

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

**NANOCOMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO E TiO_2 OBTIDO VIA
HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Ricardo Marques e Silva
Engenheiro de Materiais

Pelotas, 2015

Ricardo Marques e Silva

**NANOCOMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO E TiO_2 OBTIDO VIA
HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nefthalí Lenin Villarreal Carreño

Co-orientador(a): Silvana Da Dalt

Pelotas, 2015

Ricardo Marques e Silva

**NANOCOMPÓSITO DE FIBRA DE CARBONO E TiO_2 OBTIDO VIA
HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 15/10/2015

Banca examinadora:

Prof. Dr. Nefalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof^a. Dr^a. Margarete Regina Freitas Gonçalves
Doutor em Engenharia de Materiais e Metalúrgica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. Alice Gonçalves Osório
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À minha família Jairo, Vera e Lucas por TUDO nessa vida.

À minha noiva Natália, grande incentivadora para que eu não desistisse dos meus sonhos e que me faz muito feliz.

Ao Professor Orientador Neftalí pela confiança e amizade durante todo esse período acadêmico.

À minha professora co-orientadora Silvana Da Dalt pela transferência de conhecimento e dedicação neste trabalho.

Aos meus colegas e amigos Igor Cherubin, Guilherme Maron, Vinícius Deon, Bruno Noremborg, Anderson Thesing e Oscar Paniz pela excelente convivência diária e ajuda nesta etapa.

Ao CEME-SUL e seus funcionários Érica Silveira, Rudmar Krumreick, Caroline Ruas e Milene Domingues, pela ajuda, amizade e total disponibilidade.

À Professora Jaqueline Ferreira Leite Santos pela disponibilidade de reagente para execução dos experimentos.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Obrigado.

Resumo

SILVA, Ricardo Marques e. **Nanocompósito de fibra de carbono e TiO₂ obtido via hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2015. 57f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

O presente estudo teve como objetivo preparar nanopartículas ultra finas de dióxido de titânio (TiO₂) via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (*MHS*), para que serem ancoradas em substrato de fibra de carbono (*CF*), assim como as nanopartículas de TiO₂ convencionais, que foram impregnadas utilizando o mesmo tipo de substrato. Os nanocompósitos sintetizados a partir da *MHS* mostram uma camada homogênea formada pelas nanopartículas ultra finas de TiO₂ sobre *CF* quando comparadas com as nanopartículas impregnadas por método convencional. Camada homogênea que dá-se em virtude da energia envolvida durante a síntese. Também foi estudado o desempenho fotocatalítico na região do visível e avaliação de adsorção no escuro de ambos nanocompósitos, convencional (*CF+P25*) e via *MHS* (*CF/TiO₂-MHS*) utilizado Rodamina B (*RhB*) como modelo de contaminante. O resultado do estudo mostrou um método reprodutível e promissor, visando a produção de nanocompósitos formados por nanopartículas de TiO₂ e ancorados em substrato de fibra de carbono ambos via *MHS*, pois permitem o controle de espessura da camada de TiO₂ sobre o substrato, além da rápida e limpa síntese individual das nanopartículas. Os resultados obtidos viabilizam aplicações avançadas com base em nanoestrutura eletroquímica além do desenvolvimento de materiais flexíveis.

Palavras-chave: nanopartículas, dióxido de titânio, síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas, fibra de carbono.

Abstract

SILVA, Ricardo Marques e. **Nanocomposite of carbon fiber and TiO₂ obtained via hydrothermal assisted microwave**. 2015. 57f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

This study aimed the preparation of ultra fine nanoparticles of titanium dioxide (TiO₂) via hydrothermal synthesis assisted by microwave radiation (*MHS*), to be subsequently anchored in carbon fiber substrate (*CF*) as well as conventional nanoparticles which were impregnated using the same type of substrate. Nanocomposites synthesized from the *MHS* show a homogeneous layer formed by the ultrafine TiO₂ nanoparticles on *CF* compared to the nanoparticles impregnated by conventional method, layer formed due to the energy involved during synthesis. The photocatalytic performance in the visible region and the dark adsorption assessment of both nanocomposites, conventional (*CF*+P25) and via *MHS* (*CF*/TiO₂-*MHS*) using Rhodamine B (*RhB*) as a contaminant model. This study showed a reproducible and promising method for a nanocomposite production consisting of TiO₂ nanoparticles anchored in a carbon fiber substrate, both of them using *MHS* because it allows the thickness control of the TiO₂ layer on the substrate, besides the rapid and clean synthesis of single nanoparticles. These results make possible advanced applications based on the electrochemical nanostructure and the development of flexible materials.

Keywords: nanoparticles, Titanium dioxide, hydrothermal synthesis assisted by microwave radiation, carbon fiber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química característica do grupo cromóforo de um azocorante. .	17
Figura 2 - Estrutura das diferentes fases dos polimorfos de dióxido de titânio.	19
Figura 3 - Força de Van der Waals, onde os dipolos induzem dipolos complementares no material vizinho, produzindo forças atrativas.....	23
Figura 4 - Análises de microscopia de força atômica de fibra de carbono: a) não tratada; b) tratada com ácido clorídrico; c) tratada com ácido nítrico; d) plasma de argônio; e) plasma de oxigênio.	25
Figura 5 - Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais.	26
Figura 6 - Fluxograma da metodologia para a síntese de dióxido de titânio via síntese hidrotérmica assistido por radiação micro-ondas.	36
Figura 7 - Tratamento químico sobre a fibra de carbono em ácido nítrico.	37
Figura 8 - Fluxograma da obtenção do nanocompósito via ancoramento das nanopartículas de dióxido de titânio.	38
Figura 9 - Célula de reação utilizada para o ensaio de fotodegradação.	39
Figura 10 – Difratoograma de raios-X em comparação a ficha JCPDS n° 21-1272 referente a estrutura do tipo anatase do dióxido de titânio.....	40
Figura 11 - Espectro Raman referente as amostras CF/TiO ₂ -MHS, CF+P25 e treated CF.....	41
Figura 12 – Micrografias de força atômica das amostras de fibra de carbono: a) não tratada, b) treated CF, c) CF+P25 e d) CF/TiO ₂ -MHS.	42
Figura 13 – Micrografias de alta resolução da fibra de carbono revestida com dióxido de titânio: (a) CF+P25 x10.000, (b), CF+P25 x50.000, (c), CF/TiO ₂ -MHS x10.000 e (d) CF/TiO ₂ -MHS x50.000.....	44
Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de dióxido de titânio: (a) TiO ₂ P25 e (b) TiO ₂ -MHS	45
Figura 15 - Mudanças na concentração relativa do corante rodamina B utilizando as amostras diante das condições (a) com luz UV e (b) sem luz UV.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rugosidade média (Ra) entre as superfícies das amostras.	42
Tabela 2 - Dados da análise BET das nanopartículas.	43
Tabela 3 - Resultados da análise química semi-quantitativa dos nanocompósitos. ...	46
Tabela 4 - Comparação das taxas de remoção do corante rodamina B com e sem irradiação UV durante 180 min.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AFM</i>	Microscopia de força atômica
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
C.I.	<i>Colour Index</i>
cm	Centímetros
CO ₂	Dióxido de carbono
DRX	Difração de Raios-X
E_{gap}	Bandgap óptico
e ⁻	Elétron
<i>EDX</i>	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
<i>CF</i>	Fibra de carbono
CF+P25	Fibra de carbono impregnado com TiO ₂ P25 convencional
CF/TiO ₂ -MHS	Fibra de carbono ancoradas com TiO ₂ via <i>MHS</i>
<i>FESEM</i>	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
g	Gramas
h ⁺	Lacuna foto gerada
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peroxido de hidrogênio
HNO ₃	Ácido Nítrico
hν	Energia luminosa
kg	Quilograma
LMR	Limites máximos de resíduos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
<i>MHS</i>	Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas
mg	Miligramas
mL	Mililitro
min	Minutos
nm	Nanômetro
OH ⁻	Íon hidroxila
OH•	Radical hidroxila

PAN	Poliacrilonitrila
pg	Petagrama
PM	Peso molecular
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RhB	Rodamina B
SHC	Síntese hidrotérmica convencional
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV-Vis	Ultravioleta/visível
W	Watts
µm	Micrômetro

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
4.1. CORANTES INDÚSTRIAS	16
4.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	18
4.3. NANOPARTÍCULAS	19
4.4. SÍNTESE DE TIO ₂	20
4.5. SUBSTRATO – FIBRA DE CARBONO	21
4.6. ADESÃO ENTRE PARTÍCULAS E SUBSTRATO	22
4.6.2. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS.....	23
4.6.3. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES NA FORÇA DE ADESÃO.....	23
4.6.3.1. FORMAS DE ATAQUE VISANDO CRIAÇÃO DE DEFEITOS E GRUPOS FUNCIONAIS EM FIBRA DE CARBONO	24
4.7. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO CORANTES.....	25
4.7.1. TRATAMENTOS FÍSICOS	26
4.7.2. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS.....	27
4.7.3. TRATAMENTO QUÍMICO – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: A FOTOCATÁLISE.....	27
4.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
4.8.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	29
4.8.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	30
4.8.3. MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA (AFM)	31
4.8.4. ÁREA SUPERFICIAL	31
4.8.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	31
4.8.5.1. CAMPO DE EMISSÃO DE ELÉTRONS (FESEM)	32
4.8.5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	32
4.8.6. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX).33	
4.8.7. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL (UV-VIS)	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1. MATERIAS PRIMAS	35
5.2. MÉTODOS	35
5.2.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TIO ₂ VIA SÍNTESE	

HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS	35
5.2.2. PREPARO DO SUBSTRATO.....	36
5.2.3. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO VIA IMPREGNAÇÃO CONVENCIONAL	37
5.2.4. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO VIA ANCORAMENTO	37
5.2.5. FOTODEGRADAÇÃO DE RODAMINA B	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂	39
6.3. AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOCOMPÓSITOS	40
6.4. ANÁLISE DE RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.....	41
6.5. AVALIAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂.....	43
6.6. ANÁLISE MORFOLOGICA DOS NANOCOMPÓSITOS	43
6.7. MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂.....	44
6.8. DISTRIBUIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ SOBRE O SUBSTRATO	45
6.9. DETERMINAÇÃO DO BANDGAP ÓPTICO	46
6.10. ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	46
7. CONCLUSÕES.....	47
8. ATIVIDADES FUTURAS	48
REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional que, por consequência, gera um aumento da atividade industrial para suprir as necessidades humanas. Os problemas ambientais devido as ações citadas têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observados através de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al., 2002).

Dentre as alterações observadas, a contaminação das águas naturais tem sido um dos maiores problemas da sociedade moderna. Por esta razão os órgãos governamentais de defesa do meio ambiente conscientizaram-se e criaram marcos regulatórios que limitam os níveis de emissão de poluentes. Aliado a essas normatizações, houve um aumento na procura por métodos e materiais capazes de tratar com eficiência e baixo custo os efluentes (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Com isso, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas e várias técnicas já são utilizadas baseadas em precipitação química, de adsorção, remoção orgânica, osmose inversa e membranas de fotocatalise para a remoção de poluentes orgânicos da água residual (EL SALIBY et al., 2013; GOMATHI DEVI et al., 2009; TANG et al., 2012). Dentre estas, a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando suspensão de partículas de TiO_2 , imobilizadas como catalizador, tem atraído muita atenção devido ao seu potencial de purificar águas residuais, que muitas vezes são descartadas de forma incorreta e ilegal pelas indústrias e residências (ALHAKIMI; GEBRIL; STUDNICKI, 2003; PARRA et al., 2004).

No entanto, a separação do pó fino de TiO_2 livre a partir da solução após a degradação é morosa e dispendiosa, apresentando algumas desvantagens na sua separação e recuperação (ASAHI et al., 2001).

Por estes motivos a utilização de TiO_2 imobilizado vem ganhando grande atenção em aplicações de campo. Muitas investigações de materiais e métodos tem sido desenvolvidos para aumentar a eficiência do processo e imobilizar o fotocatalisador TiO_2 em matrizes de suporte poroso, tais como sílica, alumina, zeólitos, carvão ativado, tratamento de colagem (HARADA et al., 1999), sol-gel (HIDAKA et al., 1995), cluster ionizado feixe (ICB), dentre outros (ANANDAN; YOON, 2003; DING et al., 2001). Mas a maior parte dos suportes estão ainda sob forma de grânulos e o

problema da separação e recuperação do fotocatalisador a partir do meio de reação ainda existe.

Dentre as matrizes utilizadas, as fibras de carbono (*CF*) apresentam propriedades apropriadas para este fim como: boa adsorção, coloração escura e estrutura de poros uniforme (DE MIGUEL et al., 2002; NOHARA et al., 2005). Possuem também forma de feltro ou de tecido pelo qual é preferível para manuseamento em comparação com suportes granulares. Além disso, o efeito sinérgico entre o TiO_2 e carbono pode retardar grandemente a recombinação dos elétrons foto-induzidos e buracos, que conduz ao melhor desempenho fotocatalítico do TiO_2 (WOAN; PYRGIOTAKIS; SIGMUND, 2009).

De acordo com Nohara et al. (2005), para obter-se um melhor desempenho na impregnação das nanopartículas faz-se necessário um tratamento superficial na *CF* utilizando ácido nítrico (HNO_3), que gera alterações topográficas, evidenciado pelo aumento da rugosidade superficial que acaba, facilitando a impregnação. Portanto, a *CF* com o devido tratamento em sua superfície, utilizando HNO_3 , foi selecionada como matriz para o carregamento de TiO_2 por dois métodos distintos. A primeira técnica utilizada foi por impregnação convencional em solução, onde a *CF* tratada com HNO_3 foi imersa em uma solução contendo nanopartículas de TiO_2 P25. A segunda técnica, utilizou nanopartículas de TiO_2 sintetizadas via síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (*MHS*), pelo qual permitiu a obtenção de nanopartículas menores, ou seja, maior área superficial, de diferente e bem definida morfologia. Essa técnica se utiliza de baixa temperatura, limpa, curto período de tempo de síntese e maior potencial de deposição sobre a superfície da *CF* (LIU; XUE; LI, 2008; ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011). As propriedades dos materiais foram caracterizadas, e a sua reatividade fotocatalítica foi demonstrada pela sua degradação fotocatalítica de soluções aquosas concentradas de rodamina B (*RhB*).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar os nanocompósitos com dióxido de titânio sobre substrato de fibra de carbono pelos processos de impregnação convencional e *MHS* visando aplicações de fotodegradação em corante rodamina B.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter nanopartículas de TiO_2 via *MHS*;
- Adquirir nanopartículas de TiO_2 convencionais;
- Adquirir o substrato *CF*;
- Modificar a superfície da *CF*, visando criar grupos funcionais;
- Impregnar as nanopartículas de TiO_2 sobre a *CF* via método convencional;
- Ancorar as nanopartículas de TiO_2 sobre a *CF* via método *MHS*;
- Avaliar estrutura e planos presentes;
- Analisar rugosidade e superfície;
- Identificar a quantidade de TiO_2 sobre *CF*;
- Avaliar as propriedades de fotodegradação dos nanocompósitos;
- Monitorar a degradação das substâncias tóxicas.

3. JUSTIFICATIVA

Do total de água disponível para consumo, cerca de 22% é utilizada nas diversas atividades industriais. Desta maneira, o interesse por métodos que reutilizem este bem, tem adquirido uma atenção especial dos órgãos governamentais em todo mundo (SOUZA, 2006). Efluentes derivados das indústrias têxteis quando não tratados adequadamente e lançados em águas naturais oferecem sérios riscos ao ecossistema (ZANONI; CARNEIRO, 2001) e a saúde humana (SASAKI et al., 2002) devido principalmente ao seu reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico (NAM; TRATNYEK, 2000).

O contato de certos corantes não fixados a fibras, ou seja, diretamente em contato com a pele do ser humano, pode resultar em problemas como dermatites, podendo agravar alergia respiratória por sintomas de asma e rinites alérgicas. Entretanto, o nível de risco provocado à população parece ser pequeno se comparado à ingestão destes compostos (SILVA, 2006). Os azo-corantes, dentre eles a *RhB*, representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no setor têxtil (ZAO et al., 2000), existe uma necessidade preocupante de desenvolver novas tecnologias de tratamento de efluentes visando, principalmente, esta classe de corantes.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. CORANTES INDÚSTRIAIS

Os corantes comercialmente utilizados são classificados segundo o *Colour Index (C.I.)* pela cor, estrutura e método de aplicação. O *Colour Index International* trata-se de uma base de dados de referência, mantida pela Sociedade de Corantes e Coloristas junto à Associação Americana de Químicos e Coloristas Têxteis. A primeira impressão de dados foi realizada em 1925 e serve até hoje como um banco de dados de produtos manufaturados de cores de referência comum usada por fabricantes e consumidores. De acordo com a *C.I.* existem mais de 28.000 corantes comercialmente disponíveis dos 45.000 atualmente produzidos. Cada tipo de corante tem o *C.I.* e o

nome genérico determinado pelas aplicações características e a cor (COSTA et al., 2012; VAN DER ZEE, 2002).

Dentre os corantes mais utilizados estão os corantes azóicos, que compreendem o grupo mais representativo e largamente empregado pertencente à família dos azocorantes (Figura 1), compreendendo a classe de compostos que apresentam a ligação –N=N– ligados a moléculas que se distinguem como mono-azo, di-azo e poli-azo (grupo azo).

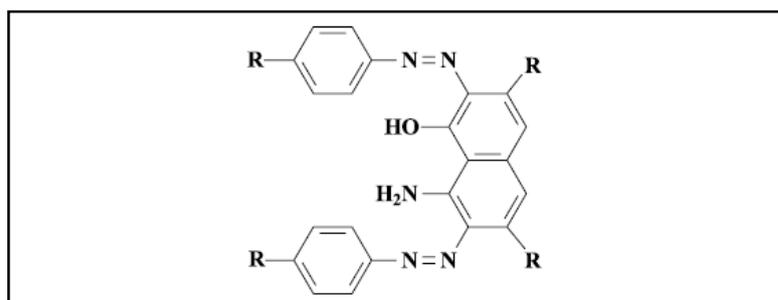
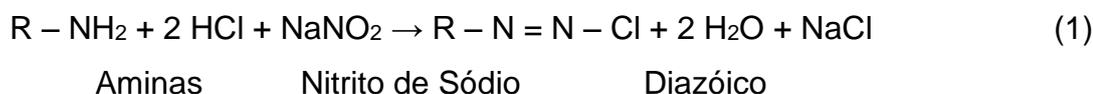


Figura 1 - Estrutura química característica do grupo cromóforo de um azocorante.

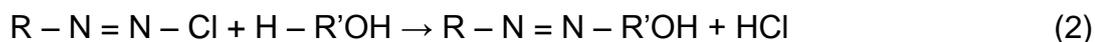
Fonte: Kunz, 2001, p. 1.

Os azo-compostos têm grande importância na indústria de corantes artificiais devido à coloração intensa, à estabilidade e à possibilidade de síntese a partir de substâncias de baixo custo. Este grupo representa cerca de 60% dos corantes utilizados em todo o mundo, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). A fabricação dos corantes azoicos é baseada nas reações de diazotização e condensação, que possibilita uma gama de ligações entre suas moléculas. A reação de diazotização consiste na transformação, por ácido nitroso, de aminas aromáticas primárias em compostos diazóicos (diazos). Reação esta que ocorre em meio aquoso e os produtos pouco estáveis se decompõem sob ação da luz, calor e alcalinidade, como mostra a reação 1 (SILVA, 2006).



A reação 2, refere-se à condensação que consiste na reação de um composto diazóico com fenol ou amina aromática e obtêm-se um corante azóico estável. Alguns

difenóis ou ácidos amino-nafetol-sulfônicos podem se condensar com duas moléculas de diazos idênticas ou diferentes, resultando em compostos diazóicos.



A outra parte da molécula do corante ligada ao grupo cromóforo é responsável pela fixação do corante à fibra (ERIKSSON-MANGOLD; ERLANDSSON; JANSSON, 1996).

Dentro deste grande grupo de corantes está presente a rodamina B (RhB), esta molécula é um nome genérico para uma família de corantes chamados fluoronas, cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e peso molecular de 479,02g/mol. As fluoronas apresentam aplicações como corantes e também como corantes laser em meio amplificador. São oferecidas como corantes traçantes para determinação de vazão e direção de fluxos d'água. Os corantes de rodamina fluorescem e podem ser medidos facilmente e a baixo custo com instrumento chamado fluorímetro (COSTA, 2009). Alguns trabalhos têm utilizado o corante catiônico do grupo xanteno *RhB* para avaliar a atividade de novos catalisadores, em virtude deste corante ser utilizado em vários processos, dentre eles, o tingimento de papéis, pedras preciosas e na produção de laser de corante (ASILTÜRK; ŞENER, 2012; YU; CAI; LIU, 2004). A *RhB* apresenta elevada resistência à degradação fotoquímica natural com uma redução de concentração de aproximadamente 20% após dois meses de exposição à luz solar (BERGAMINI, 2000)

4.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂), um semicondutor do tipo *n* (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008a), tem atraído muito atenção devido as suas excelentes características, as quais permitem o seu emprego no tratamento de águas contaminadas e conversão de energia solar em energia elétrica. Dentre as características responsáveis pela vasta gama de aplicações do TiO₂, é possível citar a sua não-toxicidade, a insolubilidade em água, a hidrofobicidade, disponibilidade com baixo custo e estabilidade contra fotocorrosão. Também pode-se citar como vantagem sua capacidade de ser suportado sobre vários tipos de substratos, tais como fibras, vidros

e metais, o que possibilita sua reutilização contínua (KUMAR; DEVI, 2011).

As estruturas cristalinas em que o TiO_2 se apresenta são a anatase, rutilo e brookita, sendo a fase anatase aquela que oferece maior atividade fotocatalítica, pois tem maior capacidade de reduzir O_2 para O_2^* em relação as demais fases. Os *band gaps* são diferentes para cada tipo de estrutura, sendo de 3,2eV para a estrutura do tipo anatase, 3,3eV para brookita e 3,0eV para rutila (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008a), estes valores estão diretamente associados a atividade fotocatalítica (AUGUGLIARO et al., 2007; BESSA et al., 2001; MARCONE et al., 2012).

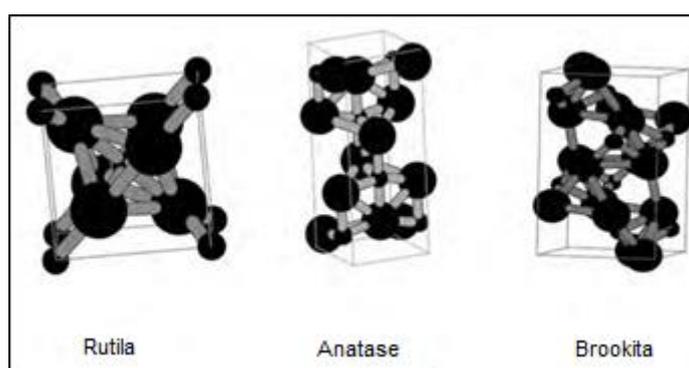


Figura 2 - Estrutura das diferentes fases dos polimorfos de dióxido de titânio.

Fonte: Kataoka, 2011, p. 23.

4.3. NANOPARTÍCULAS

O tamanho das partículas é uma característica importante, pois materiais que possuem escala nanométrica apresentam propriedades distintas daqueles com dimensões em escalas maiores. As propriedades óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e de transporte são diretamente relacionadas ao tamanho das partículas, sendo que existe um tamanho crítico, que é o limite entre propriedades comuns e as propriedades diferenciadas (ZARBIN, 2007).

Além do tamanho crítico, outro efeito importante em materiais nanoestruturados é a elevada razão entre área e volume (XIA et al., 2008).

As nanopartículas geralmente, apresentam elevada área superficial e seus átomos encontram-se na superfície com coordenação não satisfeita, aumentando assim, a energia da superfície e, conseqüentemente, da partícula, o que torna esses materiais ainda mais reativos (KATAOKA, 2011).

4.4. SÍNTESE DE TiO₂

O TiO₂ pode ser sintetizado a partir de vários métodos, os quais podem ser o hidrotérmico (CHEN; MAO, 2007; CHOI et al., 2010), o hidrotérmico assistido por radiação micro-ondas (*MHS*) (BANDAS et al., 2011; CUI et al., 2012; KHARISOV; KHARISSOVA; MÉNDEZ, 2012; WANG et al., 2011c), o sol-gel (CHEN; MAO, 2007), o solvotérmico (CHEN; MAO, 2007), a eletrodeposição (CHEN; MAO, 2007), o sonoquímico (CHEN; MAO, 2007) e a deposição química de vapor (*CVD*) (CHEN; MAO, 2007). Os métodos de síntese hidrotérmica convencional (*SHC*) e sol-gel são aqueles geralmente empregados quando se deseja a obtenção da fase anatase nanocristalina de TiO₂ (MURUGAN; SAMUEL; RAVI, 2006). Assim, inúmeros são os esforços empregados para produzir TiO₂ com a composição o mais próximo daquela considerada estequiométrica, melhorando assim as propriedades do material. No intuito de obter monofases, no caso da anatase, e cristalinidade, métodos de síntese com baixa temperatura em meios aquosos têm sido empregados para obtenção materiais com elevado grau de pureza (ZHAN et al., 2011).

Dentro da *SHC* destaca-se a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (*MHS*) pois trata-se de um método promissor para a síntese de nanopartículas de alta qualidade, quando comparado com outros métodos. Essa síntese possui características únicas, dentre elas as condições de temperaturas brandas (abaixo de 200°C), melhor reatividade entre os precursores por permitir uma mistura mais homogênea dos mesmos e um material resultante mais homogêneo, com morfologia nanoestruturada e de prescindir por tratamentos térmicos posteriores (ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011). Para a *MHS* uma solução aquosa contendo os precursores é colocada em um recipiente de politetrafluoretileno (*PTFE*), sendo este acondicionado em um reator, em aço, selado e então aquecido em forno à temperatura e tempo necessários (CHEN; MAO, 2007). A radiação micro-ondas acelera o aquecimento e as reações necessárias para a cristalização do material desejado. Aquecimento este gerado por dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. O segundo mecanismo é chamado

de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético (BRAGA et al., 2012).

A *MHS* tem sido utilizada para a cristalização de diferentes materiais cerâmicos e semicondutores, tais como o niobato de potássio (KNbO_3) (PAULA et al., 2008) e TiO_2 (MURUGAN; SAMUEL; RAVI, 2006).

4.5. SUBSTRATO – FIBRA DE CARBONO

O substrato é a parte inferior de uma camada (ou estrato) de qualquer natureza. As fibras de carbono podem ser utilizadas para este fim e pertencem a uma geração relativamente nova de materiais que apresentam como principais características uma combinação de baixo peso e elevada resistência mecânica, enquanto seu módulo de elasticidade depende do grau de orientação das fibras. Podem ser descritas como fibras que contêm pelo menos 90% de carbono, obtidas pela carbonização controlada de precursores apropriados (HEGDE; DAHIYA; KAMATH, 2004).

O primeiro registro do uso de fibras de carbono produzidas a partir do algodão deve-se a uma patente de Thomas Edson em 1878 que tinha como finalidade a obtenção de filamentos para lâmpadas elétricas incandescentes. Na década de 50 foram produzidos materiais à base de fibras de carbono que apresentavam um ganho de 30 vezes em relação a resistência à tração e de 17 vezes no valor do módulo de elasticidade, em comparação com materiais produzidos a partir de metais, possibilitando melhores desempenhos nas propriedades mecânicas e principalmente redução do peso, essenciais na indústria aeronáutica (RADOVANOVIC, 2000).

O carbono é um elemento químico que, na temperatura ambiente, possui sua forma mais estável conhecida como grafite ou carbono cristalizado. As fibras de carbono são compostas de 90% a 95% de carbono elementar em sua composição (amorfo e cristalino) e são produzidas pelo processo de carbonização ou pirólise de um filamento orgânico numa faixa de temperatura que varia entre 1000°C e 3000°C (ASKELAND; PHULÉ, 2003). O termo fibras de grafite é usado para fibras com mais de 99% de carbono, sendo produzidas pela carbonização a temperaturas finais entre 1800 e 3000°C (HUANG, 2009; PEEBLES, 1995). Devido sua coloração absorvem alta quantidade de luz visível e até mesmo ultravioleta (BOTELHO; PARDINI, 2011).

As fibras de carbono geralmente são produzidas a partir de três materiais orgânicos: *rayon* (polímero celulósico), poliácridonitrila (*PAN*) e piche (alcatrão de petróleo ou de carvão). Além do material de base, outros fatores influenciam nas características finais da fibra como: temperatura final de carbonização da fibra de carbono, etapas de oxidação antes da carbonização a diferentes temperaturas e atmosferas e também o tensionamento da fibra na etapa de oxidação ou carbonização (EDIE, 1998). Este último item é um dos métodos utilizados para orientar os planos basais da estrutura do grafite na direção axial da fibra, o que garante uma maior resistência mecânica (CHAND, 2000).

Existem mais de 100 tipos de fibras de carbono disponíveis para infinitas aplicações, desde a área civil, química, equipamentos esportivos, indústria espacial e etc. (HANCOX; MAYER, 1994)

4.6. ADESÃO ENTRE PARTÍCULAS E SUBSTRATO

O termo adesão é atribuído às forças atômicas e moleculares responsáveis em manter duas fases juntas (OLÁH ATTILA; VANCOSO, 2005). Existem outras definições para adesão, porém nenhuma é totalmente aceita universalmente. Porém, a adesão pode ser compreendida como atração entre dois corpos sólidos, com superfície de contato comum e produzida pela existência de forças atrativas intermoleculares de ação a curta distância (FELICETTI, 2008).

Adesão entre superfícies é dirigida pela deformação de dois corpos em contato e pelas forças de superfícies atuando entre eles. Estes dois fenômenos estão intrinsecamente acoplados e dependerão da deformação provocada pelas forças que estão agindo e da geometria dos corpos (TYKHONIUK et al., 2007).

Para um melhor entendimento teórico em relação a este assunto é necessário distinguir as forças envolvidas na adesão entre a partícula e o substrato.

Normalmente, a força de adesão entre corpos contíguos dá-se em virtude das forças de Van der Waals, eletrostática e capilar (RUMPF, 1977), mas o predomínio de uma ou várias destas forças depende das condições locais durante os experimentos e das propriedades físico-químicas dos materiais em contato. Teoricamente, todas estas forças são afetadas pelo formato da partícula, pela rugosidade da superfície, pelo tamanho da partícula, pela umidade relativa do ar e pela pressão de aplicação

do contato. Assim, a força de adesão total é admitida como o somatório dessas três forças (AHRENS et al., 2005).

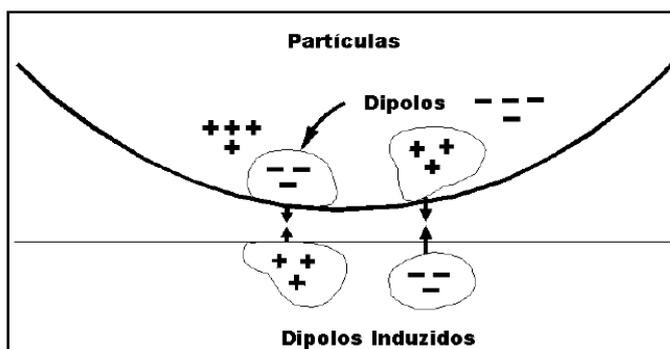


Figura 3 - Força de Van der Waals, onde os dipolos induzem dipolos complementares no material vizinho, produzindo forças atrativas.

Fonte: Felicetti, 2008. p. 4.

4.6.2. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

A adesão entre partículas pode ser influenciada a partir da mudança da morfologia das mesmas, podendo ser por atrito entre partículas ou acrescentando aerossóis entre elas ou partículas menores a sua superfície (OTT; MIZES, 1994). De modo geral, ambas as técnicas causam às partículas um contato mais íntimo e, por conseguinte uma maior adesão. O efeito da rugosidade da superfície pode ser mais rigoroso usando a aproximação da integração de Derjaguin, sendo assim, quanto maior o contato entre duas superfícies maior será a adesão (ISRAELACHVILI, 1992).

4.6.3. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE DAS SUPERFÍCIES NA FORÇA DE ADESÃO

É comum que superfícies planas e secas não adiram quando pressionadas entre si. Isto pode facilmente ser atribuído à rugosidade da superfície (TAYLOR; MAUGIS, 1996).

Quando uma superfície não é perfeitamente lisa, ou seja, apresenta rugosidades, a distância entre as duas esferas contatadas aumenta, aumentando consequentemente a força de Van der Waals, além da força entre as partículas e a rugosidade, portanto, a força total do sistema aumenta.

Dentro da faixa de tamanho (10 – 100 μ m), a força total de Van der Waals é virtualmente a mesma para esferas lisas quando as rugosidades forem menores que 0,01 μ m. Porém, a interação entre a rugosidade e a outra esfera original começa a dominar quando a rugosidade for maior que 0,1 μ m (FELICETTI, 2008).

4.6.3.1. FORMAS DE ATAQUE VISANDO CRIAÇÃO DE DEFEITOS E GRUPOS FUNCIONAIS EM FIBRA DE CARBONO

Quando se utiliza fibra de carbono (*CF*) como substrato ou matriz sem aplicação de tratamento prévio, estas podem produzir compósitos com baixa resistência ao cisalhamento interlaminar ou não apresentar uma adesão adequada de nanopartículas (NOHARA et al., 2005). Em virtude disto, numerosos métodos têm sido desenvolvidos para melhorar a molhabilidade e aumentar a quantidade de grupos funcionais na superfície da mesma (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001). A ligação interfacial entre os filamentos de carbono e a matriz de resina pode ser aumentada mediante o alargamento da área superficial proporcionando mais e maiores pontos de contato entre a fibra de ancoragem e a matriz, ou através do aumento da interação físico-química entre os componentes (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001; HULL; CLYNE, 1996).

Os métodos de oxidação são utilizados para oxidar o composto de *CF* num meio líquido ou gás, com objetivo de formar grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: carboxila, carbonila, lactona e/ou grupos hidroxila na superfície da fibra, ao mesmo tempo aumentando a área superficial da fibra de carbono (PITTMAN et al., 1997; Z.R. YUE , W. JIANG , L. WANG , S.D. GARDNER, 1999).

Segundo estudo realizado por Nohara et al. (2005), as *CF* apresentam melhores resultados quando tratadas com ácido nítrico (HNO₃) em comparação a outros métodos químicos e físicos tais como: ácido clorídrico, plasma de argônio e plasma de oxigênio. Conforme os resultados da figura 4 que representam análise de microscopia por força atômica (*AFM*).

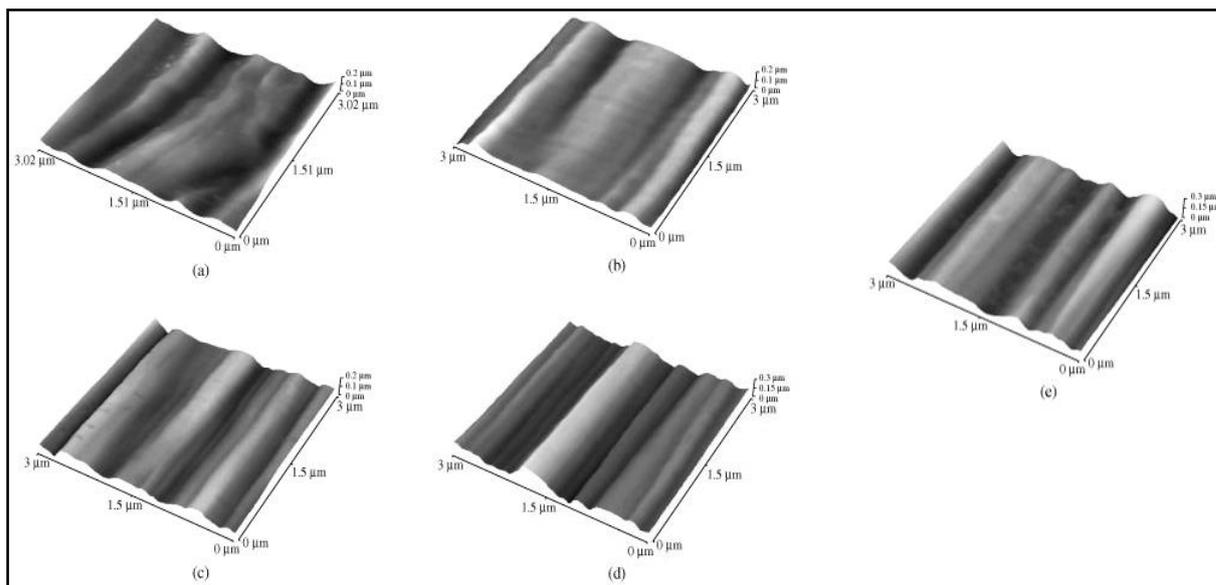


Figura 4 - Análises de microscopia de força atômica de fibra de carbono: a) não tratada; b) tratada com ácido clorídrico; c) tratada com ácido nítrico; d) plasma de argônio; e) plasma de oxigênio.

Fonte: Nohara et al. p. 4, 2005.

O estudo revelou que as *CF* tratadas com HNO_3 apresentaram maiores mudanças em suas topografias de superfície, evidenciado pelo aumento da rugosidade e área superficial causada pelo ataque ácido, além de ser mais viável e de melhor controle das variáveis além da formação de grupos funcionais ativos, que podem melhorar a adesão das nanopartículas com a fibra (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001; DRZAL et. al., 1993; PITTMAN et. al., 1997; NOHARA, et. al., 2005; WU; PITTMAN, 1995; LEWIS, 1989).

4.7. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO CORANTES

Segundo a literatura, as técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes têxteis são os processos que consistem de um pré-tratamento físico-químico, seguido de tratamento biológico (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Para cada tipo de técnica utilizada existem vantagens e desvantagens específicas, lembrando que a eficiência e a viabilidade de um determinado processo de tratamento dependem das características do efluente e do corante utilizado.

A figura 5 esquematiza de uma maneira geral os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes.



Figura 5 - Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais.

Fonte: Rodrigues, 2001, p. 8.

4.7.1. TRATAMENTOS FÍSICOS

Os tratamentos físicos são aqueles conhecidos pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (RODRIGUES, 2001).

De maneira geral, este tipo de tratamento permite uma depuração dos efluentes, porém as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas transferidas para uma nova fase que, embora apresente um volume reduzido, continua sendo um problema, pois os poluentes encontram-se concentrados e não degradados efetivamente (PEREIRA; FREIRE, 2005).

4.7.2. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos biológicos são os mais utilizados pelas indústrias devido a eficiência e a possibilidade de tratar grandes quantidades de efluentes, além do processo ser baseado na nutrição de micro-organismos pelo substrato a ser tratado (SOUZA, 2006). Em virtude de sua versatilidade, estes tratamentos são usados em uma gama de compostos orgânicos poluentes (PEREIRA; FREIRE, 2005). Esses processos são classificados em duas classes: anaeróbicos e aeróbios. A desvantagem é que os tingimentos de fibras têxteis costumam ser resistentes a este tratamento, o que implica na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos (DE SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

4.7.3. TRATAMENTO QUÍMICO – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: A FOTOCATÁLISE

O tratamento químico é estabelecido como uma tecnologia destrutiva de tratamento de efluentes e normalmente é utilizado em água destinada ao consumo humano (CAMEL; BERMOND, 1998). Nos últimos anos, este tratamento tem despertado grande interesse dos pesquisadores por apresentarem altos poderes de oxidação na degradação de uma gama de contaminantes orgânicos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm por objetivo a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, os quais são agentes oxidantes poderosos que apresentam alta reatividade e baixa seletividade. Estes também reagem com muitas moléculas orgânicas (e em alguns casos inorgânicas), apresentando constantes de reação da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (TERAN, 2014). O processo fotocatalítico é capaz de transformar substâncias prejudiciais em produtos inofensivos como CO_2 e H_2O , além de mineralizar uma ampla faixa de micropoluentes, evitando o acúmulo de produtos finais de oxidação (NAM; TRATNYEK, 2000).

Já os processos redutivos são normalmente baseados em reações com metais de valência zero, ou seja, geralmente ferro metálico e em meio ácido. São capazes de promover a redução de compostos nitroaromáticos e aromáticos clorados, nitrito e vários metais (NAM; TRATNYEK, 2000). Nos últimos anos, tem-se utilizado processos

redutivos para remediação inicial de compostos com origem antropogênica mais complexos pela redução de grupos funcionais críticos (PAVANELLI, 2010).

A fotocatalise ou processo fotocatalítico baseia-se na utilização de um óxido de metal semiconductor como catalisador e um oxigênio como receptor de elétrons, convertendo a energia solar em energia química e tendo capacidade de oxidar ou reduzir compostos químicos. Este processo ocorre em virtude da ativação de uma superfície semicondutora com a exposição desta à radiação na região do ultravioleta, absorvendo fótons com energia igual ou superior a energia de *gap* do semiconductor (MARQUES, 2014). A energia de *gap* é a energia necessária para promover a excitação eletrônica no semiconductor onde um elétron do orbital mais ocupado da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC) formando um elétron livre (e^-) e uma lacuna (h^+) na banda de valência (AKPAN; HAMEED, 2009).

Este processo tem utilizado como catalisador o TiO_2 por apresentar elevada estabilidade, alta atividade fotocatalítica e baixo custo (SILVA, 2006). A degradação de compostos orgânicos, como os corantes, a partir da ativação por luz UV é um modo alternativo para produzir os radicais hidroxila, que ocasionam a degradação das moléculas contaminantes presentes na solução, objetivando a remoção da cor e, conseqüentemente, de toxicidade (NEAMTU et al., 2004). Estes radicais ocasionam a degradação de moléculas de corantes a partir de luz UV em escala piloto em combinação com H_2O_2 e TiO_2 , resultando em uma completa remoção de cor e de toxicidade (DANESHVAR et al., 2005; MERIÇ et al., 2005).

As reações de formação dos radicais e a oxidação dos compostos orgânicos na superfície do semiconductor por exemplo, utilizando o TiO_2 , podem ser representadas pelas reações abaixo (AKPAN; HAMEED, 2009).



Normalmente esses processos são utilizados de forma combinada com intuito de atingir o melhor desempenho possível no tratamento. Quando o semicondutor de TiO_2 recebe excitação da luz UV gera um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência (3). O buraco (h^+) formado pode oxidar a molécula de H_2O formando o cátion H^+ e o radical hidroxila OH^\cdot (4). Esse mesmo buraco (h^+) pode oxidar o ânion hidroxila OH^- em radical hidroxila (5). O elétron gerado em contato com o oxigênio dissolvido em H_2O ou adsorvido na superfície TiO_2 , o reduz para ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ (6) e, ao reagir com um cátion H^+ , forma o radical hidroperoxila HO_2^\cdot , que possui um potencial de redução de 1,70V contra o eletrodo normal de hidrogênio (ENH) (7). Esses radicais formados apresentam um grande potencial para degradação do corante, principalmente o radical hidroxila que apresenta um alto potencial de redução de 2,80V em relação ao ENH (8). O buraco e o elétron gerados podem, respectivamente, oxidar (9) e reduzir (10) o corante (MARQUES, 2014). Vários pesquisadores citam a capacidade do uso de semicondutores visando o efeito fotocatalítico para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. Em um destes estudos, o corante *RhB* foi oxidado em contato com o TiO_2 na estrutura anatase com 5nm de diâmetro, o qual foi impregnado sobre a superfície do carbono ativo excitado pela irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio, variando o comprimento de ondas na região do UV até a região do visível. Depois de 20min do início da reação os autores observaram a decomposição de 96% da *RhB* e também notaram a presença de compostos intermediários que foram mineralizados em CO_2 e H_2O (HE et al., 2009).

4.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.8.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X é utilizada para a obtenção de características estruturais de materiais e permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de sínteses. O funcionamento do difratômetro consiste basicamente na geração de raios-X através do bombardeamento de elétrons em um alvo metálico, fazendo com que os elétrons mais internos sejam ejetados do átomo constituinte do metal e,

consequentemente, os elétrons das camadas externas decaem emitindo os raios-X. No equipamento obtém-se um registro gráfico dos sinais proveniente das reflexões originadas dos detectores eletrônicos de radiação. Os raios-X atingem a amostra e são espalhados coerentemente obtendo-se as informações citadas (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, empregando o método de pó utilizando varredura em ângulo de 10° a 80°.

4.8.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo de estruturas contendo carbono e que permitiu um grande avanço no entendimento das propriedades eletrônicas é a espectroscopia Raman. A versatilidade dessa técnica permite o estudo dos mais variados tipos de amostras. A espectroscopia Raman fornece informações quanto à estrutura eletrônica e vibracional da amostra em questão. Os modos vibracionais mais estudados são: (a) modo radial de respiração (ocorre na região de baixo número de onda), (b) a banda *G*, que fornece informações sobre o caráter metálico ou semicondutor; (c) a banda *D* é o modo proveniente da desordem estrutural. O deslocamento em número de onda da banda *G* e a intensidade da banda *D* fornecem informações importantes sobre as mudanças na estrutura (LIU et al., 2015). Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos no equipamento Raman Renishaw inVia Spectrometer, modelo T64000, equipado com triplo monocromador e acoplado a um detector do tipo CCD. Foi utilizado o laser de íons de argônio com $\lambda=532\text{nm}$, como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos observando a radiação espalhada a 180° da radiação incidente (“*back scattering*”). A partir da espectroscopia de Raman é possível verificar as bandas características da fibra de carbono e das nanopartículas de TiO_2 , bem como observar uma possível interação entre os componentes em questão.

4.8.3. MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA (AFM)

Esta técnica consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova. A ponta é disposta sobre uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra, forças de interação defletem a alavanca. Esta deflexão é medida por um sistema de detecção de posição, onde o sinal de erro gerado é enviado para o circuito de realimentação do microscópio. A distância ponta-amostra é então ajustada pela mudança na posição de um scanner piezoelétrico, de modo a manter constante a força medida pela alavanca. Estas variações de posição são calibradas com padrões de altura. Desta maneira, o mapa destas variações nos fornece a topografia da superfície (NOY; VEZENOV; LIEBER, 1997; SARID, 1991).

As devidas análises foram realizadas em um microscópio de força atômica (AFM; SPM-9700, Shimadzu, Japan) utilizando modo não contato com velocidade de scan de 1,0Hz.

4.8.4. ÁREA SUPERFICIAL

A determinação da área de superfície das nanopartículas foi realizada usando a teoria de adsorção multimolecular junto a medição da adsorção física de gás N₂ a uma temperatura de -196°C pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (*BET*). As isotérmicas de adsorção e dessorção visam a determinação da área superficial específica (S_{BET}) do material. As medidas foram obtidas em um analisador de área superficial (BELSORP-mini, BEL Japan, Japão). Foram pesados 0,246g de cada uma das amostras e posteriormente estas foram secadas a 120°C sob uma corrente de N₂ durante 3h.

4.8.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise microestrutural e morfológica da superfície dos materiais. O princípio de funcionamento dos microscópios eletrônicos ocorre pela incidência de um fino feixe

de elétrons, alinhado e focalizado por uma série de conjuntos de lentes condensadoras e objetivas que, quando interagem com a amostra promovem uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios x característicos, Auger, fóton, dentre outros). Para cada tipo de radiação existe um detector distinto que quando combinados podem fornecer informações sobre topografia, composição química e cristalografia.

Para a realização do preparo da amostra deve-se ter cuidado com a limpeza do ambiente devido a contaminações, umidade controlada do ambiente, umidade da amostra (como o equipamento trabalha sob condições de alto vácuo deve-se retirar toda água e/ou solventes) e também condutibilidade da amostra (amostras não condutoras devem ser recobertas com uma camada de ouro).

4.8.5.1. CAMPO DE EMISSÃO DE ELÉTRONS (FESEM)

Para melhorar a qualidade das imagens em altas resoluções ($>10.000x$) emprega-se a *field-emission electron gun*, que possui capacidade de ampliação de 1.000.000 a 2.000.000x, dependendo do tipo de amostra. Devido a esta capacidade, esta técnica permite diversas aplicações em microeletrônica, amostras sensíveis ao feixe de elétrons e principalmente caracterização de nanoestruturas, porém necessita emprego de um ultra-vácuo ($<10^{-9}$ Torr) e baixa aceleração de voltagem ($\leq 5kV$). Para realização das micrografias em alta qualidade foi utilizado um microscópio de varredura de alta resolução FESEM de marca JEOL e modelo 7500F.

4.8.5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

As micrografias das nanopartículas de TiO_2 comercial, a partir do P25 e de TiO_2 obtido em laboratório por MHS, foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (JEM 1200 EXII, JEOL, Japão) operando a 80kV. A suspensão coloidal foi obtida em isopropanol e posteriormente dispersa utilizando um banho de ultrassom durante 15min. As amostras foram depositadas sobre grid de cobre contendo um filme de carbono (400 mesh Cu, Ted Pella, EUA).

4.8.6. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Na fluorescência por raios-X a energia adquirida pelo sistema pode ser emitida sob a forma de radiação de mesmo comprimento de onda da radiação incidente, embora decaimentos não-radiativos possam ocorrer no processo de emissão. No fenômeno de fluorescência a energia da onda emitida é menor do que a da onda incidente e, portanto, de maior comprimento de onda. Como este processo envolve níveis de energia característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também caracterizada. Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. A intensidade emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). Com isto, são permitidas análises químicas não destrutivas e sem uso de calibração individual, utilizando para isto parâmetros fundamentais (TIPLER, 2001) com preparação simplificada das amostras e detecção comparável às técnicas de absorção atômica.

O equipamento utilizado para realização das análises semi-quantitativas de TiO₂ foi um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDX-720, Shimadzu, Japão).

4.8.7. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção UV-Vis é utilizada para a obtenção de informações sobre a absorção de uma amostra, a qual é inserida em um caminho óptico, então uma fonte de luz UV-Vis é passada pela amostra em um certo comprimento de onda ou uma faixa de comprimentos de ondas e o equipamento mede o quanto de luz é absorvida pela amostra. (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994). Utiliza-se bastante desta técnica em virtude de sua robustez, custo relativamente baixo e do grande número de aplicações.

O princípio de funcionamento ocorre quando a radiação eletromagnética contínua passa através de um material transparente e uma parte desta radiação pode ser absorvida. Como resultado da absorção de energia os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de

energia mais alta (estado excitado), processo este quantizado (LOPES, 2008). A radiação eletromagnética que é absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. A parte de uma molécula responsável pela absorção de luz é chamada de cromóforo.

Esta técnica é fundamentada na lei de *Lambert-Beer*, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se a equação 1:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon bc \quad (1)$$

Na equação 1, A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. O termo “ c ” é a concentração da espécie absorvente, “ b ” é a distância percorrida pelo feixe através da amostra e ϵ é o coeficiente de absorção molar da espécie (PERKAMPUS, 1992).

Um espectrofotômetro UV-Vis mede a quantidade de luz absorvida a cada comprimento de onda nas regiões UV (300-380nm) e visível (380-780nm) do espectro. A relação $A = \epsilon bc$ indica que a quantidade de absorção por uma amostra em determinado comprimento de onda depende de sua concentração.

Neste caso, as análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram úteis para avaliar se houve degradação da *RhB*. Todas as amostras dos experimentos de degradação que foram submetidas a esta análise foram diluídas com água destilada.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro (UV-Vis Cary 100, Agilent, EUA) utilizando-se cubetas de quartzo.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAS PRIMAS

A fibra de carbono obtida comercialmente da empresa Diprofiber é constituída por 3000 filamentos com diâmetro de 7 μ m e massa específica de 1,76g/cm³. As nanopartículas de TiO₂ P25 utilizadas foram obtidas da empresa Degussa. Ácido nítrico concentrado (65%), rodamina B, acetona, etilenoglicol, álcool etílico absoluto, ácido cítrico e hidróxido de amônia (27%) foram utilizados da marca Synth e isopropóxido de titânio IV (97%) marca Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e apresentavam grau analítico ou superior. Em todos os experimentos foi utilizado água destilada.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR RADIÇÃO MICRO-ONDAS

A *SHM* de TiO₂ puro foi realizada conforme metodologia descrita por Wang et al. (2011) com algumas modificações (Figura 6). Na primeira etapa da síntese foi obtido o glicolato de titânio pela mistura e homogeneização de duas soluções, uma com 100mL de acetona e 0,5mL de água destilada e a outra com 20mL de etilenoglicol e 0,5mL de isopropóxido de titânio. A suspensão resultante da mistura das duas soluções foi deixada sob agitação rápida durante 15min, com posterior repouso de 1h. Decorrido o tempo de repouso, o precipitado de glicolato de titânio foi coletado do fundo do Bécker, lavado três vezes com álcool etílico absoluto e seco em estufa a 50°C por 12h.

Na segunda etapa (Figura 6), para completar a síntese do TiO₂, o glicolato de titânio seco foi disperso em solução de 25mL de água destilada e 25mL de álcool etílico absoluto e mantido em banho ultrassônico durante 1h. Após este período, a solução foi colocada em um reator de 160mL de PTFE (politetrafluoretileno) e

aquecida em forno micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil) usando radiação de 2.45GHz com potência controlada automaticamente pelo equipamento (máximo 1000W) de maneira a manter a temperatura estável em 150°C por 20min, seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Em seguida, a solução contendo o TiO₂ foi lavada com álcool etílico absoluto, centrifugada e seca em estufa à 50°C por 12h e armazenada em microtubo plástico a temperatura ambiente (TiO₂-MHS).

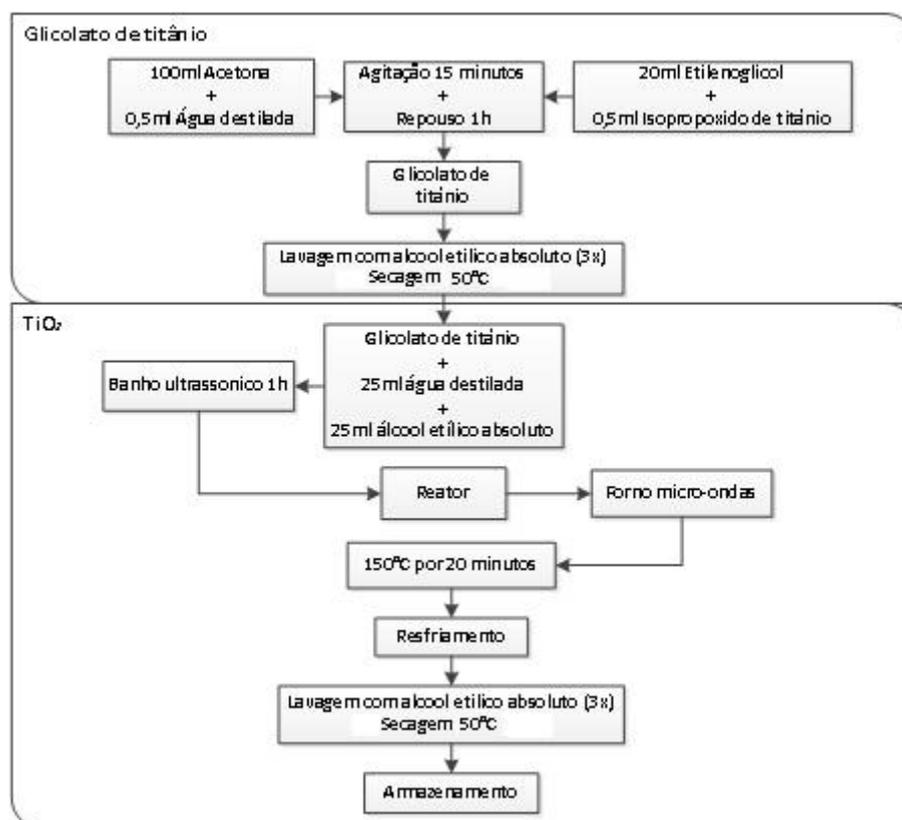


Figura 6 - Fluxograma da metodologia para a síntese de dióxido de titânio via síntese hidrotérmica assistido por radiação micro-ondas.

5.2.2. PREPARO DO SUBSTRATO

Para a criação de defeitos e aumento controlado da rugosidade superficial na CF para posterior imobilização das nanopartículas, foi utilizado HNO₃ (NOHARA et al. 2005).

As fibras passaram por um tratamento químico em soluções de ácido nítrico concentrado 65% durante 30min à temperatura de 100°C (Figura 7). Após o tratamento químico, as fibras foram lavadas em água destilada à 100°C e posteriormente secas em estufa a 50°C durante 1h, até total evaporação da água

(treated CF).

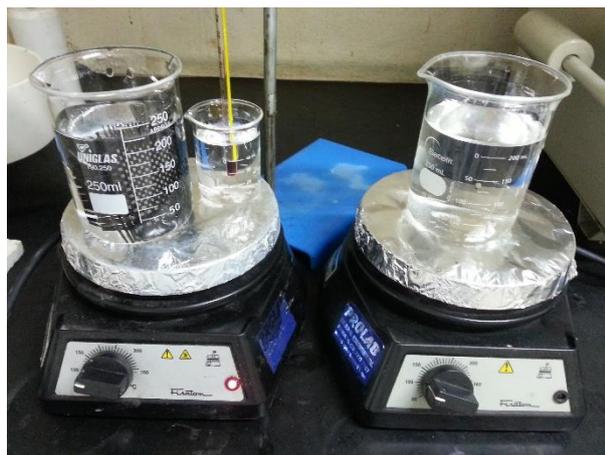


Figura 7 - Tratamento químico sobre a fibra de carbono em ácido nítrico.

5.2.3. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO VIA IMPREGNAÇÃO CONVENCIONAL

As nanopartículas de TiO_2 P25 convencionais foram pesadas e diluídas em água destilada formando uma solução aquosa de 1mM e dispersadas utilizando um banho ultrassônico (Unique, Ultracleaner 1400A, Brasil) durante 15 min. Posteriormente a amostra treated CF foi imersa na solução durante 24h (CF+P25).

5.2.4. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO VIA ANCORAMENTO

Para a obtenção do nanocompósito via ancoramento, foi utilizado a *SHM* do TiO_2 sobre *CF* conforme fluxograma representado pela figura 8. Iniciou-se pela dispersão de 0,10g de glicolato de titânio por 2h em solução contendo 25mL de água destilada e 25mL de álcool etílico absoluto utilizando banho ultrassônico. Paralelamente, um pedaço contendo 30 mm² da amostra treated CF foi colocado no vaso reacional de 160mL e em seguida adicionada a solução contendo o glicolato de titânio sobre a mesma. O processo de síntese foi conduzido em forno micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil) usando radiação micro-ondas de 2.45GHz com potência controlada automaticamente pelo equipamento (máximo 1000W) de maneira a manter a temperatura em 150°C por 20min, seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Após, o nanocompósito contendo nanopartículas de TiO_2 foi lavado em um Becker contendo água destilada, sendo esta trocada e o processo repetido até não ser mais

notado o desprendimento de TiO_2 na água. Seguido da lavagem, o nanocompósito foi seco em estufa à 50°C durante 12h e armazenado a temperatura ambiente (CF/ TiO_2 -MHS).

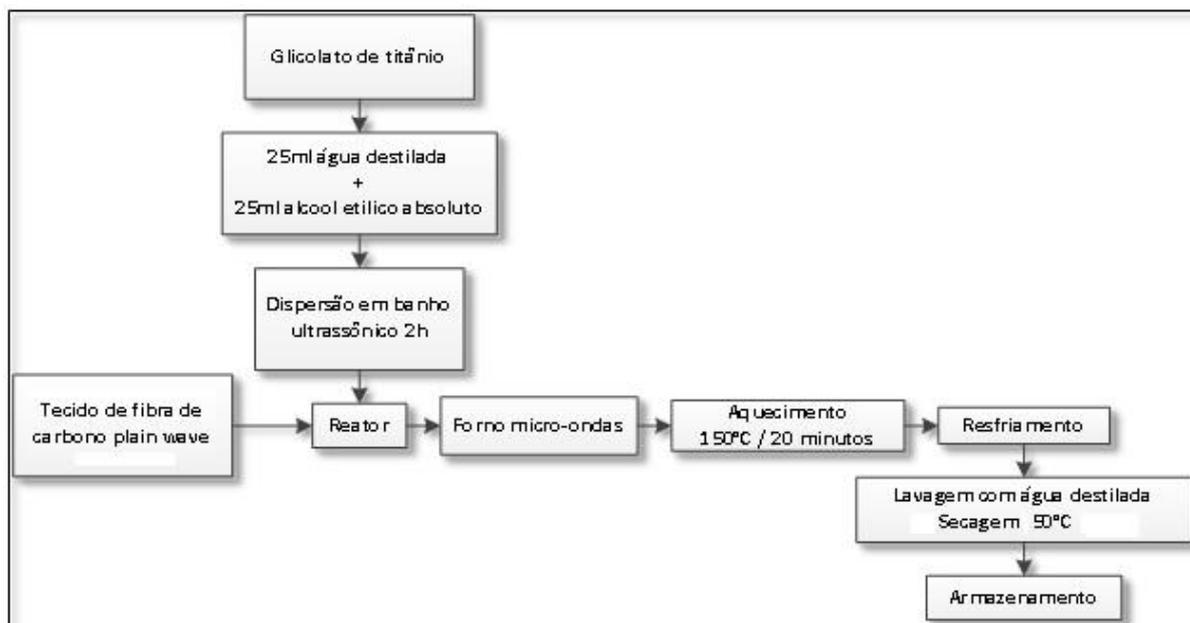


Figura 8 - Fluxograma da obtenção do nanocompósito via ancoramento das nanopartículas de dióxido de titânio.

5.2.5. FOTODEGRADAÇÃO DE RODAMINA B

Para realização dos testes fotocatalíticos, 50mL de soluções aquosas de RhB com uma concentração inicial de $2,10^{-7}$ M foi vazado em um Becker e utilizado como um modelo para avaliar a atividade fotocatalítica de nanocompósitos. Pedacos do nanocompósitos com área total de 30 mm^2 foram simetricamente imersos no Becker e colocados em uma célula de reação (Figura 9), e exposta a uma lâmpada de mercúrio de 160 W ($\lambda > 380\text{ nm}$) fixa ao longo do eixo da célula de reação. A distância entre a lâmpada e a solução foi mantida constante em 100mm. A reação fotocatalítica foi monitorizada por amostragem de 1,5mL de solução e processado em cada 30min para a medição da absorbância ($\lambda=553\text{nm}$) utilizando um espectrofotômetro.



Figura 9 - Célula de reação utilizada para o ensaio de fotodegradação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

Os padrões de difração de raios-X de TiO_2 P25 convencional e TiO_2 -MHS são mostrados na Figura 10. Todos os picos de difração referentes a amostra TiO_2 -MHS podem ser indexados a uma estrutura do tipo anatase de acordo com o padrão JCPDS n° 21-1272: $25,22^\circ$ (101); $37,81^\circ$ (004); $47,95^\circ$ (200); $54,39^\circ$ (105); $62,69^\circ$ (204). Para a amostra TiO_2 P25, o difratograma apresentou, como esperado, um pico referente também a fase rutilo em $27,4^\circ$ (110). As intensidades dos picos referente a amostra TiO_2 -MHS mostraram-se mais amplos e de intensidades mais baixas, indicando uma cristalinidade inferior e conseqüentemente menor tamanho de partícula. Os padrões de DRX dos nanocompósitos são inconclusivos devido aos picos sobrepostos da CF sobre as nanopartículas de TiO_2 .

A largura total à meia altura (FWHM) foi calculada a partir do pico correspondente ao plano (101), pois possui intensidade mais elevada em relação a estrutura de anatase. O tamanho de cristalito foi calculado usando a equação de Debye-Scherrer (Dhkl):

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (2)$$

Onde, D_{hkl} é o tamanho médio da partícula, K é uma constante para o cristalito (em formato esférico), λ é o comprimento de onda referente a linha $K\alpha$ de radiação do Cu, β (também denotado como $\Delta(2\theta)$) é o alargamento de linha a meia altura (FWHM) em radianos e θ é o ângulo de difração (KLUG; ALEXANDER, 1956). Determinou-se que as amostras de TiO_2 P25 convencional e TiO_2 -MHS exibiram domínio cristalográfico de 0,34 e 0,13nm, respectivamente.

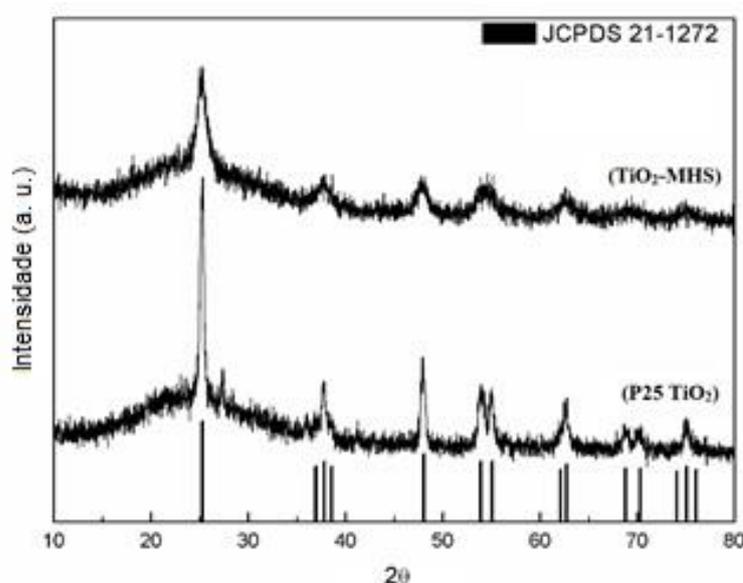


Figura 10 – Difratoograma de raios-X em comparação a ficha JCPDS n° 21-1272 referente a estrutura do tipo anatase do dióxido de titânio.

6.3. AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DOS NANOCOMPÓSITOS

A figura 11 mostra os picos de Raman próximos em 148, 400, 518, e 640 cm^{-1} , pelo qual são associados com a estrutura do tipo anatase para o TiO_2 (WANG et al., 2011b; XIANG; YU; JARONIEC, 2012; ZHANG et al., 2000). Dois outros picos de baixa intensidade e de banda larga estão localizados próximos a 1355 e 1582 cm^{-1} , correspondente a banda D (induzida por defeitos) e banda G (modo de grafite), do carbono respectivamente (ANGONI, 1998; MATTHEWS et al., 1999).

Os picos no espectro de Raman da amostra CF/ TiO_2 -MHS apresenta intensidades mais elevadas em comparação com o espectro da amostra CF+P25, provavelmente devido a uma maior homogeneidade de revestimento, como resultado

do emprego da *SHM*. Com base nos resultados obtidos a partir dos espectros de Raman, pode-se calcular a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D / I_G), visando avaliar o grau de desordem na *CF*. A razão entre as bandas (I_D / I_G) mostrou valores de 0,8565 para amostra treated *CF*, 0,8512 para as amostras *CF*+P25 e 0,8578 para as amostras *CF*/*TiO*₂-MHS. Os valores obtidos representam uma variação pouco significativa entre eles, indicando a ausência de mudança de fase, e a natureza de carbono grafítico (SP^2) sobre os fotocatalisadores, pelo qual, permaneceu constante mesmo após terem sido carregados com *TiO*₂ e sofrido radiação eletromagnética referente a radiação micro-ondas (KIM; KIM; YANG, 2012; ZHENG et al., 2014). Estes resultados também confirmam que o material obtido via *SHM* é referente a estrutura anatase de *TiO*₂ corroborando com os resultados de DRX apresentados na caracterização anterior.

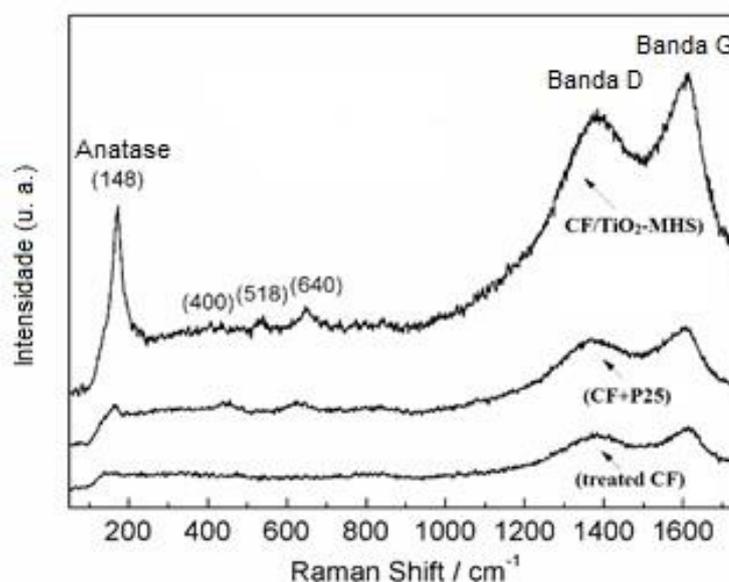


Figura 11 - Espectro Raman referente as amostras *CF*/*TiO*₂-MHS, *CF*+P25 e treated *CF*.

6.4. ANÁLISE DE RUGODIDADE DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

As micrografias de *AFM* estão representadas na figura 12, que mostram as modificações morfológicas da superfície da *CF*. A figura 12(a) mostra a *CF* como recebido, pelo qual, exibiu ranhuras típicas características do poliacrilonitrilo (*PAN*), referentes ao processo de fabricação (HE et al., 2006; NOHARA et al., 2005). As imagens obtidas por esta amostra também corroboram com as observações anteriormente relatadas (DILSIZ; WIGHTMAN, 1999), ou seja, o dimensionamento

produz alterações microscópicas na topografia da superfície. Na figura 12(b), as alterações são observadas na superfície da fibra resultante do tratamento com HNO_3 , obtendo-se valores mais elevados de Ra, confirmando assim, a eficácia do tratamento e permitindo uma melhor incorporação de nanopartículas em comparação com a fibra não tratada (NOHARA et al., 2005). Uma quantidade maior e mais dispersas podem ser observados sobre a superfície na amostra CF/TiO₂-MHS, como mostrado na figura 12(d), quando em comparação com a amostra CF+P25 referente a figura 12(c). Os valores de Ra de CF/TiO₂-MHS apresentaram-se inferiores aos dos CF+P25 devido o menor tamanho das nanopartículas presentes. Os valores de Ra estão resumidos na Tabela 1.

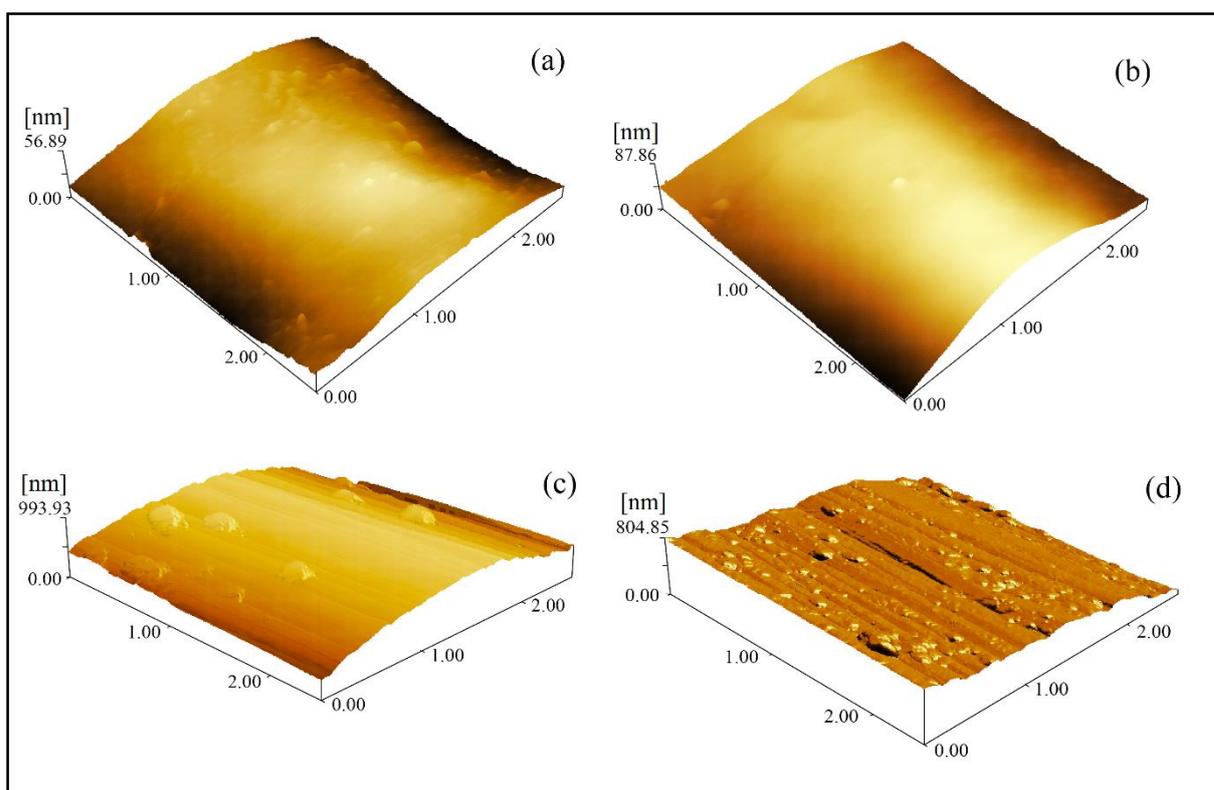


Figura 12 – Micrografias de força atômica das amostras de fibra de carbono: a) não tratada, b) treated CF, c) CF+P25 e d) CF/TiO₂-MHS.

Tabela 1 - Rugosidade média (Ra) entre as superfícies das amostras.

Amostra	Ra (nm)	Desvio padrão σ (nm)
não tratada	3,1	0,21
Treated CF	5,53	0,73
CF+P25	9,79	1,87
CF/TiO ₂ -MHS	7,54	0,82

6.5. AVALIAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂

A tabela 2 mostra as características de distribuições de tamanho de poros entre as nanopartículas de TiO₂-MHS e TiO₂ P25 convencional, obtidos pela medição isotérmicas de adsorção de azoto. Pôde ser confirmado que a área superficial da amostra TiO₂-MHS apresentou valor de 145,15 m²g⁻¹, ou seja, relativamente elevado quando comparado com o valor de 44,968 m²g⁻¹, referente a amostra TiO₂ P25 (WANG et al., 2014). Sugere-se que a amostra TiO₂-MHS, por apresentar alta área superficial, tem sua eficiência melhorada em relação a absorção de luz UV, apresentando assim um potencial elevado para adsorção de corantes. O diâmetro dos poros e volume também aumentou para amostra via *MHS*. Estes resultados são confirmados pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão na figura 14 (Informação de suporte).

Tabela 2 - Dados da análise BET das nanopartículas.

Amostra	TiO ₂ -MHS	P25 TiO ₂
BET área superficial (m ² g ⁻¹)	145.15	44.968
Volume total de Poros (cm ³ g ⁻¹) ^a	0.2689	0.0573
Diâmetro de Poro (nm) ^b	7.4112	5.1012

^a volume total de poros de um único ponto dos poros em P/P₀, 0.95

^b BJH diâmetro médio de dessorção dos poros

6.6. ANÁLISE MORFOLOGICA DOS NANOCOMPÓSITOS

As micrograficas de alta resolução (Figura 13), são referentes aos nanocompósitos preparados através das diferentes rotas sobre a *CF*. Na figura 13(a) e (b) referentes a amostra *CF*+P25, as nanopartículas de TiO₂ estão uniformemente distribuídas, mas encontram-se presentes em menor quantidade sobre a superfície da *CF* quando comparada com a amostra *CF*/TiO₂-MHS, representada pela figura 13(c) e (d). Isto pode ser explicado pelo fato de que materiais oriundos de carbono são bons absorvedores de micro-ondas (HUANG, 2009; MENÉNDEZ et al., 2010). Dado que estes materiais possuem alta condutividade térmica e possuem capacidade de converter a energia da radiação micro-ondas em energia térmica, o calor gerado é transmitido instantaneamente para os reagentes (MENÉNDEZ et al., 2010). Durante

a *MHS*, acredita-se que além da conversão de energia citada, o ancoramento das nanopartículas de TiO_2 sobre a *CF* ocorrem nas zonas preferenciais de síntese onde possuem maiores quantidades de grupos funcionais presentes, criadas pelo tratamento com HNO_3 . Isto explica a melhor integração das nanopartículas de TiO_2 sobre a *CF* quando obtidas via *MHS*. Pode-se relatar também que a dimensão dos aglomerados de partículas variam dependendo do solvente e da potência do microondas (PERIYAT et al., 2010).

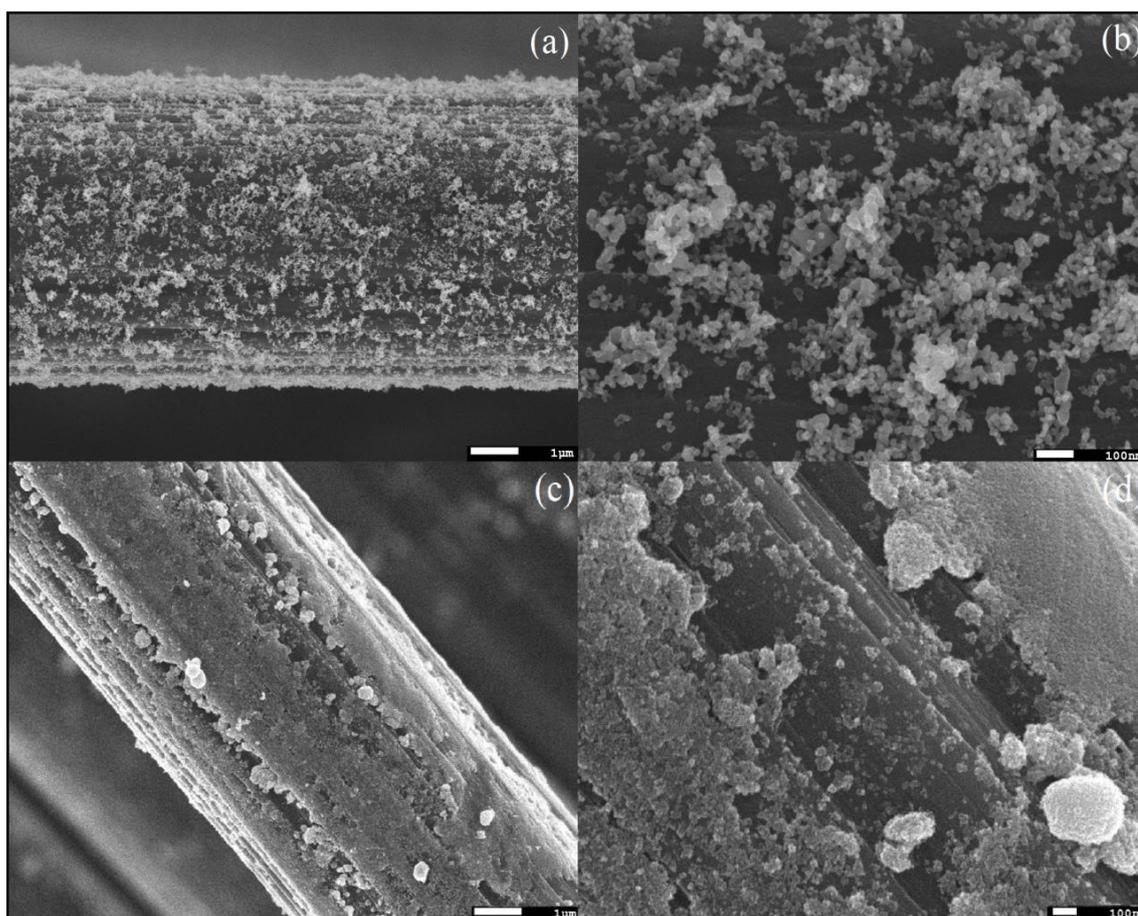


Figura 13 – Micrografias de alta resolução da fibra de carbono revestida com dióxido de titânio: (a) CF+P25 x10.000, (b), CF+P25 x50.000, (c), CF/TiO₂-MHS x10.000 e (d) CF/TiO₂-MHS x50.000.

6.7. MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

As micrografias TEM foram obtidas visando investigar a textura e morfologia das nanopartículas conforme ilustrado na figura 14. Foi possível observar as diferenças entre as nanopartículas em virtude das diferentes rotas de sínteses. A figura 14(a) referente a micrografia da amostra TiO_2 P25 convencional revela a morfologia irregular contendo alguns aglomerados, possuem um formato padrão e

tamanho médio de 25nm conforme esperado. A figura 14(b) representa amostra TiO₂-MHS, pelo qual, constitui de nanocristais interligados, com tamanho de partícula em torno de 10nm. Relatou-se também que este tipo de nanocristais estão intimamente ligados uns aos outros, apresentando uma pluralidade de poros formados pela interpartículas (WOAN; PYRGIOTAKIS; SIGMUND, 2009). Isto sugere que as nanopartículas de TiO₂-MHS possuem boas propriedades de transporte de carga, que podem ser confirmados junto a análise BET (Tabela 2). A figura 14(b) também demonstra que a amostra TiO₂-MHS apresenta uma estrutura policristalina esférica.

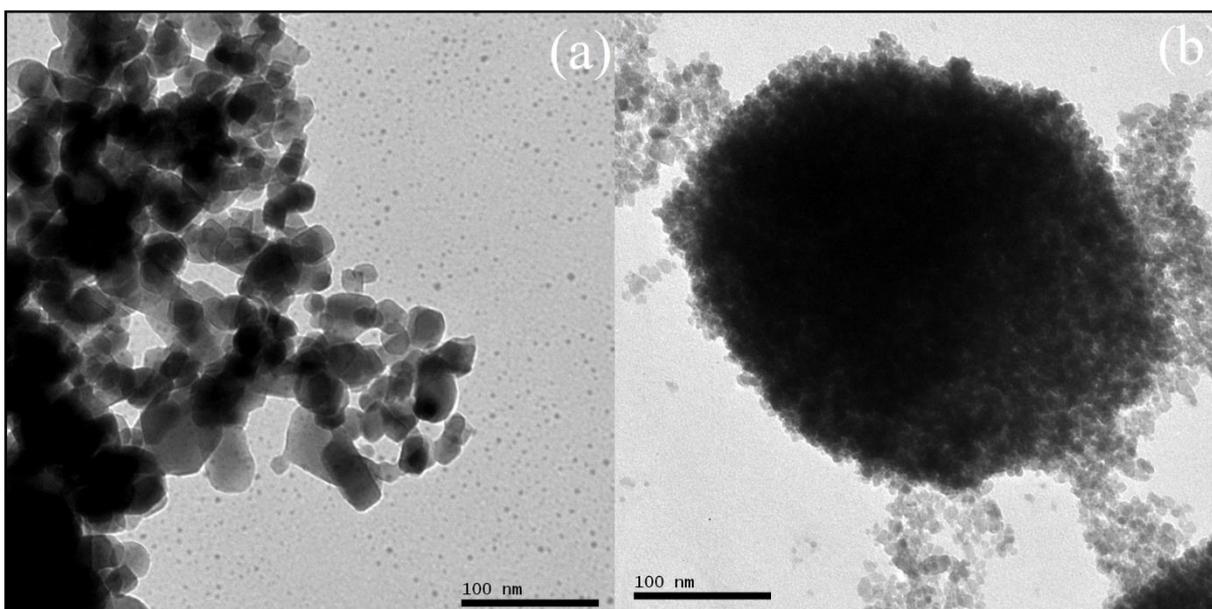


Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de dióxido de titânio: (a) TiO₂ P25 e (b) TiO₂-MHS

6.8. DISTRIBUIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ SOBRE O SUBSTRATO

Visando identificar semi-quantitativamente o elemento titânio (Ti) sobre a superfície dos nanocompósitos, foi utilizado um espectrômetro de raios-X, pelo qual, identificou maior quantidade de Ti na amostra CF/TiO₂-SHM quando comparada com a amostra CF+P25. Os resultados da análise estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da análise química semi-quantitativa dos nanocompósitos.

Amostra	Elemento	Resultado	Desv. Padrão	Proc. – Calc.	Linha	Int.(cps/uA)
CF/TiO ₂ -MHS	Ti	69.844%	(0.138)	Quan-FP	TiKa	12.4769
CF+P25	Ti	57.410 %	(0.260)	Quan-FP	TiKa	3.8737

6.9. DETERMINAÇÃO DO BANDGAP ÓPTICO

O bandgap óptico (E_{gap}) das nanopartículas de TiO₂ foram calculados segundo método Tauc (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Os valores obtidos foram de 3,09 e 3,23eV para as amostras TiO₂ P25 convencional e TiO₂-MHS, respectivamente. Estudos anteriores relataram valores de E_{gap} de 3,2eV para a fase anatase e 3,0eV para a fase rutilo do TiO₂ (CHEN; MAO, 2007; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008b; GAYA; ABDULLAH, 2008; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; PELAEZ et al., 2012). Assim, o resultado de 3,23eV obtido é compatível com valor referente a fase anatase, como suportado pelas análises de DRX e espectroscopia Raman. O resultado de 3,09eV para TiO₂ P25 convencional também é comparável com os valores previamente relatados entre 3,1 e 3,15eV para este material em virtude de sua estrutura química, confirmado pela análise de DRX (NAGAVENI et al., 2004; TREJO-TZAB; ALVARADO-GIL; QUINTANA, 2011).

6.10. ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica foi realizada durante o processo de remoção do corante RhB. Os resultados são mostrados na figura 15 e na tabela 4, onde sob irradiação UV (Figura 15 (a)), as taxas de remoção de RhB para a amostra CF/TiO₂-MHS mostrou uma maior eficiência fotocatalítica quando comparado com a amostra CF+P25 em condições semelhantes, bem como as amostras sem irradiação UV (Figura 15 (b)). A menor atividade fotocatalítica foi registrada sobre a amostra treated CF conforme esperado (JO; LEE; CHUN, 2014).

Os resultados sugerem também que os nanocompósitos atuaram na separação de RhB sob condições sem irradiação UV em razão de uma leve contribuição de

adsorção referentes ao substrato. A curva de adsorção obtida sob condições sem irradiação UV (Figura 15 (b)) expõe que a amostra CF/TiO₂-MHS atingiu sua capacidade de adsorção saturado de RhB em ~30%. Em geral, quanto maior for a relação entre o tamanho de partícula e área superficial, melhor serão as condições de fotodegradação, pois resulta em maior área de contato, sendo mais reativo e apresentando valores baixos de E_{gap} , ideais para esta aplicação.

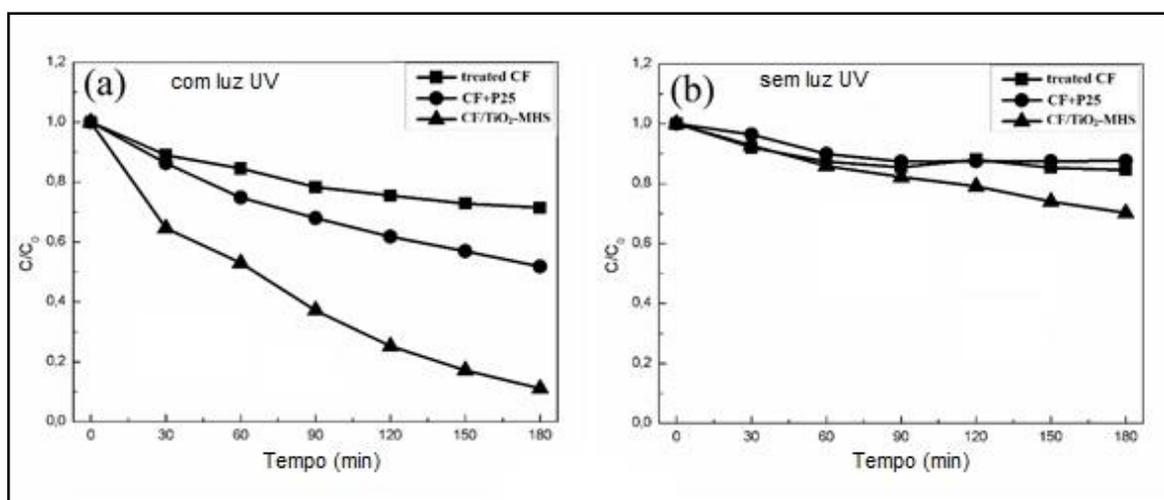


Figura 15 - Mudanças na concentração relativa do corante rodamina B utilizando as amostras diante das condições (a) com luz UV e (b) sem luz UV.

Tabela 4 - Comparação das taxas de remoção do corante rodamina B com e sem irradiação UV durante 180 min.

Fenômeno (%)	Treated CF	CF+P25	CF/TiO ₂ -MHS
Absorção + Fotocatálise	28.6	48.3	98.9
Absorção	19.4	12.3	29.8

7. CONCLUSÕES

O nanocompósito a base de CF com nanopartículas de TiO₂ ancoradas sobre sua superfície foi sintetizado com sucesso através da MHS quando comparado com método de impregnação convencional. Com o auxílio de um tratamento químico à base de HNO₃, foi possível criar grupos funcionais e criar defeitos, pelos quais, auxiliaram no ancoramento das nanopartículas. Este método oferece uma rápida, limpa e econômica síntese, produzindo uma camada homogênea de TiO₂ com espessura controlada. As nanopartículas obtidas via MHS exibiram formas esféricas, de poros abundantes e alta área superficial quando comparadas com as

nanopartículas convencionais P25, o que aumentou o desempenho fotocatalítico do nanocompósito. A síntese bem sucedida, foi resultado da irradiação micro-ondas que difere de outras técnicas de aquecimento e virtude de sua capacidade de penetração, permitindo aquecer rapidamente o material, conduzindo assim, a síntese eficiente e rápida. Combinando as vantagens de ambos materiais, TiO₂-MHS e treated CF, o nanocompósito com características flexíveis pode ser aplicado em várias áreas, incluindo a fotodegradação de poluentes orgânicos.

Estes resultados foram confirmados pela caracterização físico-química via DRX, Raman, AFM, BET, FESEM, MET, EDX, e UV-VIS, que determinou a capacidade de fotodegradação do nanocompósito.

8. ATIVIDADES FUTURAS

- Avaliar a eficiência do nanocompósito em relação a atividade fotocatalítica repetidamente com a mesma amostra.

REFERÊNCIAS

- AHRENS, F. et al. INVESTIGATION OF PAPER DRYER PICKING , WEB TRANSFER AND QUALITY ISSUES USING A NEW WEB ADHESION AND DRYING SIMULATOR. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 02, p. 217–225, 2005.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review** *Journal of Hazardous Materials*, 2009.
- ALHAKIMI, G.; GEBRIL, S.; STUDNICKI, L. H. Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 103–109, 2003.
- ANANDAN, S.; YOON, M. Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 1, p. 5–18, 2003.
- ANGONI, K. A study of highly ordered carbons by use of macroscopic and microscopic Raman spectroscopy. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCES**, v. 33, p. 3693–3698, 1998.
- ASAHI, R. et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, v. 293, n. July, p. 269–272, 2001.
- ASILTÜRK, M.; ŞENER, Ş. **TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities** *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. United States of America: [s.n.].
- AUGUGLIARO, V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations : A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, n. 2006, p. 127–144, 2007.
- BANDAS, C. et al. Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂. **Politehnica**, v. 56, n. 70, p. 81–84, fev. 2011.
- BERGAMINI, R. B. M. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. n. 1, p. 1–6, 2000.
- BESSA, E. et al. Photocatalytic / H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 125–134, 2001.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **introdução à difração de raios X em cristais**. 1. ed. Ceará: [s.n.].

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. Efeito da Degradação Ambiental nas Propriedades de Cisalhamento de Compósitos PPS / Fibra de Carbono Effect of Environmental Degradation on Shear Properties of PPS / Carbon Fiber Composites. **Polimeros**, v. 21, p. 161–167, 2011.

BRAGA, A N. S. et al. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas : Uma revisão da literatura. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 215–220, 2012.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 51–57, 2001.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208–3222, 1998.

CHAND, S. Carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 6, p. 1303–1313, 2000.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHOI, M. G. et al. Lithium-ion battery anode properties of TiO₂ nanotubes prepared by the hydrothermal synthesis of mixed (anatase and rutile) particles. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5975–5983, ago. 2010.

COSTA, L. L. **Universidade de Brasília**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2009.

COSTA, M. C. et al. EFFECT OF DYE STRUCTURE AND REDOX MEDIATORS ON ANAEROBIC AZO AND ANTHRAQUINONE DYE REDUCTION. **Quimica Nova**, v. 35, n. 3, p. 482–486, 2012.

CUI, L. et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. **Materials Letters**, v. 75, p. 175–178, fev. 2012.

DANESHVAR, N. et al. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: Influence of operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, n. 1-3, p. 155–160, 2005.

DE MIGUEL, S. R. et al. Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF). **Applied Catalysis A: General**, v. 232, n. 1-2, p. 237–246, 2002.

DE SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1105–1114, 1999.

DING, Z. et al. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition. **Catalysis Today**, v. 68, p. 173–182, 2001.

EDIE, D. D. THE EFFECT OF PROCESSING ON THE STRUCTURE PROPERTIES OF CARBON FIBERS *. **Carbon**, v. 36, n. 4, p. 345–362, 1998.

EL SALIBY, I. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen-titanate nanofibres produced by a peroxide method. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4115–4125, 2013.

ERIKSSON-MANGOLD, M.; ERLANDSSON, S. I.; JANSSON, G. The subjective meaning of illness in severe otosclerosis: a descriptive study in three steps based on focus group interviews and written questionnaire. **Scandinavian audiology. Supplementum**, v. 43, p. 34–44, 1996.

FELICETTI, M. A. **Investigação da influência do tamanho das partículas de materiais pulverulentos sobre a força de adesão em diferentes substratos aplicando a Técnica Centrífuga** **Investigação da influência do tamanho das partículas de materiais pulverulentos sobre a força d.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

FUJISHIMA, A; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, dez. 2008a.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008b.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GOMATHI DEVI, L. et al. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 459–467, 2009.

HANCOX, N. L.; MAYER, M. R. **Desing data for reinforced plastcs.** [s.l: s.n.].

HARADA, M. et al. Preparation of Titanium Oxide Photocatalysts Loaded on Activated Carbon by an Ionized Cluster Beam Method and Their Photocatalytic Reactivities for the Degradation of 2-Propanol Diluted in Water. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 213, n. Part_1, p. 59–65, 1999.

HE, J. et al. Controlled interface between carbon fiber and epoxy by molecular self-assembly method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2-3, p. 388–393, 2006.

HE, Z. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1477–1486, 2009.

HEGDE, R. R.; DAHIYA, A.; KAMATH, M. G.

<http://web.utk.edu/~mse/Textiles/CARBON%20FIBERS.htm>. Disponível em: <<http://web.utk.edu/~mse/Textiles/CARBON FIBERS.htm>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

HIDAKA, H. et al. Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 8244–8248, 1995.

HUANG, X. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, v. 2, n. 4, p. 2369–2403, 2009.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2. ed. Melbourne: [s.n.].

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.

ISRAELACHVILI, J. Intermolecular and superface forces. **Academic press**, n. 2, p. 161–164, 1992.

JO, W.-K.; LEE, J.; CHUN, H.-H. Titania Nanotubes Grown on Carbon Fibers for Photocatalytic Decomposition of Gas-Phase Aromatic Pollutants. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1801–1813, 2014.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2011.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MÉNDEZ, U. O. Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds. **Intech open science**, n. 5, p. 107–140, 2012.

KIM, C. H.; KIM, B. H.; YANG, K. S. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. **Carbon**, v. 50, n. 7, p. 2472–2481, 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials. **Acta Metallurgica**, v. 4, n. 1, p. 102, 1956.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light : Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, n. 46, p. 13211–13241, set. 2011.

LIU, D. et al. Crosslinked Carbon Nanotubes/Polyaniline Composites as a Pseudocapacitive Material with High Cycling Stability. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 1034–1047, 2015.

LIU, M.; XUE, D.; LI, K. Soft-chemistry synthesis of LiNbO₃ crystallites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1-2, p. 28–31, 2008.

LOPES, R. P. **Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS)**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

MARCONE, G. P. S. et al. Ecotoxicity of TiO₂ to *Daphnia similis* under irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 436–442, 2012.

MARQUES, J. F. Z. **Síntese e caracterização de sistemas nanoestruturados para fotoeletrocatalise**. [s.l.] Centro Universitário Franciscano de Santa Maria, 2014.

MATTHEWS, M. et al. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. **Physical Review B**, v. 59, n. 10, p. R6585–R6588, 1999.

MENÉNDEZ, J. A. et al. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 1–8, 2010.

MERIÇ, S. et al. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desalination**, v. 173, n. 3, p. 239–248, 2005.

MURUGAN, A. V.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 60, n. 4, p. 479–480, fev. 2006.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos Matemáticos para correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X,. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531–539, 2001.

NAGAVENI, K. et al. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, 2004.

NAM, S.; TRATNYEK, P. G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1837–1845, 2000.

NEAMTU, M. et al. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 61–68, 2004.

NOHARA, L. B. et al. Evaluation of Carbon Fiber Surface Treated by Chemical and Cold Plasma Processes. **Carbon**, v. 8, n. 3, p. 281–286, 2005.

NOY, A.; VEZENOV, D. V.; LIEBER, C. M. Chemical Force Microscopy. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 381–421, 1997.

OLÁH ATTILA; VANCOSO, G. J. Characterization of adhesion at solid surfaces : Development of an adhesion-testing device. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2803–2823, 2005.

ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, n. 3, p. 204–220, 2012.

OTT, M. L.; MIZES, H. A. Atomic force microscopy adhesion measurements of surface- modified toners for xerographic applications. **A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 87, p. 245–256, 1994.

PARRA, S. et al. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 2, p. 107–116, 2004.

PAULA, A. J. et al. Synthesis of KNbO₃ nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2581–2584, jun. 2008.

PAVANELLI, S. P. **Degradação de corantes da industria Alimentícia por processos oxidativos e Redutivos** Tese de Mestrado Belo Horizonte, 2010.

PEEBLES, L. H. **Formation, structure, and properties**. Flórida: [s.n.].

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.

PERIYAT, P. et al. Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO₂ for electrochromic displays. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3650, 2010.

PERKAMPUS, H.-H. **Spectroscopy and its Applications**. Berlin: [s.n.].

PITTMAN, C. U. et al. **Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine** Carbon, 1997.

RADOVANOVIC, E. **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo Fibras de Carbono**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2000.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2001.

RUMPF, H. **Particle Adhesion**. 77. ed. New York: [s.n.].

SARID, D. **Scanning Force Microscopy; With Application to Electric, Magnetic, and Atomic Forces**. Oxford: [s.n.].

SASAKI, Y. F. et al. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 519, n. 1-2, p. 103–119, 2002.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: [s.n.]. v. 1

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.

SZABOVÁ, R. et al. Coating of TiO₂ nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers. **Coating**, v. 2, n. 1, p. 70 – 76, 2009.

TANG, J. et al. Calibration and field performance of triolein embedded acetate membranes for passive sampling persistent organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 158–163, 2012.

TAYLOR, P.; MAUGIS, D. Journal of Adhesion Science and On the contact and adhesion of rough surfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 10, p. 161–175, 1996.

TERAN, F. APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA PARA A REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE PROCESAMENTO DE COURO. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 3, p. 3316–3325, 2014.

TIPLER, P. **Física Moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

TREJO-TZAB, R.; ALVARADO-GIL, J. J.; QUINTANA, P. Photocatalytic activity of Degussa P25 TiO₂/Au obtained using Argon (Ar) and Nitrogen (N₂) plasma. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p. 250–256, 2011.

TYKHONIUK, R. et al. Ultrafine cohesive powders : From interparticle contacts to continuum behaviour. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2843–2864, 2007.

VAN DER ZEE, F. P. **Anaerobic azo dye reduction**. [s.l.: s.n.].

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 72, p. 289–302, 1998.

WANG, C. et al. Comparative activity of TiO₂ microspheres and P25 powder for organic degradation: Implicative importance of structural defects and organic adsorption. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 2–7, 2014.

WANG, H. et al. Rapid Microwave Synthesis of Porous TiO₂ Spheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10419–10425, 2011a.

WANG, H. et al. Rapid Microwave Synthesis of Porous TiO₂ Spheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells Rapid Microwave Synthesis of Porous TiO₂ Spheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 10419–10425, 2011b.

WANG, H. E. et al. Rapid microwave synthesis of porous TiO₂ spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10419–10425, 2011c.

WOAN, K.; PYRGIOTAKIS, G.; SIGMUND, W. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, p. 2233–2239, 2009.

XIA, X. H. et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2187–2195, 2008.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6575–8, 2012.

XIE, H. Y. The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. **Powder Technology**, v. 94, n. 2, p. 99–108, 1997.

YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 7, p. 1617–1624, 2004.

YU, J.; LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO₃ crystal. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 355–358, 2007.

Z.R. YUE, W. JIANG, L. WANG, S.D. GARDNER, C. U. P. J. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. **Carbon**, v. 37, p. 1785–1796, 1999.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS Aldo J. G. Zarbin. **Qui**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHAN, J. et al. Synthesis and characterization of high crystallinity, well-defined morphology stoichiometric lithium niobate nanocrystalline. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, n. 1, p. 1121–1124, 2011.

ZHANG, W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 8, p. 912–916, 2000.

ZHENG, G. et al. Characterization of structural defects in nuclear graphite IG-110 and NBG-18. **Journal of Nuclear Materials**, v. 446, n. 1-3, p. 193–199, 2014.