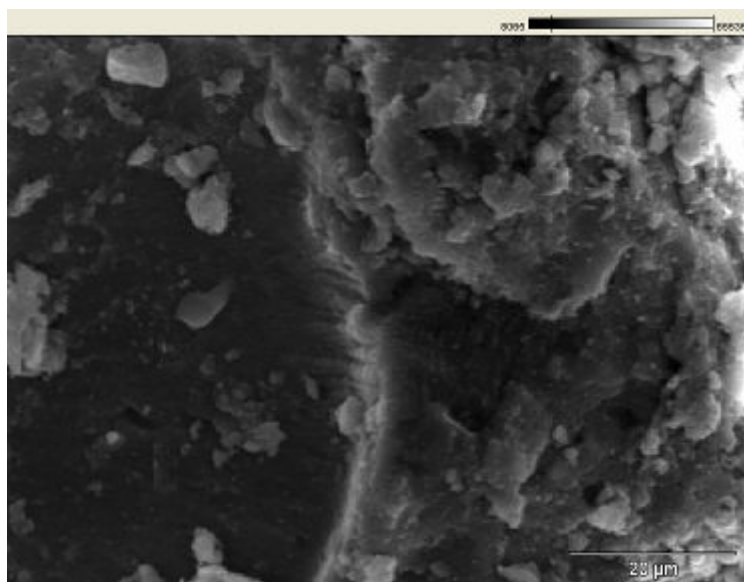
2)

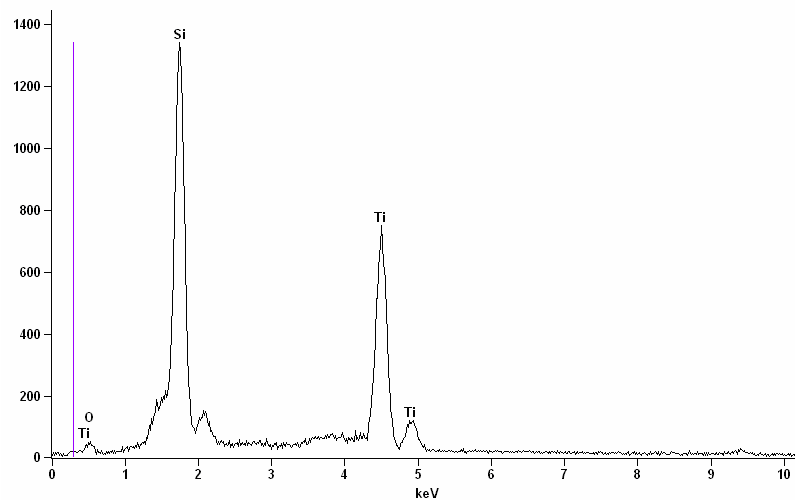


Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	18.07	+/-0.49	O	18.07
Si	33.19	+/-0.17	Si	33.19
Ti	48.74	+/-0.32	Ti	48.74
Total	100.00			100.00

SiTi<sub>soxhlet</sub>

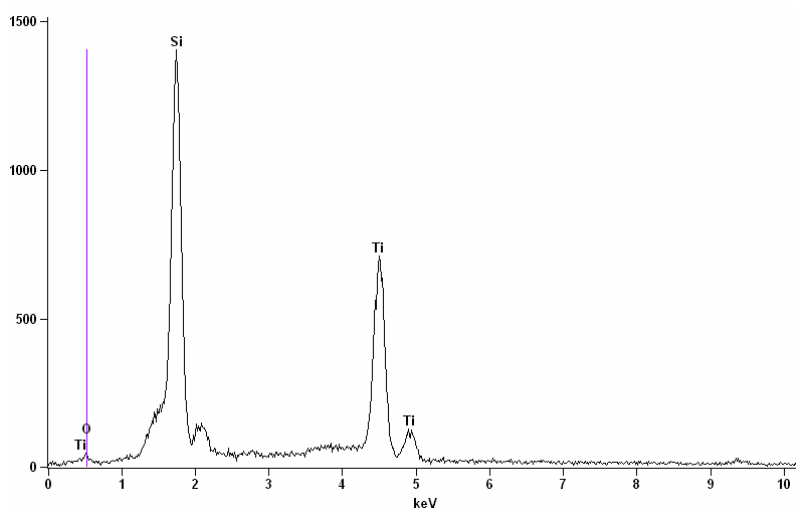
1)





Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	16.84	+/-1.49	O	16.84
Si	35.54	+/-0.51	Si	35.54
Ti	47.62	+/-0.87	Ti	47.62
Total	100.00			100.00

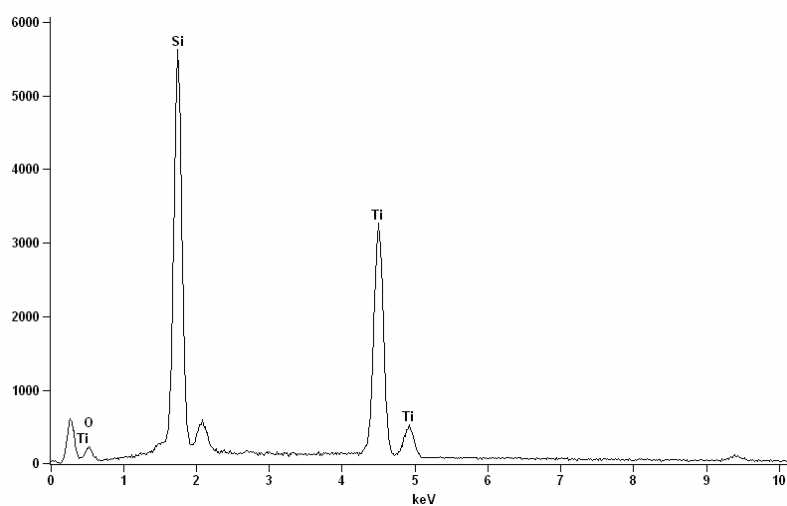
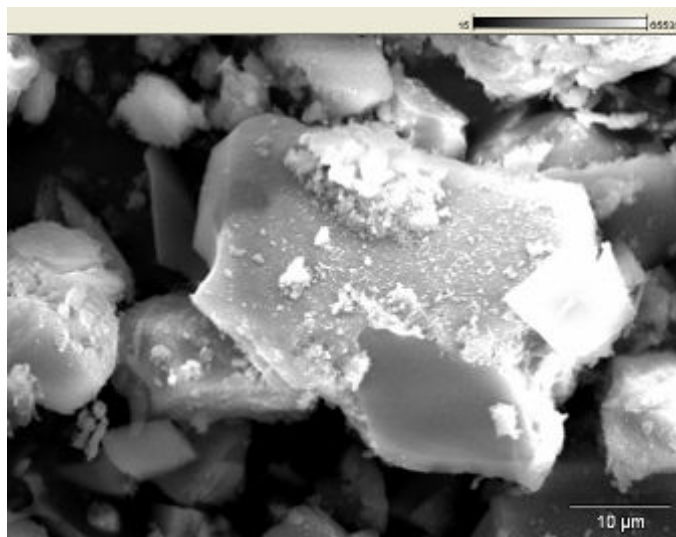
2)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	12.51	+/-1.61	O	12.51
Si	38.25	+/-0.54	Si	38.25
Ti	49.23	+/-0.91	Ti	49.23
Total	100.00			100.00

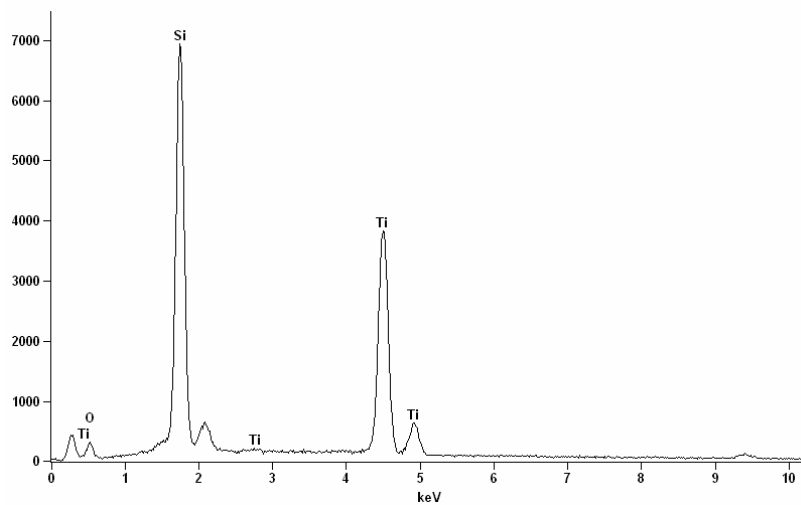
SiTi<sub>Tween20</sub>50

1)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	46.38	---		---
Si	22.41	+/-0.12	SiO <sub>2</sub>	47.95
Ti	31.21	+/-0.23	TiO <sub>2</sub>	52.05
Total	100.00			100.00

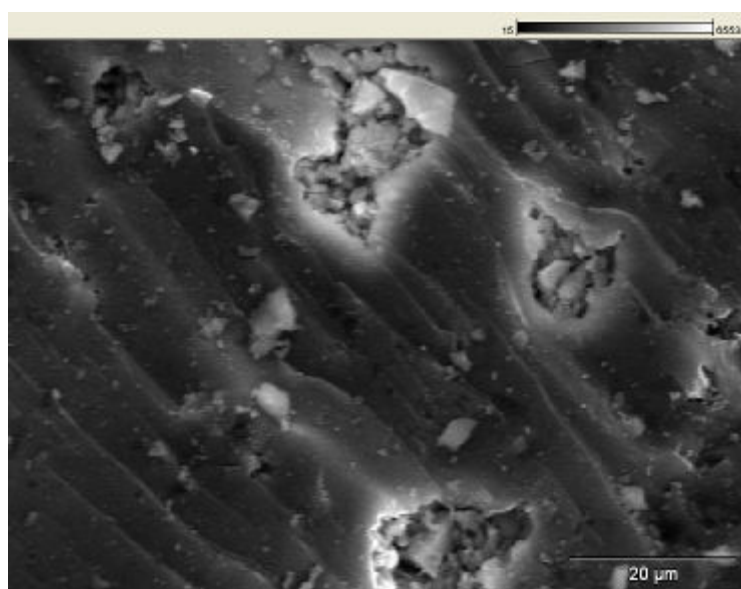
2)



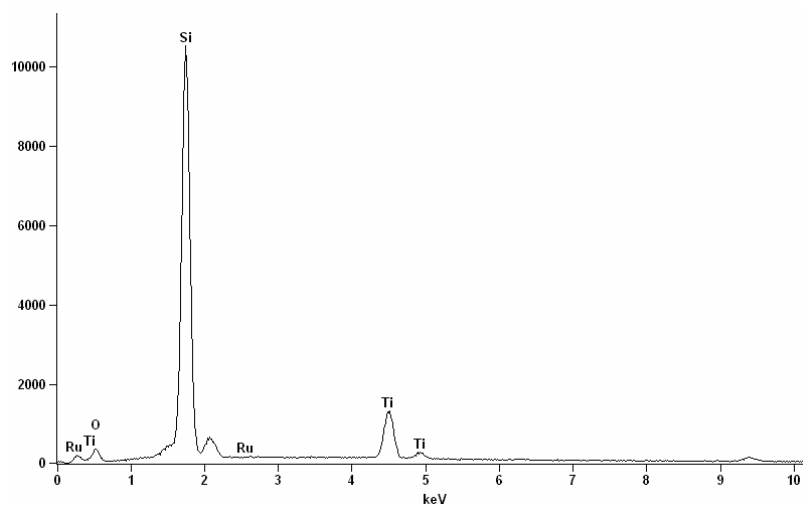
Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	46.49	---		---
Si	22.79	+/-0.11	SiO <sub>2</sub>	48.76
Ti	30.72	+/-0.21	TiO <sub>2</sub>	51.24
Total	100.00			100.00

SiTi<sub>CTAC</sub>Ru

1)

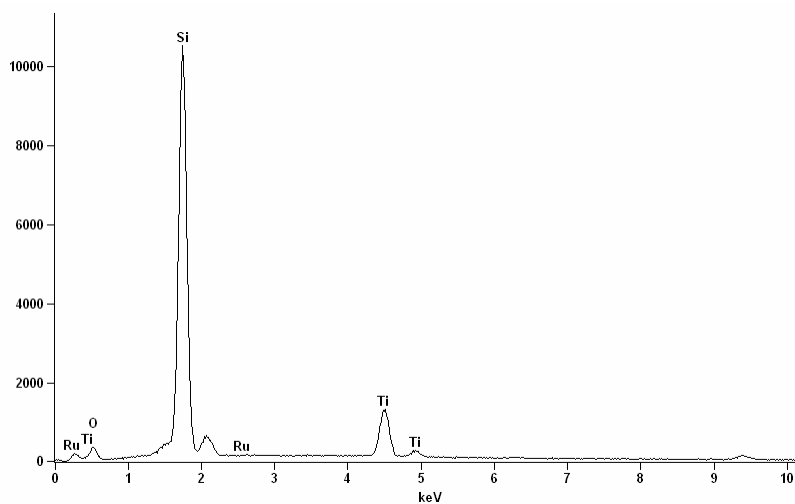






Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	50.60	---		---
Si	37.44	+/-0.15	SiO <sub>2</sub>	80.10
Ti	11.83	+/-0.16	TiO <sub>2</sub>	19.73
Ru	0.13	+/-0.09	RuO <sub>2</sub>	0.17
Total	100.00			100.00

2)



Elemento	Concentração em peso (%)	% Erro em peso	Fórmula	Concentração de compostos (%)
O	23.61	+/-0.74	O	23.61
Si	56.77	+/-0.23	Si	56.77
Ti	19.39	+/-0.26	Ti	19.39
Ru	0.23	+/-0.16	Ru	0.23
Total	100.00			100.00

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)