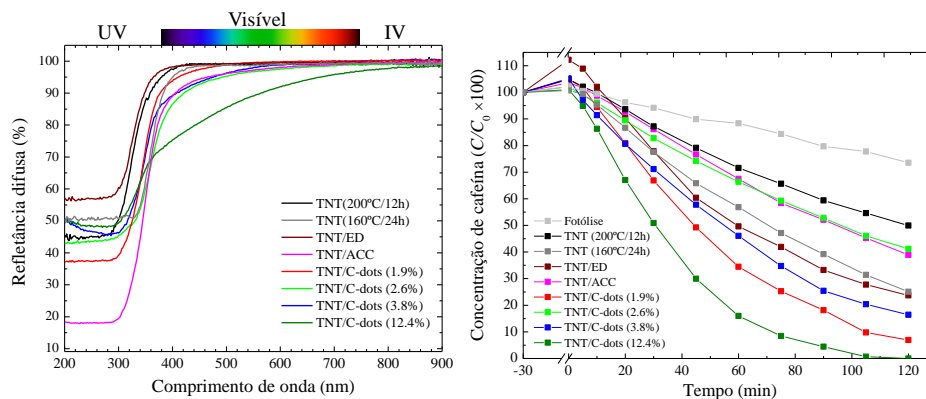




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



Síntese de nanocompósitos de TNT/C-dots e o seu potencial uso na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos

DIOGO MANUEL PEREIRA ALVES
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Professora Doutora Olinda Coelho Monteiro
Professor Doutor José Virgílio Prata
Professor Doutor António Jorge Silvestre

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jaime Filipe Borges Puna
Vogais:

Professora Doutora Luísa Margarida Martins
Professora Doutora Olinda Coelho Monteiro

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
INTRODUÇÃO	1
Referências	4
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1.1. Poluentes orgânicos emergentes	7
1.1.1. Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs)	7
1.2. Fotocatálise heterogênea	9
1.3. Do TiO₂ aos nanotubos de titanatos	13
1.3.1. Morfologia das nanoestruturas de titanatos	14
1.3.2. Composição química e estrutura cristalina dos TNTs	14
1.3.3. Síntese hidrotérmica alcalina de TNTs	16
1.3.4. Mecanismo de formação e estabilidade dos TNTs	17
1.3.5. Fotoatividade dos TNTs e o seu potencial uso em fotocatálise	18
1.4. Pontos de carbono	21
1.4.1. Síntese de C-dots	22
1.4.2. Propriedades óticas dos C-dots	23
1.4.2.1. Fotoluminescência	24
1.4.3. Potenciais aplicações dos C-dots	26
Referências	29
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
2.1. Materiais e métodos	40
2.1.1. Síntese dos TNTs e dos TNT/C-dots	39
2.1.1.1. Síntese do precursor dos TNTs	39
2.1.1.2. Síntese dos TNTs	39
2.1.1.3. Síntese de C-dots	40

2.1.1.4. Síntese de nanocompósitos TNT/C-dots	41
2.1.1.5. Ensaios de controlo com etilenodiamina e ACC	43
2.1.1.5.1. Ensaio de controlo com etilenodiamina	43
2.1.1.5.2. Ensaio de controlo com ACC	43
2.1.2. Ensaios de fotocatalise	44
2.1.2.1. Fotólise	44
2.1.2.2. Ensaios na presença de captadores e/ou na ausência de O ₂	45
2.2. Técnicas de caracterização	45
2.2.1. Difração de raios-X	45
2.2.2. Microscopia eletrónica de transmissão	48
2.2.3. Área superficial através do método Brunauer-Emmett-Teller	48
2.2.4. Espectroscopia de fluorescência	49
2.2.5. Espectroscopia de refletância difusa	50
2.2.5.1. Determinação da energia do hiato ótico	50
2.1.6. Espectrofotometria de absorção UV-VIS	51
Referências	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Caracterização dos TNTs e dos TNT/C-dots	57
3.1.1. Caracterização estrutural e morfológica	57
3.1.1.1. Difração de raios-X	57
3.1.1.2. Área superficial específica	63
3.1.1.3. Caracterização morfológica	64
3.1.2. Caracterização ótica	65
3.2.2.1. Espectroscopia de refletância difusa	65
3.2.2.2. Espectroscopia de fluorescência	68
3.2. Fotocatálise	70
3.2.1. Fotodegradação da cafeína	70
3.2.2. Ensaios na presença de captadores de lacunas e de radicais •OH	74
3.2.3. Ensaios na ausência de oxigénio	75
3.2.4. Mecanismos de fotoativação dos TNT/C-dots	76
3.2.5. Ensaios de reutilização	78
Referências	81
4. CONCLUSÕES	85
ANEXO	89

AGRADECIMENTOS

A concretização desta dissertação de mestrado representa uma das principais etapas da minha vida, onde vivi momentos de entusiasmo e desânimo, de certezas e de dúvidas. Tive a sorte e o prazer de trabalhar diretamente com um conjunto de pessoas de elevada competência científica e de grande profissionalismo, que muito me ensinaram e ajudaram a ultrapassar todas as dificuldades inerentes a um trabalho desta natureza.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Olinda Coelho Monteiro, Professor Doutor José Virgílio Prata e Professor Doutor António Jorge Silvestre, agradeço todo o apoio, atenção, dedicação, disponibilidade, conselhos, simpatia e contínuo incentivo.

O trabalho experimental que deu corpo a esta tese foi realizado no Laboratório de Química Orgânica da Área Departamental de Engenharia Química do ISEL e no Grupo de Eletroquímica Interfacial do Centro de Química e Bioquímica da FCUL. Agradeço a forma como fui acolhido nestes dois laboratórios bem como todas as facilidades que me foram concedidas. Agradeço igualmente à Área Departamental de Engenharia Química do ISEL por me ter aceite como estudante do Mestrado em Engenharia Química e Biológica.

Aos meus amigos e colegas agradeço a amizade e todo o apoio e companheirismo que me têm dado.

Agradeço igualmente à minha família, que sempre estiveram ao meu lado nos bons e maus momentos, incentivando-me e acreditando nas minhas capacidades.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer à Sara Luís pela paciência e por ter estado sempre ao meu lado nesta importante etapa da minha vida.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto “*Sensitized titanate nanotubes with C-dots for pollutants photodegradation*”, referência IPL/2017/C-dots/TNT/ISEL, financiado pelo Instituto Politécnico de Lisboa.

RESUMO

Foram preparados nanomateriais com propriedades óticas e fotocatalíticas melhoradas para a degradação de poluentes orgânicos, em particular de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), através de uma síntese rápida e de baixo custo.

Os nanomateriais foram sintetizados através de um processo hidrotérmico integrado que gera simultaneamente nanotubos de titanato (TNTs) e pontos de carbono (C-dots) através de uma fonte amorfa de titânio, águas de cozedura da cortiça como fonte de carbono e etilenodiamina como aditivo. As propriedades estruturais, microestruturais, morfológicas e óticas dos novos nanocompósitos TNT/C-dots foram estudados por DRX, STEM, espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e espectroscopia de fluorescência, sendo a sua área superficial específica determinada pelo método B.E.T.

Como pretendido, os TNT/C-dots apresentam hiatos óticos desviados para o vermelho em comparação com as amostras de TNTs simples, permitindo aos nanocompósitos um uso mais eficiente da radiação visível. Em particular, o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) apresenta um hiato ótico $E_g = 2.96 \pm 0.03$ eV, dentro da região do visível próximo. A diminuição de E_g com o aumento do conteúdo de C-dots da amostra poderá ter origem na criação de estados intermédios de energia na banda proibida dos TNTs resultantes de ligações Ti-O-C estabelecidas entre os TNTs e os C-dots.

Foram testadas amostras de TNT/C-dots com diferentes teores de C-dots na fotodegradação da cafeína, usada como modelo poluente para PPCPs. De entre os nanomateriais sintetizados, o nanocompósito TNT/C-dots (12.4%) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico.

Realizaram-se ensaios fotocatalíticos na presença de captadores para avaliar quais as espécies mais relevantes no processo de oxidação da cafeína. Verificou-se que, entre outros mecanismos possíveis, as lacunas e os radicais hidroxilo gerados desempenham um papel determinante na fotodegradação da cafeína na presença dos nanocompósitos TNT/C-dots. Com base nestes resultados foi proposto um modelo para os mecanismos de fotoativação dos TNT/C-dots no processo de degradação

Palavras chave: Nanotubos de titanatos (TNTs); C-dots; nanocompósitos TNT/C-dots; energia do hiato ótico; fotocatalise; poluentes orgânicos; PPCPs.

ABSTRACT

Advanced nanomaterials with enhanced optical and photocatalytic properties for the photodegradation of organic pollutants, in particular pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), were successfully prepared by a swift and low cost *one-pot* synthesis. The nanostructured materials were synthesized through an integrated hydrothermal procedure which generates simultaneously titanate nanotubes (TNTs) with carbon dots (C-dots) embedded onto them, from an amorphous Ti source, cork industry wastewaters as the carbon source, and ethylenediamine as additive. The structural, microstructural, morphological, and optical properties of the new TNT/C-dots nanocomposites were studied by XRD, TEM, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and fluorescence spectroscopy, being their specific surface areas measured by the B.E.T. method.

As aimed, the new materials present optical bandgap energies red shifted in comparison to pristine TNTs, prompting the nanocomposites for a more efficient use of visible light irradiation in photocatalysis. In particular, sample TNT/C-dots(12.4%) shows $E_g = 2.96 \pm 0.03$ eV, within the near-visible region. The decrease of E_g values with increasing sample's C-dots content may be originated from energy intermediate states formed within the TNTs' forbidden band resulting from Ti-O-C bonds established between the TNTs and the C-dots.

A series of as-synthesized TNT/C-dots nanocomposites varying their content of C-dots were tested in the degradation of caffeine as a pollutant model for PPCPs. Among the nanomaterials synthesized, the TNT/C-dots(12.4%) nanocomposite showed the best photocatalytic performance.

Photocatalysis was also performed in the presence of scavengers in order to study the most reactive species during the caffeine oxidation process. The results show that holes and hydroxyl radicals play a key role in the caffeine photodegradation process in the presence of TNT/C-dots nanocomposites. A model for the mechanisms underpinning the photoactivation of the TNT/C-dots nanocomposites is proposed.

Keywords: Titanate nanotubes (TNTs); C-dots; TNT/C-dots nanocomposites; optical bandgap energy; photocatalysis; organic pollutants; PPCPs.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolos

A	Absorvância
a	Parâmetro da rede cristalina
b	Parâmetro da rede cristalina
C	Concentração
c	Parâmetro da rede cristalina
C_0	Concentração inicial ($t = 0$)
d	Percurso ótico
d_{hkl}	Distância entre planos cristalográficos de índices de Miller (hkl)
E	Energia
E_g	Energia do hiato óptico
f_{KM}^n	Função utilizada no traçado de gráficos que permitem inferir a energia do hiato óptico (Tauc plots), $f_{KM}^n = (F_{KM} h\nu)^n$
F_{KM}	Função de Kubelka-Munk
h	Constante de Planck (6.626×10^{-34} J s)
I	Intensidade da radiação transmitida
I_0	Intensidade da radiação incidente
m_{ED}	Massa de etilenodiamina
m_{prec}	Massa de precursor
m_{TSACC}	Massa total de sólidos nas águas residuais de cozedura de cortiça
R	Refletância difusa
S_{BET}	Área superficial específica
t	Tempo
T	Temperatura
α	Coefficiente de absorção
β	Ângulo de uma rede cristalina monoclinica

ε	Absortividade de uma solução
η	Viscosidade
λ	Comprimento de onda da radiação
λ_{ex}	Comprimento de onda da radiação de excitação (fotoluminescência)
ν	Frequência da radiação
θ_{hkl}	Ângulo entre os planos cristalográficos de índices de Miller (hkl) e a direcção do feixe incidente de raios X

Abreviaturas

ACC	Águas residuais de cozedura de cortiça
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
<i>ca.</i>	Cerca de, do latim <i>circa</i>
c.d.o.	Comprimento de onda
<i>cf.</i>	Confronte ou confira com, do latim <i>confer</i>
DRS	Espectroscopia de refletância difusa, do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>
DSSCs	Células solares sensibilizadas por corantes, do inglês <i>dye-sensitized solar cells</i>
ED	Etilenodiamina
ETDA	Ácido etilenodiamino tetra-acético, do inglês <i>ethylenediamine tetraacetic acid</i>
<i>e.g.</i>	Por exemplo, do latim <i>exempli gratia</i>
HRTEM	Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução, do inglês <i>high resolution transmission electron microscopy</i>
<i>i.e.</i>	Isto é, do latim <i>id est</i>
ICDD	Acrónimo de <i>The International Centre for Diffraction Data</i>
IV	Infravermelho
JCPDS	Acrónimo de <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>

PPCPs	produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, do inglês <i>pharmaceutical and personal care products</i>
SAED	Difração de elétrons numa área selecionada, do inglês <i>selected area electron diffraction</i>
SC	Semicondutor
SI	Sistema internacional de unidades
STEM	Microscopia eletrônica de varrimento em transmissão, do inglês <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TNT/SC	Nanocompósito nanotubo de titanato/semicondutor
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês <i>transmission electron microscopy</i>
TNTs	Nanotubo de titanatos, do inglês <i>titanate nanotubes</i>
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
vs.	Versus
XRD	Difração de raios-X de pós, do inglês <i>X-ray powder diffraction</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1	Esquema do mecanismo de fotoativação de uma partícula de um material semiconductor fotocatalisador. Adaptado da referência [9].	10
Figura 1.2	Espectro de refletância difusa de uma amostra de nanopartículas de TiO_2 em fase anatase com dimensões da ordem de 20 nm. Adaptado da referência [24]. Notar que apenas na região da radiação UV a absorção é elevada, i.e. a refletância é reduzida.	12
Figura 1.3	Micrografia TEM dos TNTs reportados por Kasuga <i>et al.</i> [33].	13
Figura 1.4	Micrografias TEM de a) TNTs e de b) nanofibras de titanato [36].	14
Figura 1.5	Representação das estruturas cristalográficas do a) titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e do b) titanato de hidrogênio $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Os octaedros desenhados a cinzento representam as estruturas de TiO_6 , onde os átomos de oxigênio (esferas vermelhas) ocupam os vértices. Adaptado da referência [42].	15
Figura 1.6	Micrografia TEM de nanoestruturas híbridas de a) ZnS/TNT e de b) $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TNT}$. Adaptado da referência [67].	21
Figura 1.7	a) Representação esquemática de um C-dot com a superfície funcionalizada. Adaptado da referência [70]. b) Micrografia TEM de elevada resolução de um C-dot. Nesta imagem podem ser claramente identificados os planos de cristalográficos do núcleo de carbono grafítico (adaptado da referência [72]). Note-se que uma grande parte dos C-dots é amorfa.	22
Figura 1.8	Espectro de absorção de C-dots sintetizados a partir de águas residuais de cozedura de cortiça, de acordo com o procedimento descrito na referência [84].	24
Figura 1.9	a) Imagens de C-dots passivados com polietilenoglicol excitados aos comprimentos de onda indicados e b) espectros de absorção e de emissão (com comprimentos de onda de excitação progressivamente mais longos de 400 nm à esquerda, em incrementos de 20 nm) dos mesmos C-dots. Adaptado de referência [89].	25
Figura 1.10	Espectros de fotoluminescência de C-dots sintetizados hidrotermicamente a partir de águas residuais de cozedura de cortiça, de acordo com os procedimentos descritos na referência [84].	26
Figura 1.11	Micrografias obtidas por microscopia confocal de fluorescência de um conjunto células vivas do epitélio de um ovário de hamster chinês marcadas com C-dots anfifílicos. a) imagem em campo claro; b) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 405 nm; c) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 488 nm; d) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 561 nm. Adaptado da referência [97].	27

Capítulo 2

Figura 2.1	Fluxograma do processo global da síntese hidrotérmica alcalina usada na preparação dos TNTs. Na figura é exibida uma imagem da autoclave usada nos tratamentos hidrotérmicos.	40
Figura 2.2	Fluxograma do processo global da síntese hidrotérmica alcalina desenvolvida para a preparação das amostras de TNT/C-dots a partir do precursor amorfo dos TNTs.	42
Figura 2.3	a) Imagem do foto-reator utilizado nos ensaios de fotocatalise e b) respectivo esquema.	44
Figura 2.4	Reflexão especular de um feixe de raios-X a partir de dois planos cristalográficos adjacentes (hkl). Para que ocorra interferência construtiva é necessário que a diferença de percurso ótico, $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$, seja múltipla do comprimento de onda da radiação X.	46
Figura 2.5	Esquema da geometria de Bragg-Brentano utilizada nos difractómetros de raios-X convencionais.	47
Figura 2.6	Espectro DRS da amostra TNT(160°C/24h) e respectivo <i>Tauc plot</i> que permitiu inferir a energia do hiato ótico, $E_g = 3.23 \pm 0.04$ eV.	51
Figura 2.7	Espectro de absorção UV-Vis da cafeína. Inserido no gráfico está representada a estrutura molecular deste composto.	52
Figura 2.8	Representação esquemática da absorção da radiação UV-Vis por uma solução com uma determinada concentração. A razão entre I/I_0 obedece à lei de Beer-Lambert expressa pela equação 2.2.	53

Capítulo 3

Figura 3.1	Fotografia das amostras alvo do presente estudo. (A) TNT(200°C/12h), (B) TNT(160°C/24h), (C) TNT/C-dots(1.9%), (D) TNT/C-dots (2.6%), (E) TNT/C-dots (3.8%), (F) TNT/C-dots (12.4%). Note-se o aumento da intensidade da tonalidade creme com o aumento da razão m_{TSAC}/m_{prec} .	57
Figura 3.2	Difratogramas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h). Todos planos de difração assinalados correspondem à estrutura dos titanatos do tipo $Na_2Ti_3O_7$ (ficha JCPDS n.º 72-0148 [1]) com exceção do pico assinalado com * no difratogramas da amostra TNT(200°C/12h) que corresponde ao plano $(60\bar{2})$ da estrutura $H_2Ti_3O_7$ (ficha ICDD-JCPDS n.º 41-0192 [2]).	58
Figura 3.3	Difratogramas das diferentes amostras TNT/C-dots sintetizadas. Para efeitos de comparação, são igualmente mostrados os difratogramas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h).	59
Figura 3.4	Resultado do ajuste dos picos correspondentes às reflexões dos planos cristalográficos (020), (303) e (410) da amostra TNT/C-dots(12.4%). As curvas de ajuste foram calculadas usando o módulo <i>Peak Analyzer</i> do <i>software</i> Origin®. Neste caso particular, a reflexão do plano (303) está centrada em $2\theta = 48.47^\circ$.	60

Figura 3.5	Valores de d_{100} em função da razão m_{TSACC}/m_{prec} usada na preparação dos nanocompósitos TNT/C-dots. A curva a vermelho tracejado foi obtida ajustando os dados experimentais com uma função exponencial do tipo $y = A + B e^{-Cx}$, com a qual se deduziu um valor limite para d_{100} igual a 0.880 ± 0.026 nm.	63
Figura 3.6	Imagens de microscopia eletrónica das amostras TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(12.4%) e respetivos histogramas com as distribuições dos diâmetros dos nanotubos.	65
Figura 3.7	a) Espectros de refletância difusa das diferentes amostras sintetizadas; b) espectros de absorção das mesmas amostras, expressos em função de F_{KM} ; c) detalhe do gráfico b). O código de cores usado em b) e c) é o mesmo do usado em a).	66
Figura 3.8	Gráficos usados na determinação da energia do hiato ótico dos TNTs de referência e dos nanocompósitos com diferentes teores de C-dots (Tauc plots).	67
Figura 3.9	Espectros de fluorescência das amostras de referência (TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h).	69
Figura 3.10	Espectros de fluorescência dos diferentes nanocompósitos sintetizados. Para comparação são também apresentados os espectros das amostras de referência (TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h).	70
Figura 3.11	Evolução temporal dos espectros de absorção da solução aquosa de cafeína ($C_0 = 20$ ppm) duração de 120 min de irradiação das misturas reacionais na presença dos diversos catalisadores e com fotólise.	71
Figura 3.12	Perfis de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando como fotocatalisadores 20 mg dos diferentes nanomateriais sintetizados. O tempo negativo (-30 min) refere-se ao período de adsorção no escuro antes de ser iniciada a irradiação ($t = 0$).	72
Figura 3.13	Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando 20 mg de TNT/C-dots(12.4%) na ausência de captadores, na presença de ETDA e na presença <i>t</i> -BuOH, para um tempo de irradiação de 30 min.	74
Figura 3.14	Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando 20 mg de TNT/C-dots(12.4%) na ausência de captadores, na ausência de O_2 e na ausência de $O_2 + MeOH$ para um tempo de irradiação de 30 min.	76
Figura 3.15	Esquema dos possíveis mecanismos de fotoativação dos nanocompósitos TNT/C-dots nos processos fotocatalíticos.	77
Figura 3.16	Ciclos de reutilização do catalisador TNT/C-dots(12.4%) em ensaios de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm). O tempo de irradiação de cada ciclo foi de 90 min.	78
Figura 3.17	Difratogramas do nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) como preparado e depois de recuperado após o 4º ciclo de reutilização no processo de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm), usando em todos os ciclos um tempo de irradiação de 90 min. Para efeitos de comparação mostra-se também o difratograma da amostra de referência TNT(160°C/24h).	79

- Figura 3.17** Espectros de refletância difusa do nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) como preparado e depois de recuperado após o 4º ciclo de reutilização no processo de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm), usando em todos os ciclos um tempo de irradiação de 90 min. Para efeitos de comparação mostra-se também o espectro da amostra de referência TNT(160°C/24h).

80

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1	Parâmetros da rede dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acordo com Zhang <i>et al.</i> [42].	15
-------------------	---	----

Capítulo 2

Tabela 2.1	Composição elementar das ACC e dos C-dots sintetizados.	41
Tabela 2.2	Parâmetros de preparação dos diferentes nanocompósitos sintetizados e respectivas razões nominais em massa.	43

Capítulo 3

Tabela 3.1	Parâmetros da rede cristalina das amostras sintetizadas e respectivos volumes das células unitárias bem como as distâncias entre os planos (100).	61
Tabela 3.2	Valores das áreas superficiais específicas das amostras sintetizadas.	64
Tabela 3.3	Valores estimados para os hiatos óticos das amostras sintetizadas.	68

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanomateriais fotocatalíticos é atualmente merecedor de grande atenção por parte da comunidade científica devido às suas potenciais aplicações na degradação de poluentes orgânicos que tanto afetam o meio ambiente, incluindo, em particular, os chamados produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs¹).

De facto, uma larga variedade de materiais semicondutores tem sido testada e aplicada em fotocatalise de poluentes, incluindo SnO₂ [1,2], ZnO [3,4], CeO₂ [5,6], CuO [7] e TiO₂ [8-10]. No entanto, a baixa eficiência desta classe de materiais na região visível do espectro eletromagnético tem inibido, em grande medida, sua aplicação em larga escala. De entre eles, o TiO₂ tem sido o semicondutor mais amplamente utilizado na remoção de um grande número de poluentes orgânicos em águas residuais. No entanto, o TiO₂ tem uma grande desvantagem nos processos associados à fotocatalise solar devido ao seu elevado hiato ótico (*ca.* 3.2 eV) e à elevada taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna (e⁻/h⁺) fotogerados, dificultando a implementação de um processo tecnológico global baseado neste semicondutor. Uma alternativa possível de superar estes inconvenientes e obter materiais fotocatalisadores ativos na região da luz visível pode ser conseguida através da síntese de materiais híbridos nanoestruturados, em que duas ou mais unidades, cada uma caracterizada por propriedades físicas específicas, química superficial e morfologia, são combinados num único nanomaterial. São exemplo os nanotubos de titanato (TNTs) decorados com ZnS e Bi₂S₃ [11] ou modificados com Co [12] desenvolvidos pelo grupo de investigação onde foi realizado o presente trabalho. Os TNTs são materiais notáveis, pois combinam as propriedades convencionais das nanopartículas de TiO₂, com as propriedades dos titanatos estratificados, como atividade fotocatalítica e capacidade de troca iónica [13-16]. Além disso, apresentam morfologia mesoporosa aberta com maior área superficial específica que o TiO₂, parâmetro este muito importante nos processos fotocatalíticos. Apesar da sua alta taxa de recombinação de carga e elevado hiato ótico (*ca.* 3.2 eV), a estrutura intrínseca e capacidade de troca iónica dos TNTs torna-os materiais com grande

¹ Abreviatura do inglês “*pharmaceutical and personal care products*”.

potencial para o desenvolvimento de nanoestruturas híbridas eficazes em fotocatalise [11,12,16].

De entre os materiais que se antevem com maior potencial para combinar com os TNTs, os pontos de carbono (C-dots²) merecem, atualmente, particular atenção. Os C-dots são nanopartículas de carbono com dimensões lineares inferiores a 10 nm, sujeitas a efeitos de confinamento quântico. Quando comparados com os tradicionais pontos quânticos semicondutores, os C-dots são superiores em termos de estabilidade fotoquímica, apresentando geralmente baixa toxicidade e boa biocompatibilidade, com potenciais aplicações em bioimagem, em biossensores e na formulação de biomoléculas para libertação local de fármacos. Por outro lado, as propriedades eletrónicas extraordinárias dos C-dots como dadores ou aceitadores de eletrões e de fotoluminescência, dotam-nos igualmente de potenciais aplicações em optoelectrónica, sensores e fotocatalise [17]. De facto, estudos preliminares mostraram que é possível estender à região do visível, e até mesmo à região do infravermelho próximo, a absorção de vários semicondutores (SC) através do acoplamento destes com C-dots, melhorando os seus desempenhos fotocatalíticos via síntese de nanocompósitos do tipo SC/C-dots [18,19].

Com o presente estudo pretendeu-se explorar a possibilidade de melhorar a capacidade fotocatalítica das nanotubos de titanato através do acoplamento de C-dots na estrutura dos TNTs. Com este objetivo em vista, foi desenvolvida uma técnica de síntese hidrotérmica de tipo *one-pot* que permitiu o acoplamento de C-dots na estrutura dos TNTs, e que possibilitou a preparação de materiais híbridos nanoestruturados do tipo TNT/C-dots, ativos na região do visível próximo e com propriedades fotocatalíticas significativamente melhoradas. De sublinhar que neste trabalho se usou como fonte de carbono águas residuais resultantes da cozedura de cortiça, visando a valorização destes resíduos industriais.

A dissertação encontra-se estruturada em quatro capítulos. No primeiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre os poluentes orgânicos emergentes, em especial os PPCPs, os TNTs e os C-dots, sobre os métodos de síntese destes materiais, sobre as suas características químicas e físicas, com especial ênfase nas propriedades óticas e

² Abreviatura do inglês “*carbon dots*”.

fotocatalíticas. No segundo capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados na síntese dos TNTs, dos C-dots e das diferentes nanoestruturas híbridas TNT/C-dots. Neste capítulo são igualmente descritas, de forma sumária, as técnicas de análise usadas na caracterização dos materiais sintetizados e as principais características dos equipamentos utilizados. No terceiro capítulo é feita a apresentação dos resultados experimentais bem como a sua discussão. No quarto e último capítulo são apresentadas as principais conclusões do presente estudo.

Relativamente à bibliografia citada no texto, adotou-se o sistema em que as referências bibliográficas compiladas no final de cada capítulo por ordem numérica de citação no texto.

No que respeita às unidades utilizadas ao longo do texto, importa referir que não obedecem sistematicamente ao sistema internacional de unidades (SI). De facto, foi opção não usar o SI no caso das grandezas em que existe uma forte tradição na literatura científica no uso de unidades diferentes ou para facilitar a perceção da ordem de grandeza dos valores utilizados. É o caso, por exemplo, dos volumes, expressos nos submúltiplos do litro, ou o caso da energia associada aos hiatos entre bandas, expressa usualmente em eletrão-volt na literatura científica. Note-se ainda que se optou por utilizar o ponto decimal em vez da vírgula decimal.

Referências

- [1] T. Entradas, J.F. Cabrita, S. Dalui, M.R. Nunes, O. C. Monteiro and A.J. Silvestre, “*Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO₂ nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties*”, Mater. Chem. Phys. **147** (2014) 563.
- [2] S. Mehraj, M.S. Ansari and Alimuddin, “*Rutile-type Co doped SnO₂ diluted magnetic semiconductor nanoparticles: Structural, dielectric and ferromagnetic behavior*”, Physica B Condens. Matter **430** (2013) 106.
- [3] J. Zhan, H. Dong, Y. Liu, Y. Wang, Z. Chen and L. Zhang, “*A novel synthesis and excellent photodegradation of flower-like ZnO hierarchical microspheres*”, CrystEngComm **15** (2013) 10272.
- [4] H. Wang, H. Yao, J. Pei, F. Liu and D. Li, “*Photodegradation of tetracycline antibiotics in aqueous solution by UV/ZnO*”, Desalin. Water Treat. **57** (2016) 19981.
- [5] L.T.T. Tuyen, D.Q. Khieu, H.T. Long, D.T. Quang, C.T.L. Trang, T.T. Hoa and N.D. Cuong, “*Monodisperse uniform CeO₂ nanoparticles: controlled synthesis and photocatalytic property*”, J. Nanomater. **2016** (2016) Art. ID 8682747.
- [6] S. Kumar, A.K. Ojha, D. Patrice, B.S. Yadav and A. Materny, “*One-step in situ synthesis of CeO₂ nanoparticles grown on reduced graphene oxide as an excellent fluorescent and photocatalyst material under sunlight irradiation*”, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 11157.
- [7] A.A. Al-Ghamdi, M.H. Khedr, M.S. Ansari, P.M.Z. Hasan, M. Sh. Abdel-Wahab and A.A. Farghali, “*RF sputtered CuO thin films: Structural, optical and photocatalytic behavior*”, Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. **81** (2016) 83.
- [8] T. L. Thompson and J. T. Yates, “*Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes*”, Chem. Rev. **106** (2006) 4428.
- [9] U. Diebold, “*The surface science of titanium dioxide*”, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53.
- [10] B. Barrocas, O.C. Monteiro, M.E. Jorge and S. Sérgio, “*Photocatalytic activity and*

- reusability study of nanocrystalline TiO₂ films prepared by sputtering technique*", Appl. Surf. Sci. **264** (2013) 111.
- [11] T.J. Entradas, J.C. Cabrita, B. Barrocas, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, "*Synthesis of titanate nanofibers co-sensitized with ZnS and Bi₂S₃ nanocrystallites and their application on pollutants removal*", Mater. Res. Bul. **72** (2015) 20.
- [12] B. Barrocas, A. J. Silvestre, A.G. Rolo and O.C. Monteiro, "*The effect of ionic Co presence on the structural, optical and photocatalytic properties of modified cobalt–titanate nanotubes*", Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 18081.
- [13] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, "*Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes*", J. Photochem. Photobiol. A **232** (2012) 50.
- [14] D.V. Bavykin and F.C. Walsh, "*Elongated titanate nanostructures and their applications*", Eur. J. Inorg. Chem. **2009** (2009) 977.
- [15] H.-H. Ou and S.-L. Lo, "*Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*", Sep. Sci. Technol. **58** (2007) 179.
- [16] V.C. Ferreira, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, "*Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue*", Mater. Chem. Phys. **142** (2013) 355.
- [17] Y. Wang and A. Hu, "*Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications*", J. Mater. Chem. C **2** (2014) 6921.
- [18] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H.A. Tsang, X. Yang and S.T. Lee, "*Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design*", Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 4430.
- [19] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang and S.-T. Lee, "*Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light*", Dalton Trans. **40** (2011) 10822.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Poluentes orgânicos emergentes

A contaminação do ambiente através dos poluentes emergentes tem vindo a merecer uma atenção cada vez maior por parte da comunidade científica. Estima-se que a atividade industrial global liberte anualmente nas águas do planeta entre 300 a 400 milhões de toneladas de metais, solventes, lamas tóxicas e outros resíduos, representando estas descargas uma ameaça séria não só para os seres humanos como para todos os ecossistemas [1,2]. Por outro lado, a síntese de compostos orgânicos cada vez mais complexos tem levado ao aumento significativo do número de poluentes que subsistem após os processos convencionais de tratamento biológico de águas residuais. A utilização excessiva destes poluentes emergentes coloca diversos problemas ambientais, tendo-se detetado quantidades significativas destes poluentes e seus metabolitos em solos, águas residuais e até mesmo em águas para consumo humano [3,4]. De facto, as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) não se encontram preparadas para eliminar estes compostos orgânicos³, pelo que estes contaminantes atingem frequentemente cursos de água. Mais, as lamas das ETARs potencialmente contaminadas com estes poluentes são frequentemente utilizadas na agricultura como fertilizantes orgânicos, potenciando a integração destes compostos na cadeia alimentar.

1.1.1. Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs)

De entre os compostos orgânicos poluentes que maior preocupação e atenção têm merecido pelos seus efeitos negativos no ambiente e capacidade de induzir efeitos fisiológicos nefastos em doses baixas, encontram-se os compostos pertencentes ao grupo dos chamados produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, vulgarmente designados por PPCPs, como anteriormente se referiu na introdução deste trabalho. De forma genérica, os PPCPs podem ser divididos nos seguintes subgrupos de produtos:

- Produtos farmacêuticos para uso humano;
- Esteroides anabolizantes usados como dopantes

³ Os processos de remoção de poluentes usados nas ETARs incluem, entre outros, a filtração, a lavagem química e o tratamento de lamas (por digestão aeróbica, espessamento e desidratação em leitos de secagem).

- Drogas ilícitas;
- Suplementos nutricionais;
- Detergentes, champôs, perfumes, repelentes de insetos, protetores solares;
- Produtos farmacêuticos para uso veterinário, incluindo hormonas de crescimento.

Os PPCPs incluem milhares de compostos. Entre os PPCPs considerados de elevado risco devido à sua extensa utilização, persistência, bioacumulação e toxicidade incluem-se o bisfenol A, o ibuprofeno, o triclosan, a lofepramina, o dextropropoxifeno, a prociclidina, o tramadol, o clotrimazol, a tioridazina, a mebeverina, a aminofilina, a fluoxetina, o trimetoprim, o sulfametoxazol, o fenofibrato, o diclofenac, o diazepam, o oxazepam, o tamoxifeno, a cafeína e o paracetamol, entre outros [4-6]. Os PPCPs chegam às ETARs através da rede de esgotos, após o metabolismo e a excreção como compostos inalterados ou como metabolitos, na urina e/ou nas fezes e/ou por despejo inadequado de medicamentos, não utilizados ou expirados, diretamente na sanita ou como resíduos sólidos. Relativamente aos produtos farmacêuticos veterinários, são usados em animais de estimação, gado e aquicultura, que excretam as drogas de origem e seus metabolitos [6].

A principal preocupação sobre as implicações tóxicas dos produtos farmacêuticos deve-se ao facto de terem sido especificamente projetados para maximizar a sua atividade biológica em doses baixas e para atingir certos mecanismos metabólicos, enzimáticos ou de sinalização celular. Ora a conservação evolucionária destas moléculas numa dada espécie aumenta potencialmente a possibilidade de que esses fármacos sejam farmacologicamente ativos em organismos não-alvo [5,7]. Mais, este modo de ação pode ser estendido a toda a biota aquática que é exposta involuntariamente a estes produtos, aumentando assim o risco de efeitos ecotoxicológicos generalizados [5,7].

Além disso, a toxicidade resultante de misturas complexas de PPCPs em baixas concentrações pode levar a interações potenciadoras de ecotoxicidade. De facto, embora alguns PPCPs possam não provocar efeitos tóxicos significativos quando presentes individualmente em baixas concentrações, a sua presença em misturas de PPCPs pode exercer uma considerável ecotoxicidade [5].

Outra preocupação importante relacionada com presença de PPCPs no ambiente é a potencial criação e disseminação de espécies bacterianas resistentes a antibióticos, com a conseqüente ameaça ao tratamento eficaz de várias doenças infecciosas [5,8].

A incapacidade de efetuar a remoção completa dos PPCPs das ETARs representa portanto um risco potencial para organismos aquáticos e para a saúde pública. Por outro lado, todos os estudos de monitorização mostram de forma evidente que os PPCPs encontraram o caminho para o ambiente aquático e são, atualmente, omnipresentes. É, portanto, imperativo desenvolver métodos eficazes de tratamento e degradação destes poluentes, com técnicas energeticamente eficientes e sustentáveis e com o menor impacto ambiental possível. Este é, sem dúvida, um dos desafios mais urgentes que os investigadores enfrentam atualmente.

1.2. Fotocatálise heterogénea

Entre as técnicas promissoras a usar na degradação dos poluentes orgânicos emergentes, em particular os PPCPs, encontra-se a fotocatálise heterogénea⁴. É um processo oxidativo avançado que envolve a aceleração de uma fotoreação em meio líquido (ou gasoso) na presença de um catalisador sólido (*fotocatalisador*), em geral um material semiconductor [9]. As reações fotocatalíticas têm como base reações redox induzidas pela radiação na superfície dos fotocatalisadores e têm o potencial de mineralizar os poluentes orgânicos em solução aquosa reduzindo-os a formas mais simples e não tóxicas, como por exemplo H₂O e CO₂ [9,10].

Um dos principais oxidantes responsáveis pela oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos em soluções aquosas é o radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo [9,11], embora a interação direta dos compostos orgânicos adsorvidos com a carga de superfície das partículas fotoativas também tenha sido reportada na literatura [9,12]. Na figura 1.1 está ilustrado o mecanismo simplificado da fotoativação de uma partícula de um material semiconductor fotocatalítico. Quando a partícula é irradiada com radiação de energia

⁴ Daqui em diante, e ao longo de todo o texto desta tese, quando mencionarmos o termo “fotocatálise” deve ser subentendido que nos estamos a referir à fotocatálise heterogénea. Igualmente, quando nos referirmos a “processos fotocatalíticos” deve ser subentendido que nos estamos a referir a processos fotocatalíticos heterogéneos.

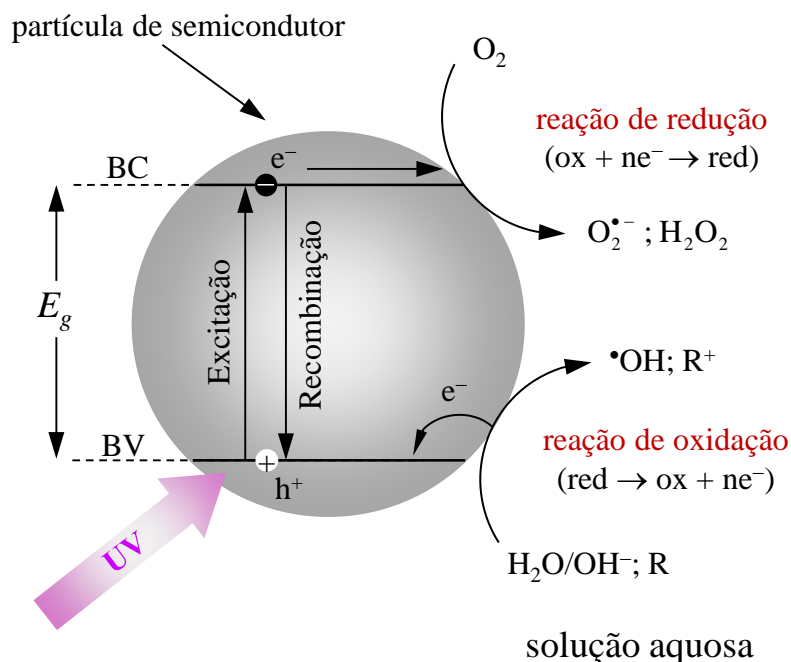


Figura 1.1 – Esquema do mecanismo de fotoativação de uma partícula de um material semiconductor fotocatalisador. Adaptado da referência [9].

superior à energia do hiato ótico (E_g) que caracteriza o material semiconductor, por cada fóton absorvido há a promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) originando uma lacuna eletrônica (h^+) na BV que se comporta como uma partícula idêntica ao elétron mas de carga positiva. Formam-se assim os chamados pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Estes estados excitados (excitões) são instáveis, decaindo através da recombinação eletrônica com libertação de energia térmica ou fotoluminescência. Contudo, na presença de uma solução aquosa os fotoelétrões ou as fotolacunas podem também reagir individualmente na superfície externa da partícula SC, participando em reações redox com espécies adsorvidas, entre elas a água, o OH^- , o O_2 e compostos orgânicos. Os radicais hidroxilo são formados pelas reações de oxidação entre a água ou o OH^- e as lacunas da BV, através de cedência de elétrons das moléculas dadoras para a banda de valência do SC. Por outro lado, os elétrões promovidos à banda de condução tomam parte nas reações de redução com o O_2 adsorvido originando o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o qual pode originar também o radical $\bullet OH$ ou H_2O_2 , ou reagem com o H^+ para produzir H_2 [9].

O rendimento de um processo fotocatalítico é tanto maior quanto maior for o número de moléculas orgânicas degradadas face ao número de fótons incidentes. A atividade de um fotocatalisador pode ser influenciada pela morfologia do cristal, área de superfície específica das partículas, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação de pares (e^-/h^+) foto gerados.

De entre os materiais semicondutores conhecidos, o mais estudado e utilizado como fotocatalisador é o TiO_2 . Efetivamente, tem sido vastamente aplicado como fotocatalisador na decomposição de poluentes orgânicos, contaminantes de solos, do ar e de águas, utilizando predominantemente radiação ultravioleta [13-22]. No entanto, o TiO_2 tem duas limitações que diminuem o seu rendimento nestes processos, designadamente:

- Só absorve radiação UV, desperdiçando-se nos processos fotocatalíticos toda a radiação visível que atinge a superfície terrestre⁵;
- Tem uma taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) foto gerados elevada.

O TiO_2 é um óxido que se apresenta, à pressão e temperatura normal, em três fases polimórficas estáveis: a *anatase* com uma estrutura cristalina tetragonal, o *rutilo* também com uma estrutura cristalina tetragonal e a *broquite* com uma estrutura cristalina romboédrica. Destas três fases, a *anatase* e *rutilo* são as fases que apresentam maior interesse do ponto de vista das aplicações tecnológicas. Em particular, a fase *anatase* é a que apresenta maior atividade fotocatalítica [23]. O TiO_2 é um semicondutor de tipo n ⁶ com um hiato ótico indireto cuja energia se situa na região do UV próximo, com valores $E_g = 3.2$ eV para a fase *anatase* e $E_g = 3.0$ eV para a fase *rutilo*. Logo, toda a região do espectro visível (380 nm – 750 nm) fica excluída dos fotoprocessos em que TiO_2 esteja envolvido, como se pode constatar no espectro de refletância difusa de uma amostra de nanopartículas de TiO_2 (fase *anatase*) que se mostra na figura 1.2.

Com o objetivo de obviar as limitações do TiO_2 como fotocatalisador acima mencionadas, têm sido realizados diversos estudos que incluem a diminuição

⁵ A radiação UV corresponde apenas a 5% da radiação solar total que atinge a superfície terrestre, enquanto que a radiação visível corresponde a 45% daquele valor [20].

⁶ Nos semicondutores de tipo n , os portadores de carga são eletrões. Nos semicondutores de tipo p , os portadores de carga são as lacunas.

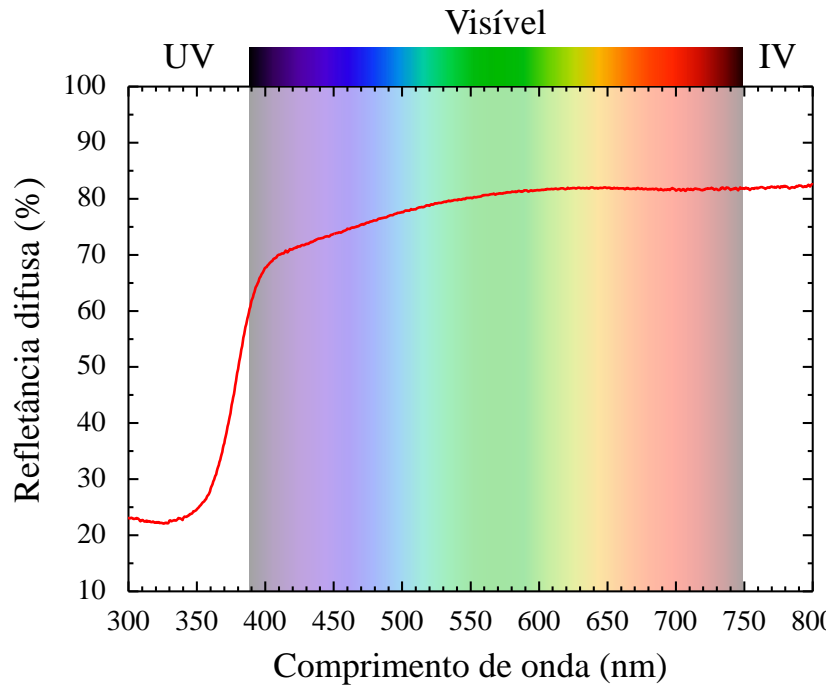


Figura 1.2 – Espectro de refletância difusa de uma amostra de nanopartículas de TiO_2 em fase anatase com dimensões da ordem de 20 nm. Adaptado da referência [24]. Notar que apenas na região da radiação UV a absorção é elevada, i.e. a refletância é reduzida.

significativa do tamanho das partículas e consequente aumento da área superficial específica⁷ [25] ou através da dopagem do TiO_2 com cátions de metais de transição (*e.g.* Cr, Co, Cu) [26-29] ou aniões (*e.g.* F, N, C) [27,30,31]. Em particular nestes últimos casos, o elemento dopante dá origem a um nível adicional, dador ou recetor, na banda proibida do TiO_2 , formando um centro de absorção de radiação visível. Contudo, a dopagem também dificulta a migração rápida dos fotoelétrões ou das fotolacunas, quer na superfície quer no interior do material, na medida em que o elemento dopante frequentemente origina um nível discreto de energia em vez de uma banda de energia [32]. Mais, na maioria dos casos é difícil manter o equilíbrio de cargas elétricas quando um elemento dopante é introduzido na matriz do TiO_2 . De facto, este equilíbrio de cargas só pode ser conseguido à custa da geração de defeitos na rede cristalina do TiO_2 , defeitos estes que funcionam como centros de recombinação das cargas eletrónicas

⁷ A determinação da área superficial específica dos materiais é realizada habitualmente pelo método de adsorção de N_2 empregando a técnica B.E.T. (ver capítulo 2, secção 2.2.3.).

fotogeradas [32], o que conduz a uma diminuição do rendimento fotocatalítico destes materiais.

Tentando encontrar materiais fotoativos com propriedades fotocatalíticas melhoradas relativamente ao TiO_2 , a comunidade científica tem recentemente focado a sua atenção em materiais nanoestruturados à base de titanatos, em particular nos nanotubos de titanatos (TNTs⁸). No parágrafo seguinte analisar-se-ão em detalhe as principais características destes nanomateriais.

1.3. Do TiO_2 aos nanotubos de titanatos

O interesse nas nanoestruturas de titanatos foi despoletado em 1998 pelo artigo de Kasuga *et al.* [33], sendo este o trabalho onde primeiro se descreve a síntese

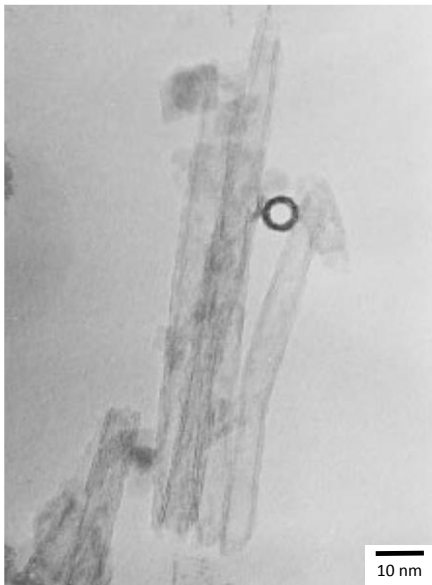


Figura 1.3 – Micrografia TEM dos TNTs reportados por Kasuga *et al.* [33].

hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanatos (ver figura 1.3). Note-se, contudo, e em abono da verdade, que de facto Kasuga *et al.* julgaram terem sintetizado nanotubos de TiO_2 . Sabe-se hoje que as nanoestruturas que se formam pelo método de síntese descrito por aqueles investigadores são TNTs. Naquele mesmo trabalho, os investigadores reportaram áreas superficiais específicas dos TNTs da ordem dos $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, muito superior aos valores típicos do TiO_2 ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) antecipando, por isso, a sua potencial utilização como materiais adsorventes e fotocatalisadores.

Anteviram igualmente a possibilidade de dopar os TNTs ou de os decorar com diferentes materiais metálicos, semicondutores, ou mesmo orgânicos com o objetivo de sintetizar nanomateriais nanocompósitos com novas propriedades físicas e químicas.

⁸ Abreviatura do inglês *titanate nanotubes*.

1.3.1. Morfologia das nanoestruturas de titanatos

Para além dos nanotubos de titanatos, sobre os quais o presente trabalho se focará estritamente, têm sido reportadas na literatura outras nanoestruturas alongadas de titanatos com diferentes morfologias designadamente, nanofios, nanobastões, nanofolhas e nanofibras [34,35]. Enquanto que os TNTs são estruturas de forma cilíndrica com diâmetros da ordem da dezena de nanómetros, comprimentos a variar entre as várias dezenas e as centenas de nanómetros e com uma cavidade oca ao longo do comprimento do nanotubo, (figura 1.4a), os nanofios e os nanobastões são estruturas igualmente cilíndricas mas sem cavidade interior, sendo que os nanofios são habitualmente mais compridos que os nanobastões. Quanto às nanofolhas, são estruturas bidimensionais com espessuras tipicamente inferiores a 10 nm e comprimento e largura superiores a 100 nm, podendo ser do tipo mono ou multicamada. Já as nanofibras são estruturas de forma quase sempre paralelepipedica e com dimensões muito superiores aos TNTs [36] (figura 1.4b). Sublinhe-se ainda que nos materiais que dão origem a nanoestruturas tubulares, como é o caso do carbono, é habitual distinguir os nanotubos de parede simples dos nanotubos de parede múltipla. No caso dos TNTs, são estruturas multiparede, não se conhecendo qualquer referência na literatura a TNTs de parede simples.

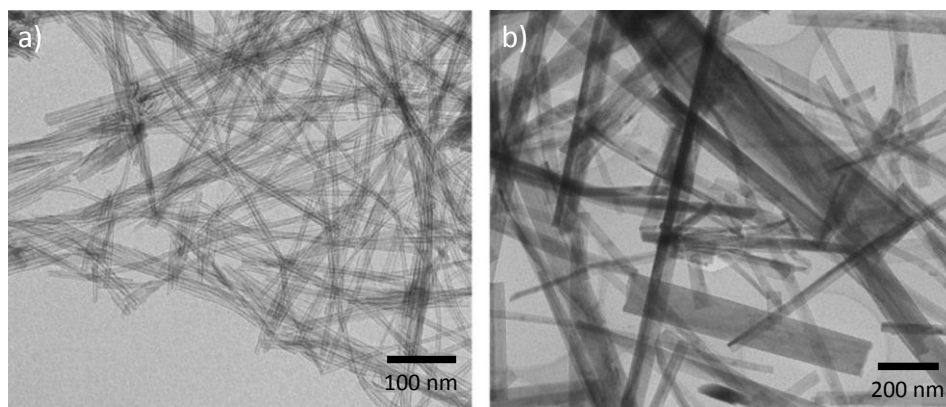


Figura 1.4 – Micrografias TEM de a) TNTs e de b) nanofibras de titanato [36].

1.3.2. Composição química e estrutura cristalina dos TNTs

A composição química dos TNTs depende fortemente das condições de síntese usadas e não está ainda hoje definitivamente estabelecida. Contudo, estudos de difração de raios-

X, difração de elétrons e de espectroscopia Raman sugerem que a sua fórmula generalizada é do tipo $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com $0 \leq x \leq 2$. Em particular, nos processos de síntese hidrotérmica alcalina têm sido apontadas como composições químicas mais prováveis o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (titanato de sódio) e o $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (titanato de hidrogénio ou titanato protonado) [35,37-48].

As estruturas cristalinas dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são semelhantes e do tipo monoclinico. Os respetivos parâmetros de rede deduzidos teoricamente por Zhang *et al.* [42] encontram-se indicados na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Parâmetros da rede dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acordo com Zhang *et al.* [42].

<i>Titanato</i>	<i>Sistema cristalográfico</i>	<i>Parâmetros de rede</i>			
		<i>a (nm)</i>	<i>b (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	<i>β°</i>
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclinico	0.8740	0.3879	0.9320	101.40
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclinico	0.8998	0.3764	0.9545	102.65

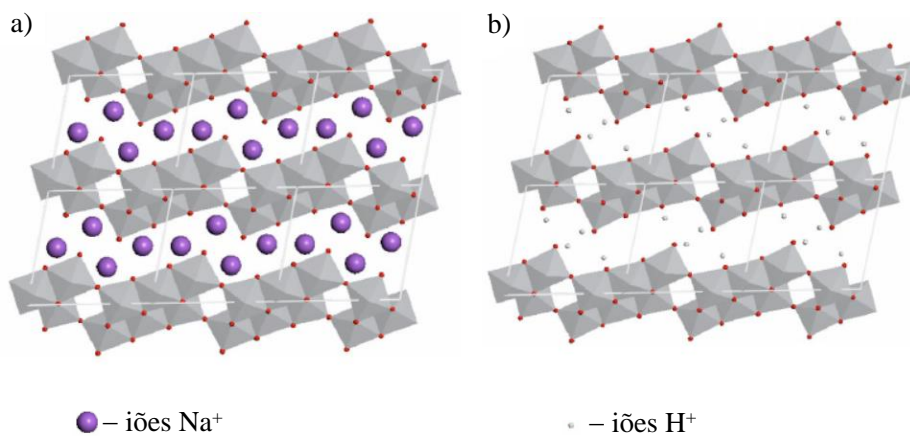


Figura 1.5 – Representação esquemática das estruturas cristalográficas do a) titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e do b) titanato de hidrogénio, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Os octaedros desenhados a cinzento representam as estruturas de TiO_6 , onde os átomos de oxigénio (esferas vermelhas) ocupam os vértices. Adaptado da referência [42].

Na figura 1.5 estão representadas as estruturas cristalográficas dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. São ambas constituídas por camadas de iões $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ construídas por blocos de 6 octaedros de TiO_6 que partilham vértices e arestas. Para além dos diferentes iões

presentes, a principal diferença entre as duas estruturas reside na posição entre camadas dos iões Na^+ e H^+ . Enquanto que no titanato de sódio os iões Na^+ estão em posições intercamadas e apresentam um elevado grau de mobilidade (figura 1.4a), no titanato protonado os iões H^+ estão adsorvidos nas camadas (figura 1.4b) [42]. A elevada mobilidade dos iões Na^+ no $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é o fator responsável pela elevada eficiência deste composto nos processos de trocas iónicas.

No que diz respeito à superfície específica dos TNTs, os seus valores estão geralmente compreendidos entre $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [33,34,36,48], dependendo das condições de síntese. Relativamente à porosidade, os TNTs são classificados como materiais mesoporosos, com dimensões de poros entre 2 e 10 nm [34].

1.3.3. Síntese hidrotérmica alcalina de TNTs

A síntese hidrotérmica alcalina é o método corrente mais usual de síntese dos TNTs. Tem como base o método de Kasuga *et al.* [33], que envolve os seguintes passos:

- uma certa quantidade de TiO_2 cristalino (2 a 5 g), em geral comercial, é suspensa numa solução concentrada de NaOH (5 a 10 M) e agitada durante algum tempo (15 a 30 minutos);
- a suspensão é transferida para uma autoclave com copo de teflon e selada;
- a autoclave é em seguida aquecida numa mufla durante cerca de 20 horas, a uma temperatura $\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$;
- o sólido resultante é separado por centrifugação e lavado em seguida com uma solução ácida ou com água desionizada, consoante se queira promover ou não a troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.

É um método de síntese de baixo custo e facilmente escalável para produção de TNTs em larga escala, sendo por isso particularmente atrativa para aplicações industriais. Contudo, a otimização dos parâmetros de síntese dos TNTs não está definitivamente estabelecida e, em particular, a uniformidade das nanoestruturas formadas parece depender fortemente não só dos parâmetros de síntese como da qualidade, pureza e dimensão das partículas do material de partida [34]. De facto, o uso de fontes distintas de TiO_2 , comerciais ou sintetizados nos laboratórios de investigação, conduz à síntese de nanoestruturas com diferentes características microestruturais, tornando a

reprodutibilidade do processo de síntese dos TNTs altamente dependente do material de partida de TiO₂. Com o objetivo de ultrapassar estas dificuldades, foi desenvolvido pelo grupo de investigação onde foi realizado o presente trabalho um método de síntese que evita o uso de TiO₂ cristalino como material precursor usando, em alternativa, um precursor amorfo simples de preparar e que torna o processo de síntese dos TNTs reprodutível em qualquer laboratório e facilmente escalável [49,50]. Foi este o método usado na preparação dos TNTs descritos nesta dissertação e que será detalhado em pormenor no capítulo 2, secção 2.1.1.

Deve ser ainda referido que, para além dos métodos hidrotérmicos alcalinos, os TNTs têm sido também preparados por métodos de sol-gel, métodos eletrolíticos envolvendo a oxidação anódica de titânio metálico, ou ainda por métodos de crescimento de nanoestruturas com “*templates*” [34,51,52]. Apesar de serem considerados métodos versáteis de preparação de TNTs, são métodos relativamente dispendiosos e difíceis de serem aplicados na produção destes materiais em larga escala.

1.3.4. Mecanismo de formação e estabilidade dos TNTs

Desde a descoberta da síntese hidrotérmica alcalina dos TNTs por Kasuga *et al.* [33] que se tem procurado entender o mecanismo de transformação de TiO₂ nos nanotubos de titanato. Como se referiu na secção anterior, a formação dos TNTs é iniciada com uma dissolução lenta de TiO₂ numa solução aquosa concentrada de NaOH, de acordo com a equação



Embora a sequência detalhada dos passos que conduzem à formação dos TNTs não esteja definitivamente esclarecida, há um forte consenso que durante a fase inicial de transformação do TiO₂ sob condições alcalinas se formam nanofolhas de titanato de sódio, resultantes do empilhamento de um número reduzido de camadas, e que desempenham um papel fundamental na formação dos nanotubos através do seu enrolamento [36,53]. Julga-se que são as assimetrias de carga na superfície das nanofolhas, com origem em variações de estados de oxidação ou no défice de catiões ou aniões, ou ainda as tensões mecânicas que surgem durante o processo de dissolução-cristalização das nanofolhas que determinam a força motriz que induz o subsequente

enrolamento das nanofolhas [48,54,55]. Neste processo de enrolamento, os iões Na^+ são mantidos entre as paredes devido ao meio reacional fortemente alcalino em que são preparados os nanotubos. Uma descrição detalhada dos mecanismos de formação dos TNTs está fora do âmbito desta dissertação mas pode ser encontrada na referência [35]. Notar ainda que a concentração dos catiões Na^+ pode ser modificada após a síntese por processos de troca iónica. Por exemplo, consegue-se facilmente protonar os TNTs através da troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ via lavagem dos nanotubos com uma solução ácida [50].

Os TNTs são nanoestruturas relativamente frágeis do ponto de vista mecânico, podendo ser quebrados por tratamento ultrasónico em suspensões aquosas, o que permite diminuir o comprimento médio dos TNTs preparados e deste modo redefinir a razão diâmetro/comprimento dos nanotubos [34]. No que respeita à sua estabilidade química, os TNTs são estáveis em meios alcalinos ou neutros. Contudo, são relativamente pouco estáveis na presença de ácidos inorgânicos, transformando-se, mesmo à temperatura ambiente, em nanopartículas de *rutilo*- TiO_2 [34,56], dependendo, naturalmente, do tempo de contacto e da concentração do ácido. Quanto à estabilidade térmica, os nanotubos com composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são estáveis até temperaturas da ordem de 600 °C ao passo que os TNTs de composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tendem a transformar-se em nanotubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ ⁹ a temperaturas entre os 120 °C e os 400 °C, acabando por se decompor em nanobastões de *anatase*- TiO_2 quando submetidos a temperaturas superiores [34,48,57,58]. À semelhança do TiO_2 , os TNTs são materiais fotoestáveis.

1.3.5. Fotoatividade dos TNTs e o seu potencial uso em fotocatalise

Dada a semelhança estrutural dos nanotubos de titanato com o dióxido de titânio, os TNTs são também um material semiconductor de tipo *n*, com um hiato ótico indireto cujo valor da energia é próximo do valor E_g da fase *anatase*- TiO_2 . De facto têm sido reportados para os TNTs valores de E_g entre 3.06 eV e 3.27 eV para a composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [49,50,59]. Assim, a absorção de radiação pelos TNTs está, tal como o TiO_2 , essencialmente limitada à região do UV. Contudo, a utilização dos TNTs como materiais fotocatalisadores é potencialmente mais vantajosa devido à elevada área superficial específica que os caracteriza. Mais, estudos de fotogeração de pares (e^-/h^+)

⁹ Para além dos três polimorfos mais vulgares do TiO_2 referidos anteriormente (ver pag. 11), existe também o polimorfo metastável designado por $\text{TiO}_2(\text{B})$ com uma estrutura cristalina monoclinica.

nos TNTs mostraram que a taxa de recombinação destes pares é menor do que a observada no TiO₂ devido à morfologia alongada dos TNTs e à retenção dos elétrons fotogerados por lacunas de oxigénio na estrutura dos titanatos [49,60]¹⁰. Por outro lado, a química de superfície dos TNTs é mais versátil que a do TiO₂. De facto, na superfície dos nanotubos de titanato abundam muitos grupos OH⁻, o que determina em grande medida o seu comportamento químico e abre vias versáteis para sua funcionalização [34,35]. Por exemplo, os TNTs reagem com soluções de H₂O₂ à temperatura ambiente conduzindo à formação de complexos de peróxido de titânio (IV) na superfície dos nanotubos. Esta funcionalização da superfície dos TNTs com complexos de peróxido pode ser vantajosa nas reações redox envolvidas em processos fotocatalíticos [34,35].

Para além destas características que potenciam a utilização dos TNTs como materiais fotocatalisadores, tem havido também interesse da comunidade científica em estabelecer métodos que permitam estender a banda de absorção destas nanoestruturas à região do visível. Por exemplo, Bem *et al.* [50] reportaram um valor $E_g = 2.81$ eV ($\lambda = 441.3$ nm) para o hiato ótico de TNTs protonados, valor já dentro, portanto, da região do visível. Neste mesmo trabalho, foi igualmente reportada a elevada eficiência fotocatalítica dos TNTs protonado na fotodegradação total do corante rodamina 6G. Em complemento à protonação dos TNTs, têm sido também exploradas a dopagem dos TNTs e a fotossensibilização dos TNTs através da associação dos nanotubos com outros semicondutores. No que respeita aos processos de dopagem, destaca-se o trabalho de Chen *et al.* [61] sobre a dopagem dos TNTs com nitrogénio e o de Barrocas *et al.* [62] sobre a dopagem de TNTs com cobalto. Chen *et al.* [61] mostraram que a dopagem dos TNTs com nitrogénio diminui o hiato de energia característico dos nanotubos, tendo reportado para as nanoestruturas dopadas e calcinadas a 300 °C um valor $E_g = 3.04$ eV ($\lambda = 407.9$ nm). Ferreira *et al.* [62] mostraram que a dopagem dos TNTs com Co pode induzir um desvio para o vermelho na energia do hiato ótico dos nanotubos, tendo deduzido um valor $E_g = 2.37$ eV ($\lambda = 523.2$ nm) para a energia do hiato ótico de TNTs dopados com 5% de Co¹¹ e mostrando que estas nanoestruturas dopadas são

¹⁰ Uma lacuna de oxigénio comporta-se com um ião de carga igual e de sinal contrário ao ião oxigénio, atuando por isso como um captador (armadilha) de elétrons.

¹¹ Percentagem atómica nominal de Co relativa ao Ti.

fotocatalisadores eficientes na degradação de azul metileno. Posteriormente, o mesmo grupo de investigação mostrou que TNTs dopados com apenas 1% de Co têm uma elevada atividade fotocatalítica na degradação de fenol, e dos corantes amarelo de naftol S¹², verde brilhante¹³ e de misturas envolvendo estes três compostos orgânicos [63]. No respeitante à associação de TNTs com outros semicondutores para formar estruturas nanocompósitas, é de destacar os trabalhos pioneiros de Xiao *et al.* [64], de Li *et al.* [65] e de Zhu *et al.* [66] sobre a incorporação nanopartículas de sulfureto de cádmio (CdS) nos TNTs. Os eletrões fotogerados no CdS são transferidos para os nanotubos, enquanto que as lacunas permanecem nas partículas de CdS. Isto não só contribui para a separação das cargas fotogeradas, isolando eletrões e lacunas em dois nanocristais distintos, mas parece também permitir estender a fotoresposta destes nanocompósitos à região do visível [65,66]. De facto, Zhu *et al.* [66] mostraram que a integração de nanopartículas CdS nos TNTs permite alargar a banda de absorção nestes materiais híbridos até aos 540 nm, demonstrando igualmente que os nanocompósitos CdS/TNT apresentam uma elevada eficiência fotocatalítica na degradação do azul metileno sob radiação visível. No entanto, não pode deixar de ser referido que estes materiais levantam problemas na sua utilização em larga escala na medida em que o CdS é um composto altamente tóxico e carcinogénico. Para contornar o uso do CdS, Entradas *et al.* [67] mostraram ser possível sensibilizar os TNTs com ZnS e Bi₂S₃ (ver figura 1.6) e que os nanocompósitos ZnS/TNT, Bi₂S₃/TNT e Bi₂S₃/ZnS/TNT podem ser usados numa combinação sequencial de processos de adsorção e de fotodegradação eficiente do corante azul metileno. Este tipo de nanomateriais híbridos, resultantes do acoplamento de semicondutores na estrutura dos TNTs, é muito promissor na formulação de novos materiais fotocatalisadores com propriedades melhoradas, em particular no que à absorção da radiação visível diz respeito, mas continua pouco estudado. O trabalho experimental desenvolvido para a elaboração da presente dissertação insere-se nesta temática, tendo-se desenvolvido um método de síntese que permite a modificação de TNTs por incorporação na sua estrutura de pontos de carbono.

¹² Do inglês “naphthol yellow S”.

¹³ Do inglês “brilliant green”.

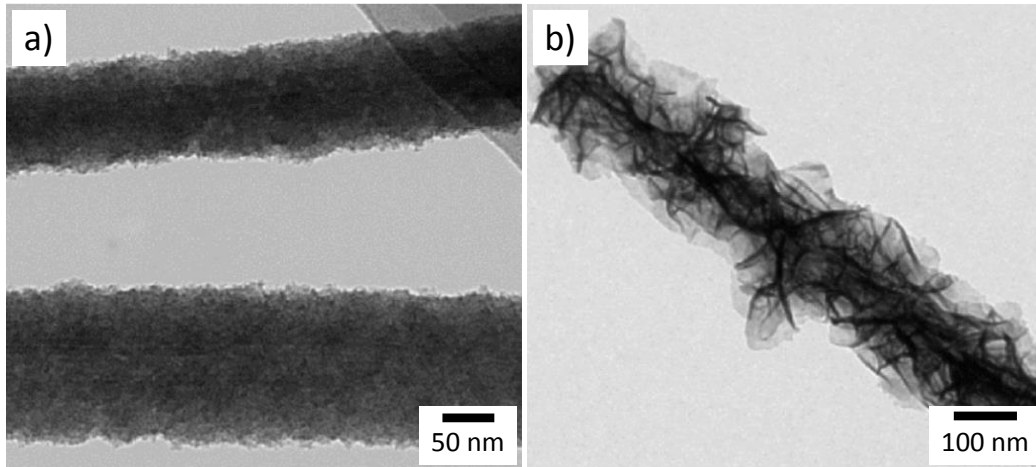


Figura 1.6 – Micrografia TEM de nanoestruturas híbridas de a) ZnS/TNT e de b) Bi₂S₃/TNT. Adaptado da referência [67].

1.4. Pontos de carbono

As últimas décadas têm sido pródigas na descoberta de novas formas de carbono nanoestruturado, destacando-se em particular os nanotubos de carbono, do tipo mono ou multiparede, os fulerenos, o grafeno e o nanodiamante. Pertencente a este grupo de nanomateriais de carbono, encontram-se os pontos de carbono, designados abreviadamente por C-dots, constituindo estes as mais recentes nanoestruturas de carbono descobertas [68]. Foram descobertos acidentalmente por Xu *et al.* [68] como um subproduto fluorescente da fuligem gerada pelo arco elétrico usado na síntese de nanotubos de carbono.

Os C-dots são nanopartículas de carbono quási-esféricas e que possuem diâmetros inferiores a 10 nm. A estrutura típica de um C-dot está esquematicamente representada na figura 1.7a. Uma imagem de microscopia eletrônica de elevada resolução pode ser vista na figura 1.7b. Os espaços da rede cristalina são consistentes com estruturas gráficas ou de carbono turboestrático. Em contraste com o carbono macroscópico, os C-dots dispersam-se bem em água devido aos abundantes grupos hidrofílicos (grupos carboxilo, em particular) na sua superfície.

Uma das propriedades mais intrigantes dos C-dots é a sua fotoluminescência. Mais, esta fotoluminescência pode ser reduzida ou mesmo extinta por ação de aceitadores ou dadores de elétrões, o que permite antever a possibilidade de transferência de elétrões

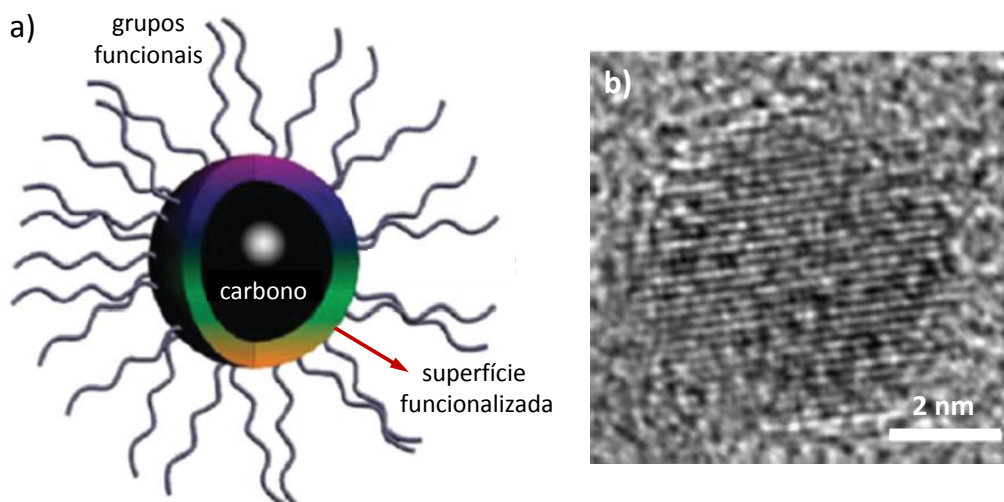


Figura 1.7 – a) Representação esquemática de um C-dot com a superfície funcionalizada. Adaptado da referência [70]. b) Micrografia TEM de elevada resolução de um C-dot. Nesta imagem podem ser claramente identificados os planos de cristalográficos do núcleo de carbono grafítico (adaptado da referência [71]). Note-se que uma grande parte dos C-dots é amorfa.

fotoinduzidos [69]. Em comparação com corantes e pontos quânticos de semicondutores (*e.g.* CdS), os C-dots têm várias vantagens de entre as quais se destacam a forte emissão fotoluminescente na gama espectral do visível, excelente solubilidade em água e baixa toxicidade [70]. Far-se-á a seguir um breve resumo das principais técnicas de síntese de C-dots e das suas propriedades mais relevantes.

1.4.1. Síntese de C-dots

Os métodos para sintetizar C-dots são classificados geralmente em dois grupos: os métodos de tipo *top-down* e os métodos de tipo *bottom-up*. Nos métodos *top-down* os C-dots são sintetizados diretamente a partir de carbono nas suas mais diversas formas (pó de grafite, fibras de carbono, nanotubos, etc.) enquanto que nos métodos *bottom-up* os C-dots são formados a partir de precursores moleculares como por exemplo a glucose, o ácido cítrico ou o quitosano, ou derivados de resíduos orgânicos. Em qualquer das abordagens, a superfície dos C-dots é tipicamente oxidada para introduzir grupos funcionais carboxilo na sua superfície e melhorar a sua hidrofiliidade, sendo em seguida purificados e o seu tamanho controlado através centrifugação, diálise, eletroforese ou outra técnica de separação.

De entre os métodos de tipo *top-down* de produção de C-dots destacam-se as técnicas por descarga de arco elétrico [68], por ablação laser [71-73], por síntese eletroquímica [74,75] e oxidação química [76]. No que respeita aos métodos de tipo *bottom-up*, os C-dots têm sido preparados por síntese assistida por micro-ondas [77,78], síntese assistida por ultrassons [79,80], por combustão [70] e por métodos térmicos ou hidrotérmicos [81-85]. Em particular, a equipa de investigação em que foi desenvolvido o presente trabalho patenteou recentemente um método hidrotérmico de síntese de C-dots usando como fonte de carbono águas residuais de cozedura de cortiça, com a vantagem adicional de valorizar estes resíduos industriais [84]¹⁴. Já no presente ano, o mesmo grupo reportou a síntese hidrotérmica de C-dots usando águas residuais do processamento industrial de azeite como fonte de carbono [85]. A síntese hidrotérmica de C-dots é particularmente apelativa pela sua simplicidade, rapidez e possibilidade de ser escalável para a produção industrial destes nanomateriais. Num processo hidrotérmico típico, o precursor de carbono é colocado num reator (autoclave), selado e sujeito a temperaturas que podem variar entre 150 °C e 300 °C. A temperatura e a pressão no interior do reator induzem as reações de polimerização e de carbonização das quais resultam os C-dots.

Como anteriormente se referiu, os nanomateriais sintetizados no âmbito do trabalho experimental que deu corpo a esta dissertação foram obtidos por métodos hidrotérmicos (ver capítulo 2).

1.4.2. Propriedades óticas dos C-dots

Os C-dots possuem forte absorção ótica na região do UV, tipicamente entre 230 nm e 320 nm, um ombro em torno dos 300 nm e uma cauda de absorção que se estende dentro da região do visível [87,88]. Estas características podem ser observadas no espectro de absorção da figura 1.8, obtido de uma amostra de C-dots sintetizados a partir de águas residuais de cozedura de cortiça [84]. Como é expectável, os espectros de absorção de C-dots apresentam variações na localização dos máximos das bandas e na sua intensidade, dependendo da fonte de carbono usada, da técnica de síntese e dos

¹⁴ Estima-se que em 2016 se tenha produzido em Portugal cerca de 10⁵ toneladas de cortiça, tendo sido gerado no seu processamento cerca de 14×10⁶ L de águas residuais de cozedura [86]. Trata-se de um efluente altamente tóxico devido ao seu elevado teor em compostos fenólicos e taninos, sendo necessário um tratamento complexo antes da sua descarga para o ambiente.

agentes usados na funcionalização da sua superfície. A absorção a maiores energias é devida às transições $\pi-\pi^*$ das ligações C=C e aquelas em torno dos 300 nm têm origem nas transições $n-\pi^*$ das ligações C=O [87].

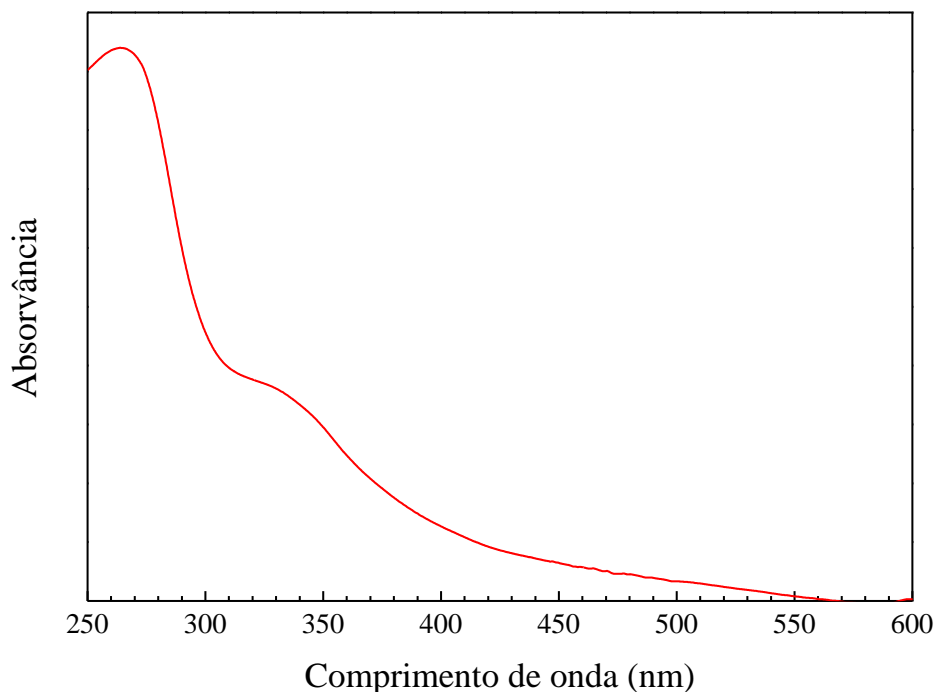


Figura 1.8 – Espectro de absorção de C-dots sintetizados a partir de águas residuais de cozedura de cortiça, de acordo com o procedimento descrito na referência [84].

1.4.2.1. Fotoluminescência

Uma das propriedades comuns a muitas classes de C-dots é a sua dependência dos máximos de emissão em função do comprimento de onda da radiação de excitação (λ_{ex}). Na figura 1.9a são mostradas imagens de dispersões aquosas de C-dots sintetizados por ablação laser e funcionalizados com polietilenoglicol, irradiados com diferentes λ_{ex} [89]. Os espectros de absorção e de fotoluminescência destes mesmos C-dots estão apresentados na figura 1.9b. Note-se a ampla faixa espectral de emissão. O facto de a cor de emissão dos C-dots poder ser modelada em função de λ_{ex} define uma das principais propriedades dos C-dots e permite antever variadas aplicações destas nanoestruturas.

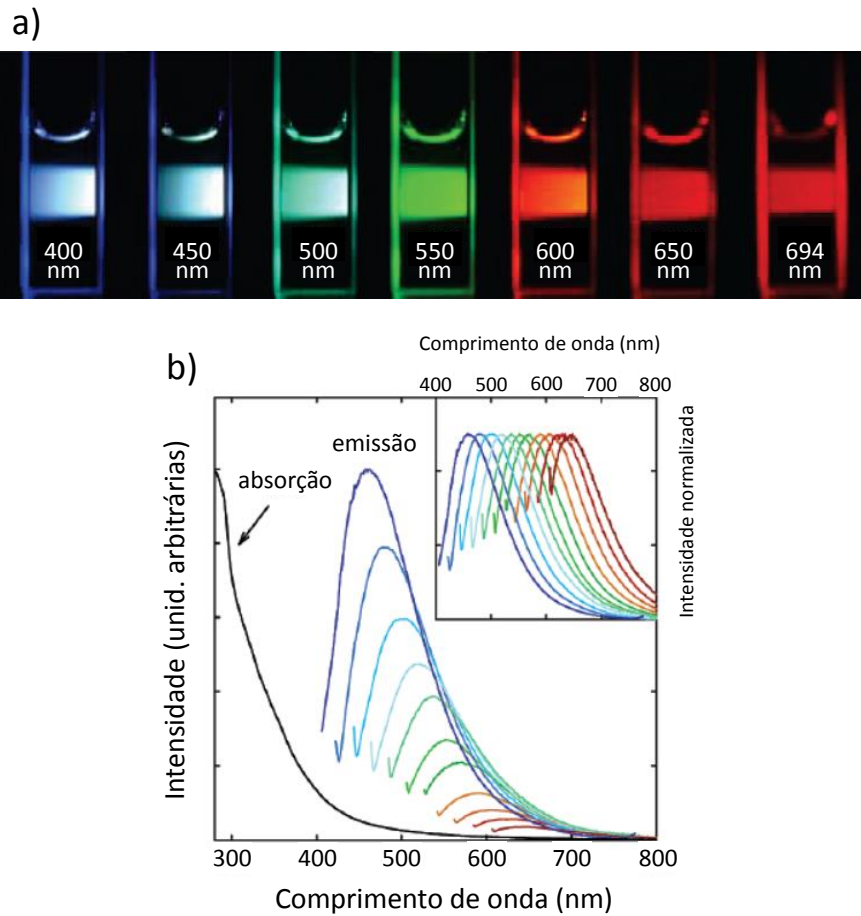


Figura 1.9 – a) Imagens de C-dots passivados com polietilenoglicol excitados aos comprimentos de onda indicados e b) espectros de absorção e de emissão (com comprimentos de onda de excitação progressivamente mais longos de 400 nm à esquerda, em incrementos de 20 nm) dos mesmos C-dots. Adaptado de referência [89].

Na figura 1.10 mostram-se os espectros de emissão de C-dots sintetizados hidrotérmicamente a partir de águas residuais de cozedura de cortiça, de acordo com a referência [84]. A origem da fotoluminescência dos C-dots não está completamente esclarecida, continuando atualmente a ser alvo de intensa investigação. Enquanto que a fotoluminescência de pontos quânticos de semicondutores (*e.g.* CdS) tem origem nos efeitos de confinamento quântico correlacionados com os tamanhos das nanopartículas, as propriedades subjacentes responsáveis pela fotoluminescência dos C-dots podem ter também outras origens. Para além dos efeitos de confinamento quântico associados às dimensões dos C-dots, têm sido sugeridas como causas indutoras da fotoluminescência os defeitos de superfície, por exemplo, a recombinação de pares (e^-/h^+) localizados

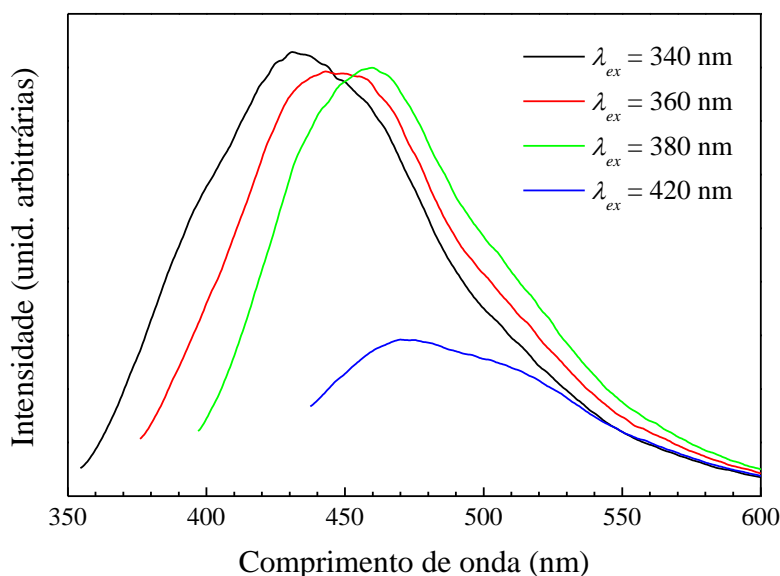


Figura 1.10 – Espectros de emissão de C-dots sintetizados hidrotérmicamente a partir de águas residuais de cozedura de cortiça, de acordo com os procedimentos descritos na referência [84].

em *clusters* de carbono sp^2 embebidos numa matriz sp^3 , fluoróforos com diferentes extensões de conjugações π e a química de superfície [70,89-92]. Em particular, esta última, parece ter efetivamente um papel importante na fotoluminescência dos C-dots. De facto, apesar de já se ter observado fotoluminescência em C-dots sem funcionalização deliberada da superfície, o rendimento quântico¹⁵ de fotoluminescência destas nanopartículas é sempre muito baixo quando comparado com o rendimento quântico de C-dots preparados com aditivos [92-94]. A utilização de diferentes aditivos conduz a nanopartículas com diferentes propriedades de fotoluminescência [70,92].

1.4.3. Potenciais aplicações dos C-dots

As propriedades fotoluminescentes destes nanomateriais aliadas à sua baixa toxicidade e elevada biocompatibilidade têm sido alvo de diversos estudos visando a sua aplicação em diversas áreas da biomedicina, designadamente como agentes promotores de imagens de células e tecidos *in vivo* (*bioimaging*), em particular na

¹⁵ O rendimento quântico é um parâmetro utilizado para caracterizar a intensidade da fotoluminescência de um material, podendo ser definido como o número de fótons emitidos relativamente ao número de fótons absorvidos.

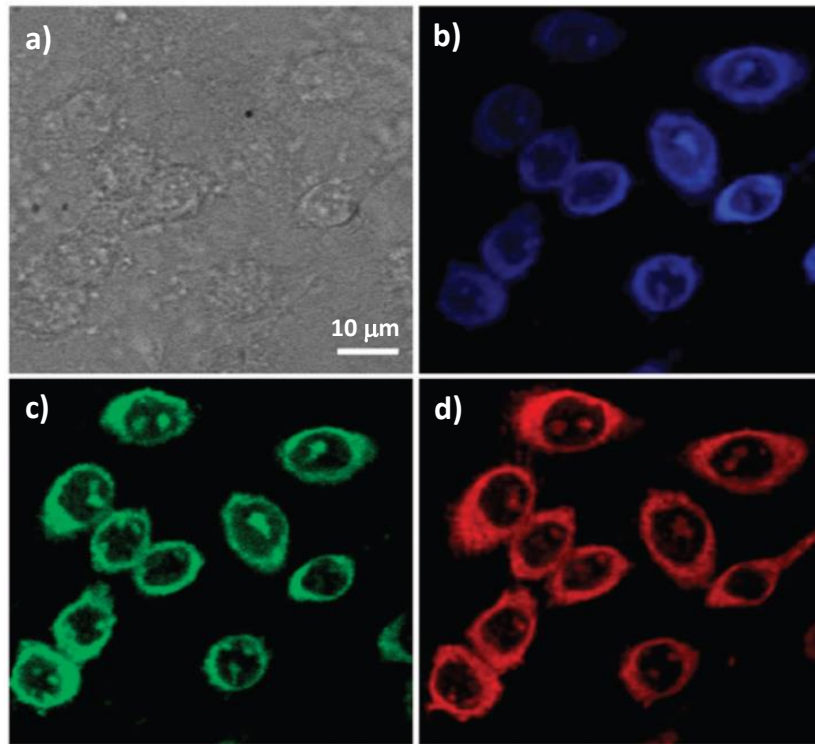


Figura 1.11 – Micrografias obtidas por microscopia confocal de fluorescência de um conjunto células vivas do epitélio de um ovário de hamster chinês marcadas com C-dots anfifílicos. a) imagem em campo claro; b) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 405 nm; c) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 488 nm; d) imagem obtida por excitação usando um filtro de emissão de 561 nm. Adaptado da referência [97].

microscopia (confocal) de fluorescência, como biossensores na monitorização de glucose, cobre celular, ferro, potássio e ácido nucleico e como agentes de libertação local e controlada de fármacos [70,95-97], tirando partido da rápida captação dos C-dots por parte das células alvo, da sua excelente biocompatibilidade, da fotoluminescência, e da alta estabilidade e influência quase nula na atividade do fármaco [70]. A título exemplificativo, é mostrado na figura 1.11 um grupo de micrografias obtidas por microscopia confocal de fluorescência de um conjunto de células vivas do epitélio de um ovário de hamster chinês marcadas com C-dots funcionalizados com uma camada anfifílica¹⁶ constituída por cadeias de alquilo e ácido carboxílico [97].

¹⁶ Diz-se de um sistema ou de uma molécula cuja estrutura possui uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra parte lipofílica (solúvel em lípidos).

Na área da optoeletrônica, os C-dots têm sido estudados como substitutos de corantes orgânicos nas células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). Embora as DSSCs beneficiem da diversidade de corantes orgânicos e tenham uma eficiência assinalável, a fotodegradação de corantes orgânicos ou o alto custo e toxicidade de complexos orgânicos metálicos contendo rutênio, dificulta a sua ampla aplicação. Os C-dots sintetizados a partir de fontes de carbono de muito baixo custo têm elevado potencial de aplicação em DSSCs. Para além das DSSCs, os C-dots têm sido estudados como nanomateriais com potencial uso como elétrodos em supercondensadores e como materiais para dispositivos emissores de luz [90]. Os C-dots têm também sido utilizados como sensores químicos para a deteção de metais pesados, *e.g.* Fe^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , através da monitorização da variação de intensidade de fluorescência [90].

Para além das potenciais aplicações nas áreas acima mencionadas, os C-dots têm sido usados para fotossensibilizar nanopartículas de TiO_2 via síntese hidrotérmica de nanomateriais híbridos do tipo $\text{TiO}_2/\text{C-dots}$, quer para uso na produção de H_2 através da fotodecomposição de H_2O sob irradiação de luz visível [90] quer para a fotodegradação de poluentes orgânicos [95,98]. Neste último caso os C-dots podem atuar como absorvedores de luz visível, transferindo os eletrões fotoexcitados para as partículas semicondutoras e subsequente promoção da ação catalítica de degradação do poluente ou, em alternativa, podem aceitar os eletrões fotoexcitados do material semiconductor, minimizando assim a recombinação dos pares (e^-/h^+) [95]. Para além dos nanocompósitos do tipo $\text{TiO}_2/\text{C-dots}$, têm sido exploradas outras combinações de semicondutores com C-dots visando a síntese de nanomateriais com propriedades fotocatalíticas melhoradas. Por exemplo, Zang *et al.* [99] desenvolveram nanomateriais compósitos do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C-dots}$ com uma morfologia quase cúbica e monocristalina, de dimensões em torno de 600 nm, reportando igualmente para estas nanoestruturas uma atividade fotocatalítica efetiva na degradação de benzeno e metanol sob a irradiação de luz visível.

Como se referiu na introdução deste trabalho, o presente estudo visou explorar a possibilidade de melhorar a capacidade fotocatalítica dos TNTs através do acoplamento de C-dots na estrutura dos TNTs, estendendo em particular a sua absorção ao visível, e usar estas nanoestruturas híbridas na fotodegradação de poluentes, com particular foco na fotodegradação de PPCPs.

Referências

- [1] M. Palaniappan, P.H. Gleick, L. Allen, M.J. Cohen, J. Christian-Smith and C. Smith, “*Clearing the waters: A focus on water quality solutions*”, UNEP Pacific Institute, Oakland, California, 2010, p. 17.
- [2] J. Xiao, Yo. Xie and H. Cao, “*Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation*”, *Chemosphere* **121** (2015) 1.
- [3] M.J. Benotti, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, J.C. Holady, B.D. Stanford and S.A. Snyder, “*Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water*”, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 597.
- [4] S.A. Snyder, “*Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water*”, *Ozone: Science & Engineering* **30** (2008) 65.
- [5] A.J. Ebele, M.A.-E. Abdallah and S. Harrad, “*Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment*”, *Emerg. Contamin.* **3** (2017) 1.
- [6] J.C.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira and A.M.T. Silva, “*A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines*”, *J. Hazard. Mater.* **344** (2018) 146.
- [7] E. Fabbri and S. Franzellitti, “*Human pharmaceuticals in the marine environment: focus on exposure and biological effects in animal species*”, *Environ. Toxicol. Chem.* **35** (2016) 799.
- [8] WHO, in “*Antibiotic Resistance: Multi – Country Public Awareness Survey*”, World Health Organization, 2015.
- [9] R.P.S. Suri, J. Liu, D.W. Hand, J.C. Crittenden, D.L. Perram and M.E. Mullins, “*Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*”, *Water Environment Research* **65** (1993) 665.
- [10] I.V.L. Ferreira and L.A. Daniel, “*Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*”, *Eng. Sanit. Ambient.* **9** (2004) 335.
- [11] C.S. Turchi and D.F. Ollis, “*Photocatalytic degradation of organic water conta-*

- minants mechanisms involving hydroxyl radical attack*”, J. Catal. **122** (1990) 178.
- [12] S. Tunesi and M. Anderson, “*Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes*”, J. Phys. Chem. **95** (1991) 3399.
- [13] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, “*Environmental applications of semiconductor photocatalyst*”, Chem. Rev. **95** (1995) 69.
- [14] M.M. Higarashia and W.F. Jardim, “*Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light*”, Catal. Today **76** (2002) 201.
- [15] M. Muruganandham and M. Swaminathan, “*Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 by TiO₂-UV process*”, Dyes and Pigments **68** (2006) 133.
- [16] C. M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu and P.K. Wong, “*Degradation of azo dye procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation*”, Chemosphere **46** (2002) 905.
- [17] O. Zahraa, H.Y. Chen and M. Bouchy, “*Photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane on supported TiO₂*”, J. Adv. Oxid. Technol. **4** (1999) 167.
- [18] M. Munner, R. Philips and S. Das, “*Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40*”, Res. Chem. Intermed. **23** (1997) 233.
- [19] K. Tanaka, W. Luesaiwong and T. Hisanaga, “*Photocatalytic degradation of mono, di and trinitro-phenol in aqueous TiO₂ suspension*”, J. Mol. Catal. A: Chemical **122** (1997) 67.
- [20] R.W. Matthews, “*Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts TiO₂ on sand*”, Water Research **25** (1991) 1169.
- [21] I. Poullos and I. Aetopoulou, “*Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions*”, Environ. Technol. **20** (1999) 479.
- [22] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou and X. Chen, “*Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale*”, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 1230.

- [23] S.C. Pillai, P. Periyat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S.J. Hinder, “*Synthesis of high-temperature stable anatase TiO₂ photocatalyst*”, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 1605.
- [24] M.R. Nunes, O.C. Monteiro, A.L. Castro, D.A. Vasconcelos and A. J. Silvestre, “*A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2008** (2008) 961.
- [25] A.L. Castro, M.R. Nunes, A.P. Carvalho, F.M. Costa and M.H. Florêncio, “*Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity*”, Solid. State. Sci. **10** (2008) 602.
- [26] J.-M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, “*Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination*”, Chem. Phys. Lett. **108** (1984) 618.
- [27] S.H. Lim, C. Ferraris, M. Schreyer, K. Shih, J.O. Leckie and T.J. White, “*The influence of cobalt doping on photocatalytic nano-titania: crystal chemistry and amorphicity*”, J. Solid. State. Chem. **180** (2007) 2905, e referências citadas.
- [28] R.S. Sonawane, B.B. Kale and M.K. Dongare, “*Preparation and photocatalytic activity of Fe–TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating*”, Mater. Chem. Phys. **85** (2004) 52.
- [29] Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura and S. Tsuchiya, “*Generation of visible light response on the photocatalyst of a copper ion containing TiO₂*”, Chem. Lett. **27** (1998) 1253.
- [30] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, “*Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*”, Science **293** (2001) 269.
- [31] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry and W.B. Ingler, “*Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂*”, Science **297** (2002) 2243.
- [32] H. Kato and A. Kudo, “*Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium*”, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 5029.
- [33] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “*Formation of*

- titanium oxide nanotube*”, Langmuir **14** (1998) 3160.
- [34] D.V. Bavykin and F.C. Walsh, “*Elongated titanate nanostructures and their applications*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2009** (2009) 977, e referências citadas.
- [35] D.V. Bavykin and F.C. Walsh, “*Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications*”, RSC Publishing, Cambridge, 2010, e referências citadas.
- [36] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkina and F.C. Walshc, “*The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes*”, J. Mater. Chem. **14** (2004) 3370.
- [37] X. Sun and Y. Li, “*Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*”, Chem. Eur. J. **9** (2003) 2229.
- [38] Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, “*Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*”, Colloids. Surf. A **241** (2004) 173.
- [39] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J.T.S. Irvine and W. Zhou, “*Formation, structure and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity*”, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 5439.
- [40] D. Wu, Y. Chen, J. Liu, X. Zhao, A. Li and N. Ming, “*Co-doped titanate nanotubes*”, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 112501.
- [41] R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, “*Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*”, Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 409.
- [42] S. Zhang, Q. Chen and L.-M. Peng, “*Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment*”, Phys. Rev. B **71** (2005) 014104.
- [43] E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo and A.S. Araújo, “*A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content*”, Solid. State. Sci. **8** (2006) 888.
- [44] M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, D.H. Kim, J.H. Jho, K.S. Lee, W.J. Lee, H.G. Lee and S.J. Kim, “*Effect of post treatments on the structure and thermal stability of*

- titanate nanotubes*”, Nanotechnology **17** (2006) 5922.
- [45] L.-Q. Weng, S.-H. Song, S. Hodgson, A. Baker and J. Yu, “*Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania*”, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 1405.
- [46] S.K. Pradhan, Y. Mao, S.S. Wong, P. Chupas and V. Petkov, “Atomic-scale structure of nanosized titania and titanate: particles, wires, and tubes”, Chem. Mater. **19** (2007) 6180.
- [48] O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, J.M. Filho and O.L. Alves, “*Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes*”, J. Braz. Chem. Soc. **17** (2006) 393.
- [49] E.K. Ylhäinen, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, “*Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties*”, J. Mater. Sci. **47** (2012) 4305.
- [50] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre, O.C. Monteiro, “*Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes*”, J. Photochem. Photobiol. **232** (2012) 50.
- [51] X. Chen and S.S. Mao, “*Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications*”, Chem. Rev. **107** (2007) 2891.
- [52] P. Hoyer, “*Formation of a titanium dioxide nanotube array*”, Langmuir **12** (1996) 1411.
- [53] R. Ma, Y. Bando and T. Sasaki, “*Directly rolling nanosheets into nanotubes*”, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 2115.
- [54] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang and L.-M. Peng, “*The structure of trititanate nanotubes*”, Acta. Crystallogr. B **58** (2002) 587.
- [55] Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du and L.-M. Peng, “*Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*”, Adv. Mater. **14** (2002) 1208.
- [56] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin and F.C. Walsh, “*Stability of aqueous*

- suspensions of titanate nanotubes*”, Chem. Mater. **18** (2006) 1124.
- [57] R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, “*Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*”, Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 409.
- [58] G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, “*Nanotubes with the TiO₂-B structure*”, ChemComm **19** (2005) 2454.
- [59] A. Riss, T. Berger, H. Grothe, J. Bernardi, O. Diwald and E. Kno1zinger, “*Chemical control of photoexcited states in titanate nanostructures*”, Nano Lett. **7** (2007) 433.
- [60] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino and T. Majima, “*Photoinduced charge separation in titania nanotubes*”, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 14055.
- [61] Y. Chen, S. Zhang, Y. Yu, H. Wu, S. Wang, B. Zhu, W. Huang and S. Wu, “*Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of n-doped TiO₂ nanotubes*”, J. Dispers. Sci. Technol. **29** (2008) 245.
- [62] V.C. Ferreira, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, “*Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue*”, Mater. Chem. Phys. **142** (2013) 355.
- [63] B. Barrocas, A.J. Silvestre, A.G. Rolo and O.C. Monteiro, “*The effect of ionic Co presence on the structural, optical and photocatalytic properties of modified cobalt–titanate nanotubes*”, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 18081.
- [64] M.W. Xiao, L.S. Wang, Y.D. Wu, X.J. Huang and Z. Dang, “*Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties*”, Nanotechnology **19** (2008) 015706.
- [65] H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang and W. Huang, “*Synthesis, characterization of TiO₂ nanotubes-supported MS (TiO₂NTs@MS, M = Cd, Zn) and their photocatalytic activity*”, J. Solid. State. Chem. **180** (2007) 2136.
- [66] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen and Z. Jiang, “*Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity*”, J. Nanoparticle. Res. **10** (2008) 729.

- [67] T.J. Entradas, J.F. Cabrita, B. Barrocas, M.R. Nunes, A.J. Silvestre, O.C. Monteiro, “*Synthesis of titanate nanofibers co-sensitized with ZnS and Bi₂S₃ nanocrystallites and their application on pollutants removal*”, *Mat. Res. Bull.* **72** (2015) 20.
- [68] X.Y. Xu, R. Ray, Y.L. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker and W.A. Scrivens, “*Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments*”, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 12736.
- [69] Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G.Q. Shi, L.E. Deng, Y.B. Hou and L.T. Qu, “*An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics*”, *Adv. Mater.* **23** (2011) 776.
- [70] P. Miao, K. Han, Y. Tang, B. Wang, T. Linc and W. Chenga, “*Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications*”, *Nanoscale* **7** (2015) 1586.
- [71] S.L. Hu, K.Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.Q. Zhao and X.W. Du, “*One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation*”, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 484.
- [72] L. Cao, X. Wang, M.J. Mezziani, F.S. Lu, H.F. Wang, P.J.G. Luo, Y. Lin, B.A. Harruff, L.M. Veca, D. Murray, S.Y. Xie and Y.P. Sun, “*Carbon dots for multiphoton bioimaging*”, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 11318.
- [73] S.T. Yang, L. Cao, P.G. Luo, F.S. Lu, X. Wang, H.F. Wang, M.J. Mezziani, Y.F. Liu, G. Qi and Y.P. Sun, “*Carbon dots for optical imaging in vivo*”, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11308.
- [74] J.G. Zhou, C. Booker, R.Y. Li, X.T. Zhou, T.K. Sham, X.L. Sun and Z.F. Ding, “*An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes*”, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 744.
- [75] H. Ming, Z. Ma, Y. Liu, K.M. Pan, H. Yu, F. Wang and Z.H. Kang, “*Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property*”, *Dalton Transactions* **41** (2012) 9526.
- [76] Z.A. Qiao, Y.F. Wang, Y. Gao, H.W. Li, T.Y. Dai, Y.L. Liu and Q.S. Huo, “*Commercially activated carbon as the source for producing multicolor*

- photoluminescent carbon dots by chemical oxidation*”, ChemComm **46** (2010) 8812.
- [77] X.Y. Zhai, P. Zhang, C.J. Liu, T. Bai, W.C. Li, L.M. Dai and W.G. Liu, “*Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis*”, ChemComm **48** (2012) 7955.
- [78] P. Zhang, W.C. Li, X.Y. Zhai, C.J. Liu, L.M. Dai and W.G. Liu, “*A facile and versatile approach to biocompatible ‘fluorescent polymers’ from polymerizable carbon nanodots*”, ChemComm **48** (2012) 10431.
- [79] H.T. Li, X.D. He, Y. Liu, H. Huang, S.Y. Lian, S.T. Lee and Z.H. Kang, “*One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties*”, Carbon **49** (2011) 605.
- [80] S.Y. Park, H.U. Lee, E.S. Park, S.C. Lee, J.W. Lee, S.W. Jeong, C.H. Kim, Y.C. Lee, Y.S. Huh and J. Lee, “*Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications*”, ACS Appl. Mat. Interfaces **6** (2014) 3365.
- [81] S.T. Yang, X. Wang, H.F. Wang, F.S. Lu, P.J.G. Luo, L. Cao, M.J. Meziani, J.H. Liu, Y.F. Liu, M. Chen, Y.P. Huang and Y.P. Sun, “*Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents*”, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 18110.
- [82] F. Wang, S.P. Pang, L. Wang, Q. Li, M. Kreiter and C.Y. Liu, “*One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents*”, Chem. Mater. **22** (2010) 4528.
- [83] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang and B. Yang, “*Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging*”, Angew. Chem. **125** (2013) 4045.
- [84] J.V. Prata, M.R. Alexandra and A.I. Costa, Portuguese Patent Application N.º 109379, May 10, 2016.
- [85] D.A. Sousa, A.I. Costa, M.R. Alexandre and J.V. Prata, “*How an environmental issue could turn into useful high-valued products: The olive mill wastewater case*”, Sci. Total. Environ. **647** (2019) 1097.

- [86] I.P. Marques, L. Gil, and F. La Cara, “*Energetic and biochemical valorization of cork boiling wastewater by anaerobic digestion*”, *Biotechnol Biofuels* **7** (2014) 1.
- [87] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang and B. Yang, “*The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective*”, *Nano Res.* **8** (2015) 355.
- [88] Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H.C. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, “*Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel*”, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 1412.
- [89] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca and S.-Y. Xie, “*Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence*”, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 7756.
- [90] Y. Wang and A. Hu, “*Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications*”, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 6921, e referências citadas.
- [91] X. Wang, L. Cao, F. Lu, M.J. Meziani, H. Li, G. Qi, B. Zhou, B.A. Harruff, F. Kermarrec and Y.-P. Sun, “*Photoinduced electron transfers with carbon dots*”, *ChemComm* **49** (2009) 3774.
- [92] S.N. Baker and G.A. Baker, “*Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights*”, *Angew. Chem.* **49** (2010) 6726, e referências citadas.
- [93] S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana and R. Sarkar, “*Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application*”, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 18546.
- [94] R. Shen, K. Song, H.R. Liu, Y.S. Li and H.W. Liu, “*Dramatic fluorescence enhancement of bare carbon dots through facile reduction chemistry*”, *ChemPhysChem* **13** (2012) 3549.
- [95] R. Jelinek, “*Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications*”, Springer International Publishing, Switzerland, 2017, e referências citadas.
- [96] J. Zhang and S.H. Yu, “*Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and*

bioimaging” Mater. Today **19** (2016) 382.

- [97] S. Nandi, R. Malishev, K.P. Kootery, Y. Mirsky, S. Kulusheva and R. Jelinek, “*Membrane analysis with amphiphilic carbon dots*”, ChemComm **50** (2014) 10299.
- [98] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H.A. Tsang, X. Yang and S.T. Lee, “*Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design*”, Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 4430.
- [99] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang and S.-T. Lee, “*Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light*”, Dalton Transactions **40** (2011) 10822.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e métodos

Na preparação das amostras foram usados TiCl_3 (20% massa/volume em 2N HCl, Acros Organics) e etilenodiamina (>99%, Sigma Aldrich). Os restantes reagentes eram de grau analítico ou para síntese e foram utilizados conforme recebidos, sem qualquer purificação adicional. Na preparação das soluções e nas lavagens das amostras sintetizadas foi usada água bidestilada.

2.1.1. Síntese de TNTs e dos nanocompósitos TNT/C-dots

Os nanotubos de titanato e os nanocompósitos TNT/C-dots foram preparados via síntese hidrotérmica alcalina através do método de Kasuga *et al.* [1]. Contudo, como precursor foi usado um material amorfo cuja preparação foi desenvolvida pela equipa de investigação onde foi conduzido o presente trabalho [2-4].

2.1.1.1. Síntese do precursor dos TNTs

Para a preparação do precursor dos TNTs foram utilizados 25 mL de uma solução de TiCl_3 diluída numa relação de 1:2 numa solução de HCl 2M obtendo-se uma solução roxa escura. A esta solução adicionou-se gota a gota uma solução de amónia 4 M sob agitação até completa precipitação de um sólido branco. Esta suspensão foi mantida em repouso durante 12 h, tendo sido em seguida filtrada e lavada com água destilada para remover o excesso de iões cloreto e amónio. O precipitado foi de seguida armazenado para uso futuro como material precursor dos TNTs.

2.1.1.2. Síntese de TNTs

A síntese dos nanotubos foi feita em autoclave utilizando 6 g de precursor, previamente homogeneizado com ultrassons durante ~3 h, em 60 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 M. Selou-se o reator e colocou-se na mufla. Foram preparadas amostras com $T = 200$ °C durante 12 h e com $T = 160$ °C durante 24 h. Após arrefecimento, a suspensão resultante foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado fosse neutro. O fluxograma do processo global da síntese hidrotérmica usada na preparação dos TNTs está representado na figura 2.1.

As amostras cujas condições de preparação foram 200°C/12h serão referenciadas como “TNT(200°C/12h)” e as amostras cujas condições foram 160°C/24h serão referenciadas como “TNT(160°C/24h)”.

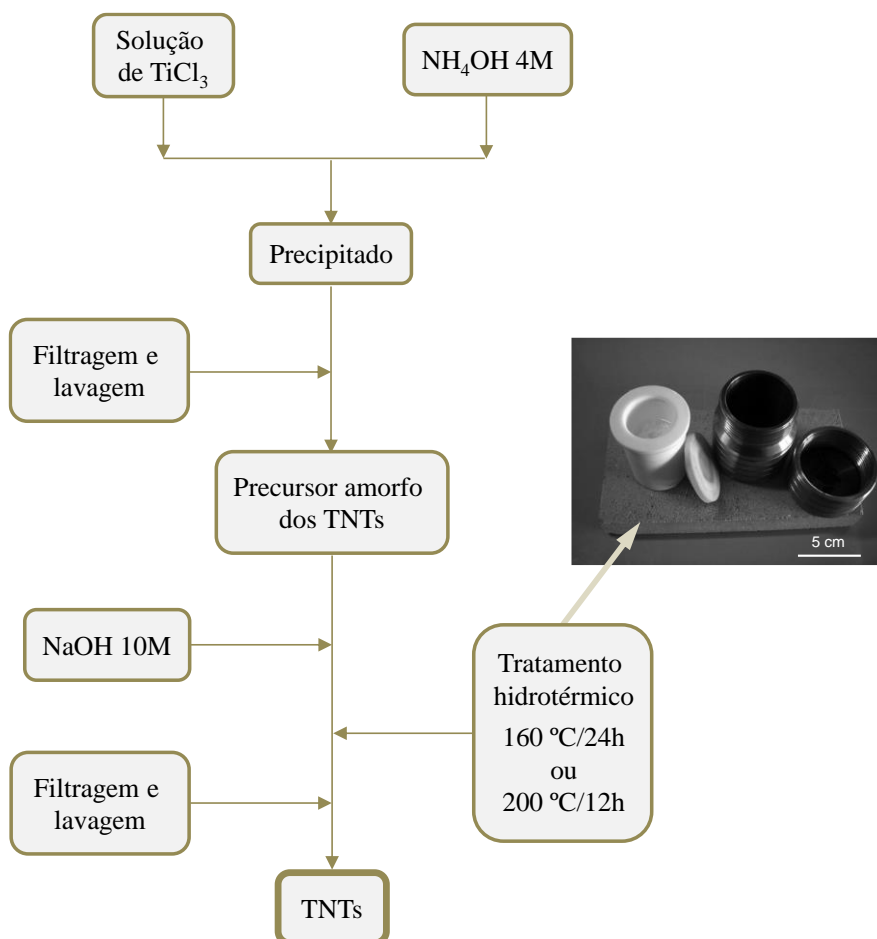


Figura 2.1 – Fluxograma do processo global da síntese hidrotérmica alcalina usada na preparação dos TNTs. Na figura é exibida uma imagem da autoclave usada nos tratamentos hidrotérmicos.

2.1.1.3. Síntese de C-dots

A síntese individual de C-dots foi feita em autoclave com agitação utilizando águas residuais de cozedura da cortiça (ACC) como fonte de carbono usando o processo hidrotérmico descrito na referência [5] e desenvolvido pela equipa de investigação que orientou o trabalho experimental desta tese. A 120 mL de ACC adicionou-se etilenodiamina (ED) com uma razão m_{ED}/m_{TACC} de 0.10, onde m_{ED} representa a massa de ED e m_{TACC} a massa total de sólidos presentes nas ACC. Para referência, o total de

sólidos das ACC obtido por evaporação foi de 6.23 g L^{-1} . Selou-se o reator e ligou-se a agitação. Os C-dots foram sintetizados à temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e com tempos de autoclave de 18 h. Após arrefecimento, a suspensão resultante foi filtrada utilizando uma membrana com poros de $0.2 \text{ }\mu\text{m}$, ficando os C-dots no filtrado. Por evaporação de 20 mL do filtrado determinou-se uma concentração de C-dots de 3.2 mg/mL . Na tabela 2.1 está indicada a composição elementar das águas residuais de cozedura de cortiça usadas na preparação das amostras bem como a composição elementar dos C-dots obtidos¹⁷. Note-se o aumento do teor em azoto nos C-dots devido à adição de ED.

Tabela 2.1 – Composição elementar das ACC e dos C-dots sintetizados.

<i>Elemento</i>	<i>percentagem em massa (wt%)</i>	
	<i>ACC</i>	<i>C-dots</i>
C	39.35	37.81
H	3.44	4.08
N	1.84	6.81
Cinzas	23.9	–

2.1.1.4. Síntese de nanocompósitos TNT/C-dots

Os nanocompósitos TNT/C-dots foram sintetizados utilizando a mesma autoclave usada na síntese dos TNTs. A uma determinada quantidade de precursor, adicionaram-se 60 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 M preparada com diferentes volumes de água destilada, de ACC e de ED. Selou-se o reator e colocou-se na mufla a uma temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Após arrefecimento a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado fosse neutro. A partir desse momento passou a haver um controlo por espectrofotometria UV-Vis para garantir que, após lavagem, não houvesse C-dots no filtrado. Em todos os ensaios foi usada uma razão $m_{ED}/m_{TSACC} = 0.8$, onde m_{ED} representa a massa de ED e m_{TSACC} a massa total de sólidos presentes nas ACC. Para referência, o total de sólidos das ACC determinado por evaporação foi de

¹⁷ A composição elementar das ACC e dos C-dots foi determinado n um analisador Erba EA 1108, sendo a combustão realizada a $1015 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 900 s com um fluxo de oxigénio de 15 mL min^{-1} (CACTI, Universidad de Vigo, Espanha).

6.23 g L⁻¹. Na figura 2.2 está representado o fluxograma o processo global da síntese hidrotérmica desenvolvida no âmbito desta tese para a preparação das amostras de TNT/C-dots.

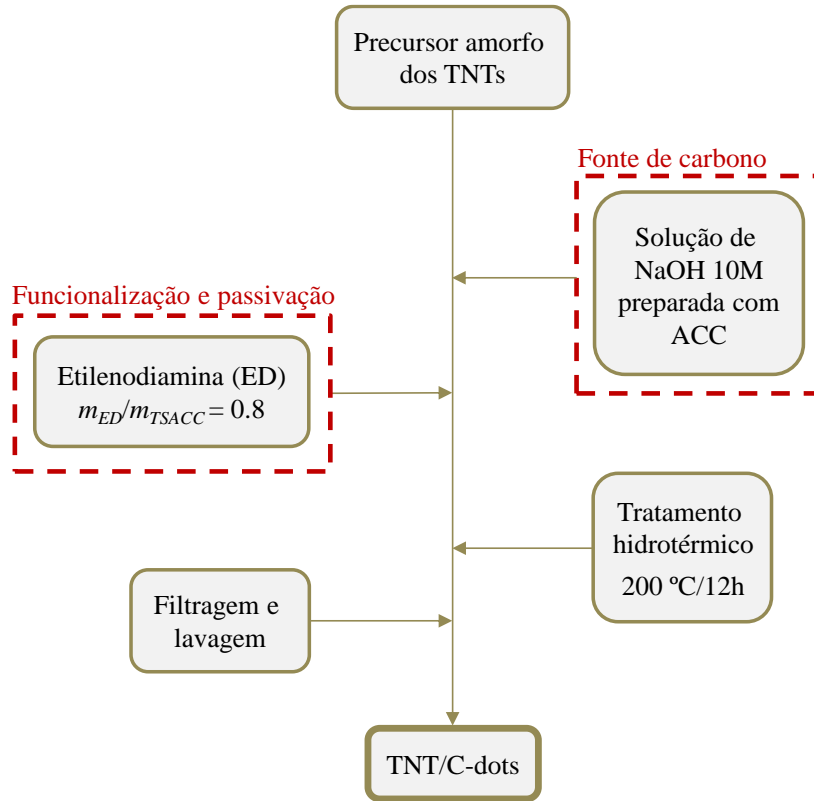


Figura 2.2 – Fluxograma do processo global da síntese hidrotérmica alcalina desenvolvida para a preparação das amostras de TNT/C-dots a partir do precursor amorfo dos TNTs.

Para referenciar os nanocompósitos TNT/C-dots, considerou-se a razão entre a massa total de sólidos presentes nas ACC (m_{TSACC}) e a massa de precursor (m_{prec}) utilizado. Por exemplo, a amostra TNT/C-dots(1.9%) corresponde a uma amostra preparada com uma razão m_{TSACC}/m_{prec} de 1.9%. Na tabela 2.2 estão indicados os parâmetros de preparação dos diferentes nanocompósitos sintetizados bem como as respectivas razões nominais m_{TSACC}/m_{prec} . Note-se que não se estudaram amostras preparadas com razões $ACC/NaOH$ superiores a 50% porque se observou, neste caso, a formação de material carbonizado na forma de resíduos retidos no filtro (retentado). Deve ser também referido que se fixou a temperatura de preparação das amostras nos 200 °C como compromisso entre a temperatura de síntese dos TNTs, que se situa tipicamente entre os

130 °C e os 220 °C [4,6], e a temperatura de síntese de C-dots por métodos hidrotérmicos que não é, em geral, inferior a 200 °C [5,7-9].

Tabela 2.2 – Parâmetros de preparação dos diferentes nanocompósitos sintetizados e respectivas razões nominais em massa.

<i>Amostra</i>	<i>ACC (mL)</i>	<i>ACC/NaOH (%)</i>	<i>m_{prec} (g)</i>	<i>m_{TSACC} (mg)</i>	<i>ED (μL)</i>	<i>m_{TSACC}/m_{prec} (%)</i>
TNT/C-dots(1.9%)	4.5	7.5	1.46	28.04	24.8	1.9
TNT/C-dots(2.6%)	6	10	1.46	37.38	33.0	2.6
TNT/C-dots(3.8%)	9	15	1.46	56.07	49.5	3.8
TNT/C-dots(12.4%)	30	50	1.51	186.90	165.0	12.4

2.1.1.5. Ensaio de controlo com etilenodiamina e ACC

Para efeitos de controlo e comparação, foi preparada uma amostra com etilenodiamina e sem ACC e outra apenas com ACC.

2.1.1.5.1. Ensaio de controlo com etilenodiamina

No reator adicionaram-se 0.6 g de precursor e 60 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 M e 13.6 μL de etilenodiamina. Selou-se o reator e colocou-se na mufla a uma temperatura de 200 °C durante 12 h. Após arrefecimento, a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado fosse neutro. Esta amostra foi referenciada como “TNT/ED”. Notar que este material foi preparado com a mesma razão m_{ED}/m_{prec} que a usada para preparar o nanocompósito TNT/C-dots(2.6%).

2.1.1.5.2. Ensaio de controlo com ACC

Ao reator adicionou-se 1 g de precursor e ca. 60 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 M preparada com uma razão mássica m_{TSACC}/m_{prec} de 3.8%. Selou-se o reator e colocou-se na mufla a uma temperatura de 200 °C durante 12 h. Após arrefecimento a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado fosse neutro. Atingido este ponto, as lavagens continuaram até não existirem C-dots no filtrado (controlo por UV-Vis). Esta amostra foi referenciada como “TNT/ACC”. Notar que esta material foi preparado com a mesma razão m_{TSACC}/m_{prec} que a usada para preparar o nanocompósito TNT/C-dots(3.8%).

2.1.2. Ensaio de fotocatalise

Os ensaios de fotodegradação foram realizados num reator de vidro utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W como fonte de radiação (ver figura 2.3), sendo a energia total irradiada entre 40% e 43% na região do visível e entre 40% e 48% na região do UV. Para todos os ensaios de fotocatalise foi utilizado o seguinte procedimento:

- A 150 mL de uma solução aquosa 20 ppm de cafeína (modelo de PPCP) adicionam-se 20 mg de catalisador;
- A suspensão resultante é submetida a ultrassons durante alguns segundos;
- A suspensão é colocada sobre ação de um agitador magnético durante 30 minutos para garantir que se atinge o equilíbrio de adsorção;
- Inicia-se a irradiação e retiram-se amostras em intervalos de tempo pré-definidos até 120 min de irradiação;
- Centrifugam-se as amostras e determina-se a concentração de cafeína no sobrenadante por espectrofotometria UV-Vis (ver secção 2.2.8.).

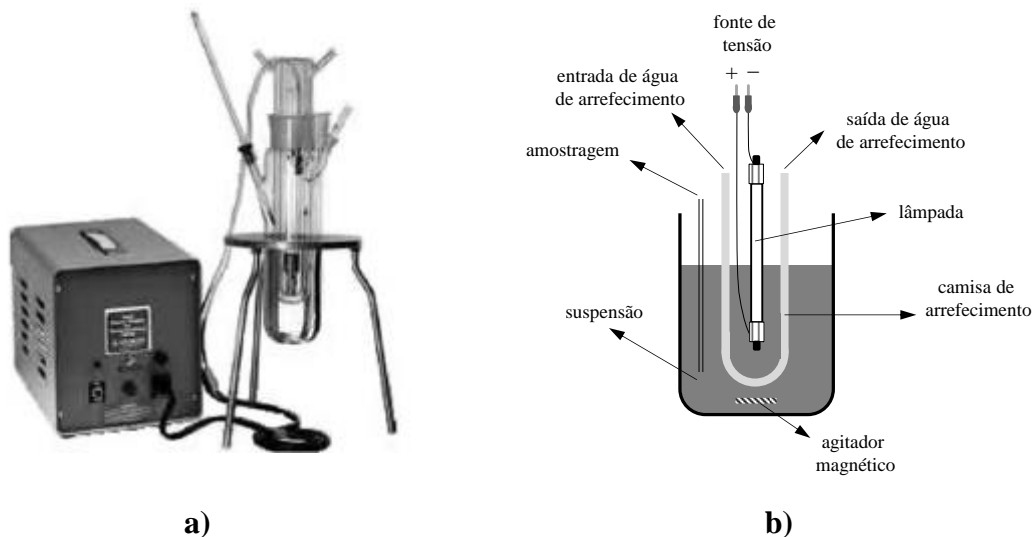


Figura 2.3 – a) Imagem do foto-reator utilizado nos ensaios de fotocatalise e b) respetivo esquema.

2.1.2.1. Fotólise

Para efeitos comparativos, foram realizados ensaios de fotodegradação de cafeína sem catalisador (fotólise), usando o procedimento experimental descrito na secção anterior.

2.1.2.2. Ensaios na presença de captadores e/ou na ausência de O_2

Com o objetivo de identificar os possíveis mecanismos reacionais envolvidos na fotodegradação da cafeína e as espécies neles envolvidas, realizaram-se ensaios de fotocatalise usando a melhor amostra testada, adicionando à mistura cafeína/catalisador espécies captadoras de lacunas ou do radical hidroxilo ($\bullet OH$) ou ainda efetuando ensaios na ausência de oxigênio com ou sem adição de um captador de lacunas. Neste contexto, e utilizando o mesmo procedimento experimental descrito na secção 2.1.2, realizaram-se os seguintes ensaios:

- Um ensaio com a adição de 1 mM de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), espécie captadora de lacunas [10];
- Um ensaio com a adição de 20 mM de *t*-butanol (*t*-BuOH), espécie captadora do radical $\bullet OH$ [11,12];
- Um ensaio na ausência de O_2 , inibindo a produção do radical hidroxilo via radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$);
- Um ensaio na ausência de O_2 com adição de 20 mM de metanol, espécie captadora de lacunas [13,14], permitindo este ensaio inibir simultaneamente a formação do radical $\bullet OH$ quer via reações de oxidação (*e.g.* $H_2O/OH^- \rightarrow \bullet OH$) quer via reações de redução (*e.g.* $O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \rightarrow \bullet OH$).

Estes ensaios possibilitaram destacar a importância do radical $\bullet OH$ na oxidação da cafeína bem como inferir sobre outros possíveis mecanismos reacionais envolvidos na fotodegradação daquele composto.

2.1. Técnicas de caracterização

Seguidamente são descritas sumariamente as técnicas de análise usadas na caracterização dos materiais sintetizados, bem como as principais características dos equipamentos utilizados.

2.1.4. Difração de raios-X de pós

A difração de raios-X de pós (XRD) é uma técnica de análise não destrutiva com vasta utilização na caracterização de materiais, permitindo, em particular, a identificação

direta das espécies cristalinas neles presentes. Dado que os comprimentos de onda (c.d.o.) da radiação X são da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os planos das estruturas cristalinas, um cristal pode atuar como uma rede de difração para aquela radiação. A interpretação deste fenómeno tem como base teórica a lei de Bragg. De acordo com esta lei, ao fazer incidir um feixe de radiação X de comprimento de onda λ sobre uma substância cristalina, verificam-se máximos de difração para distâncias interplanares dadas pela expressão [15].

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (2.1)$$

onde h , k e l são os índices de Miller do plano cristalográfico (hkl) considerado, d_{hkl} a distância entre dois planos adjacentes, θ_{hkl} o ângulo entre o plano (hkl) e a direção do feixe incidente e n um número inteiro que define a ordem da reflexão (ver figura 2.4). A intensidade dos feixes refletidos é determinada pelas espécies de átomos presentes e respetiva distribuição na rede cristalina enquanto que a posição do feixe refletido depende apenas das características dimensionais da rede.

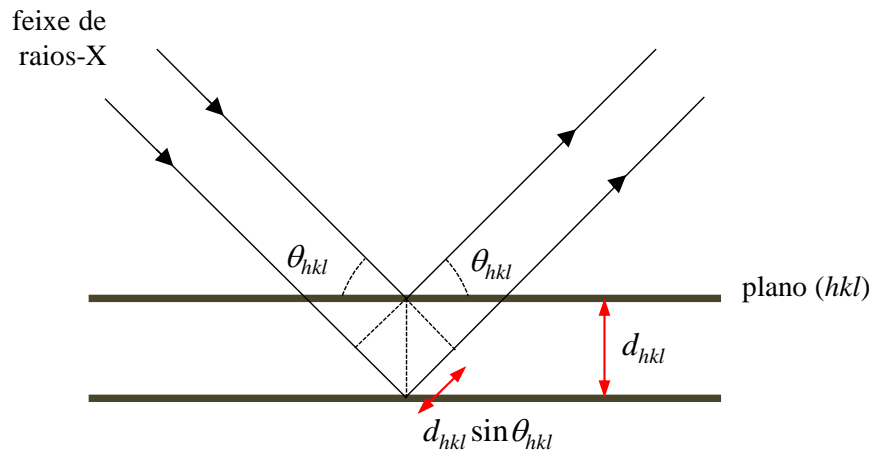


Figura 2.4 – Reflexão especular de um feixe de raios-X a partir de dois planos cristalográficos adjacentes (hkl). Para que ocorra interferência construtiva é necessário que a diferença de percurso óptico, $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$, seja múltipla do comprimento de onda da radiação X.

Num difractómetro de raios-X (ver figura 2.5), o feixe emergente da ampola geradora da radiação X incide na superfície da amostra segundo um ângulo θ . Quando são

verificadas as condições de difração, o feixe primário é difratado segundo um ângulo 2θ . Nos difratómetros convencionais o registo da intensidade do feixe difratado é efetuado em função do ângulo de difração 2θ impondo um movimento angular a um detetor sobre o círculo goniométrico em sincronia com o movimento de rotação da amostra em torno do eixo do goniómetro. Conhecido o c.d.o da radiação utilizada, as distâncias interplanares correspondentes a um dado valor de θ podem ser calculadas mediante a relação de Bragg.

A identificação das substâncias e/ou fases presentes numa amostra que se pretende caracterizar por XRD é feita através da determinação das distâncias interplanares d_{hkl} ou dos ângulos $2\theta_{hkl}$ e das respetivas intensidades relativas das riscas de difração, por comparação com os difratogramas dos padrões de referência. Estes difratogramas padrão encontram-se coligidos em bases de dados do tipo ICDD-JCPDS [16]¹⁸.

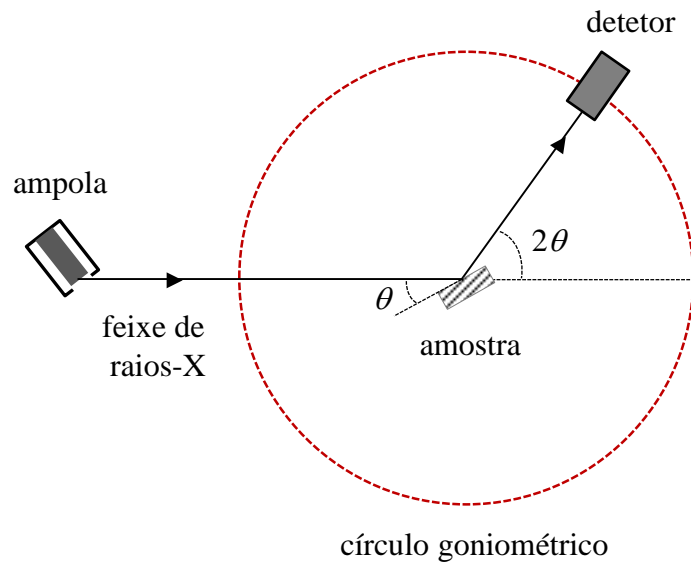


Figura 2.5 – Esquema da geometria de Bragg-Brentano utilizada nos difratómetros de raios-X convencionais.

No presente trabalho foi utilizado um difratómetro de raios-X de marca Philips, modelo PW 1730, com um sistema de aquisição automática de dados APD Philips v3.6B, operado a 40 kV/30 mA e usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). A aquisição

¹⁸ Acrónimo de "The International Centre for Diffraction Data - Joint Committee on Powder Diffraction Standards".

dos difratogramas foi feita na gama de 2θ entre 7° e 60° , com um passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2 s por passo. As medidas foram obtidas pelo método dos póis utilizando um substrato de silício amorfo.

2.1.5. Microscopia eletrónica de transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia semelhante à microscopia ótica de transmissão. Contudo, em vez de radiação visível é usado um feixe de eletrões para formar as imagens. O facto de ser utilizado um feixe de eletrões, caracterizado por um c.d.o. muito menor (~ 0.05 nm) que o da radiação visível (~ 500 nm), possibilita a obtenção de imagens com ampliações e resoluções espaciais muito superiores às que podem ser obtidas com um microscópio ótico. Em condições ideais, os microscópios eletrónicos de transmissão permitem ampliações superiores a $300.000\times$ e resoluções da ordem dos 0.5 nm.

Neste trabalho utilizou-se um microscópio eletrónico de varrimento em transmissão de ultra-alta resolução UHR-STEM Hitachi, modelo HD2700, operado a 200 kV. Está apetrechado com contraste em Z e com microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS de elevado ganho (Brucker, modelo Quantax SVE6), que permite a deteção de elementos leves. Como suporte das amostras foram utilizadas grelhas de cobre revestidas com um filme de *formvar* perfurado.

2.1.6. Área superficial através do método Brunauer-Emmett-Teller

A técnica de análise para a medição da área superficial específica dos materiais, expressa habitualmente em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, tem como base a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (teoria B.E.T.) sobre a adsorção física de moléculas de gás numa superfície sólida [17,18]. Esta técnica aplica-se a sistemas de adsorção multicamadas e utiliza, geralmente, gases sonda que não reagem quimicamente com as superfícies adsorventes dos materiais cuja área superficial específica se pretende quantificar. O azoto é o gás mais utilizado para sondagem de superfícies pelo método B.E.T.. Note-se que a área superficial específica é uma propriedade sem um valor verdadeiro único definível, podendo as áreas superficiais específicas estimadas através da teoria B.E.T. dependerem da molécula de gás adsorvente utilizada e da sua seção eficaz de adsorção.

No campo da catálise e fotocatalise em fase sólida, a área superficial específica dos

materiais é um fator importante no estudo da sua atividade catalítica, existindo muitas vezes uma forte correlação entre um valor elevado da área superficial B.E.T. (S_{BET}) e a atividade catalítica do material. A título de exemplo refira-se que o TiO_2 comercial (Degussa P25) apresenta valores S_{BET} de *ca.* $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que o TiO_2 nanocristalino pode apresentar valores S_{BET} entre 280 e $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [19,20].

A determinação das áreas superficiais dos materiais preparados no âmbito do presente trabalho foi feita através do método B.E.T. com adsorção de azoto (Ar Líquido, 99.999%) a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 2200e. Foram usados 60 mg de cada amostra, desgaseificadas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h e 30 min a baixa pressão ($<0.133 \text{ Pa}$).

2.2.4. Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência ou espectrofluorometria é uma técnica que permite analisar a fluorescência de substâncias fluorescentes (fluoróforos) como é o caso dos C-dots. A fluorescência ocorre num fluoróforo quando um eletrão de um estado excitado singlete relaxa para o seu estado fundamental, emitindo um fóton com menor energia (maior c.d.o.) do que a energia do fóton absorvido que o conduziu ao estado excitado, num processo conhecido por desvio de Stokes [21]. Os processos de fluorescência são tipicamente independentes do c.d.o. da radiação UV de excitação (regra de Kasha) e os tempos característicos de relaxação correspondentes à transição fluorescente da ordem de 10^{-8} s a 10^{-10} s [21].

Num espectrofluorómetro típico, a luz da fonte de radiação passa por um monocromador incidindo em seguida na amostra em estudo. Parte da radiação incidente é absorvida pela amostra e algumas das estruturas que a constituem fluorescem. A radiação fluorescente é emitida em todas as direções, passando parte dessa radiação por um segundo monocromador antes de atingir o detetor. Note-se que, em geral, o detetor está colocado a 90° do feixe de luz incidente para minimizar o risco de a luz incidente transmitida ou refletida alcançar o detetor.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofluorómetro Spex Fluorolog 3-22/Tau 3, com uma radiação de excitação UV de c.d.o. 280 nm. Os espectros foram obtidos usando suspensões de 15 mg das diferentes amostras estudadas em 3.8 mL de água destilada.

2.2.5. Espectroscopia de refletância difusa

A espectroscopia de refletância difusa (DRS) é particularmente útil no estudo das propriedades óticas de substâncias que apresentam superfícies irregulares, de pós ou de partículas muito finas como são, em particular, as amostras preparados no âmbito desta tese.

Os espectrofotômetros usados em DRS dispõem de uma fonte de radiação monocromática de c.d.o. variável que emite um feixe incidente na amostra a estudar. A radiação difusa refletida pela amostra é em seguida coletada numa esfera integradora que a faz convergir num detetor do tipo fotomultiplicador, sendo posteriormente o sinal processado por *software*. Os espectros DRS são espectros de refletância, R , em função do c.d.o. da radiação incidente.

Os nanomateriais sintetizados neste trabalho foram analisados por refletância difusa usando um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo UV-2450PC, equipado com uma esfera integradora ISR 2600plus e dois detetores que permitem a aquisição de espectros de DRS entre 200 nm e 1400 nm. Os espectros das amostras sintetizadas foram obtidos nesta gama de c.d.o. com um passo de 2 nm. Para obtenção dos espectros, as amostras foram dispersadas numa matriz de BaSO₄ (composto de referência, referido como “*branco*”) e compactadas, utilizando como suporte o porta-amostras do equipamento.

2.2.5.1. Determinação da energia do hiato ótico

Os espectros DRS foram usados, em particular, para a determinação da energia dos hiatos óticos, E_g , dos materiais preparados. O procedimento foi o seguinte: conhecidos os valores da refletância das amostras em função do c.d.o., calcularam-se os valores da função de Kubelka-Munk,

$$F_{KM}(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.2)$$

que é uma função proporcional ao coeficiente de absorção do material, α [22]. Sendo F_{KM} proporcional a α , os valores de energia E_g podem ser inferidas através da construção de gráficos da função $f_{KM} = (F_{KM}h\nu)^n$ versus $h\nu$ (“*Tauc plots*”), onde h

representa a constante de Planck, ν a frequência da radiação incidente e $E = h\nu$ a sua energia, e extrapolando para zero a parte linear da curva definida por f_{KM} , imediatamente após o início da absorção (“band-edge”). O expoente n tem valor 2 para o caso de materiais com um hiato ótico direto e $1/2$ no caso de materiais com um hiato ótico indireto. Note-se que os TNTs apresentam um hiato ótico indireto [23,24]. A título exemplificativo, representa-se na figura 2.6. o espectro de refletância difusa da amostra TNT(160°C/24h) e o respectivo *Tauc plot* que permitiu inferir a energia do hiato ótico desta amostra.

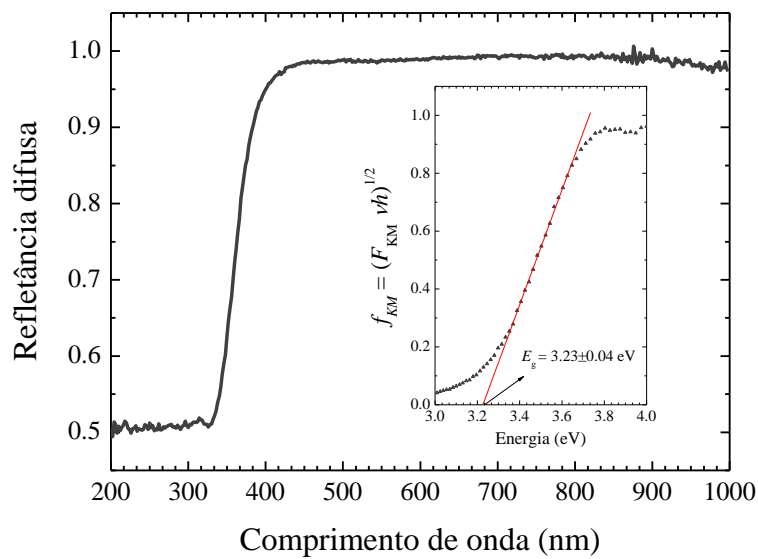


Figura 2.6 – Espectro de refletância difusa da amostra TNT(160°C/24h) e respectivo *Tauc plot* que permitiu inferir a energia do hiato ótico, $E_g = 3.23 \pm 0.04$ eV.

2.2.6. Espectrofotometria de absorção UV-Vis

A espectrofotometria de absorção UV-Vis é uma técnica analítica que permite estudar a absorção de radiação por compostos em função do c.d.o. da radiação incidente, desde a região do ultravioleta ao visível, podendo estender-se até ao infravermelho próximo, dependendo das características do espectrofotómetro usado. As energias associadas a esta gama de frequências são suficientemente elevadas para excitar os níveis eletrónicos dos átomos ou moléculas. Note-se, contudo, que a maioria dos compostos apresenta espectros de absorção com bandas largas porque as variações de energia associadas às transições entre níveis eletrónicos são sempre acompanhadas por variações dos níveis

de energia ligados aos modos vibracionais e rotacionais [25]. Apesar deste alargamento das bandas, os espectros de absorção UV-Vis dos diferentes compostos são distintos, permitindo a sua identificação. A título exemplificativo, ilustra-se na figura 2.7 o espectro de absorção da cafeína bem como uma representação da estrutura molecular deste composto. Neste espectro pode ser claramente identificada uma banda de absorção centrada em $\lambda \sim 272$ nm associada à estrutura em anel de tipo purina (anel pirimidínico fundido com um anel imidazol). De facto, as purinas apresentam uma banda de absorção em torno dos 270 nm. No caso da cafeína esta banda está ligeiramente desviada para maiores comprimentos de onda devido à substituição dos três grupos metilo nos três átomos de azoto. Estas bandas de absorção são atribuídas às transições eletrónicas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ e $n-\sigma^*$ [26]. Faz-se notar que a banda de absorção a 272 nm serviu de referência para o cálculo da concentração da cafeína nos estudos de fotodegradação realizados neste trabalho.

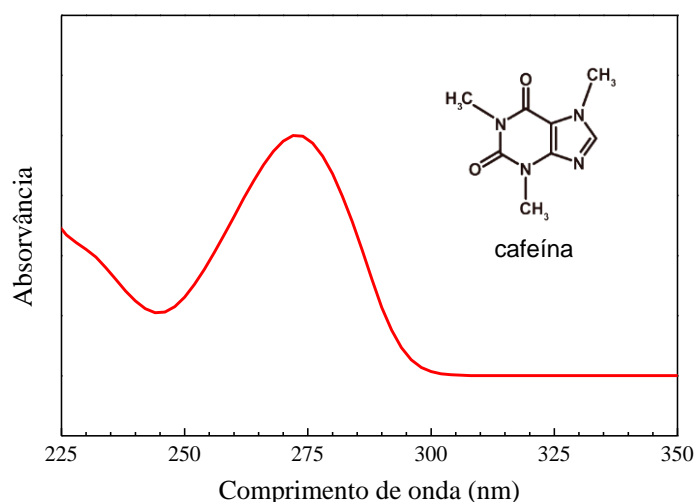


Figura 2.7 – Espectro de absorção UV-Vis de uma solução aquosa de cafeína. Inserido no gráfico está representada a estrutura molecular deste composto.

A determinação da concentração de compostos em solução por espectrofotometria de absorção UV-Vis é efetuada usando da lei de Beer-Lambert [27],

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon d C , \quad (2.2)$$

onde A representa a absorvância medida, I_0 a intensidade da radiação incidente a um

dado comprimento de onda, I a intensidade transmitida pela amostra, d o percurso ótico percorrido pela radiação através da amostra, C a concentração da solução e ε o coeficiente de absorção ou a absorvidade (ver figura 2.8). Este coeficiente é uma constante característica de cada composto diluído num solvente particular e para um dado comprimento de onda. O cálculo de ε é feito a partir de retas de calibração A vs. C , usando várias soluções com concentrações conhecidas, ditas soluções padrão. Notar que que as unidades de ε dependem das unidades de C e de d porque absorvância é uma grandeza adimensional. No caso particular de C ser expresso em mol L^{-1} e d ser expresso em cm , a absorvidade é expressa em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ e fala-se, neste caso, na absorvidade molar. Refira-se ainda que a lei de Beer-Lambert é apenas válida para soluções pouco concentradas, onde a dispersão da luz é desprezável e é possível estabelecer uma relação linear entre a absorvância e a concentração.

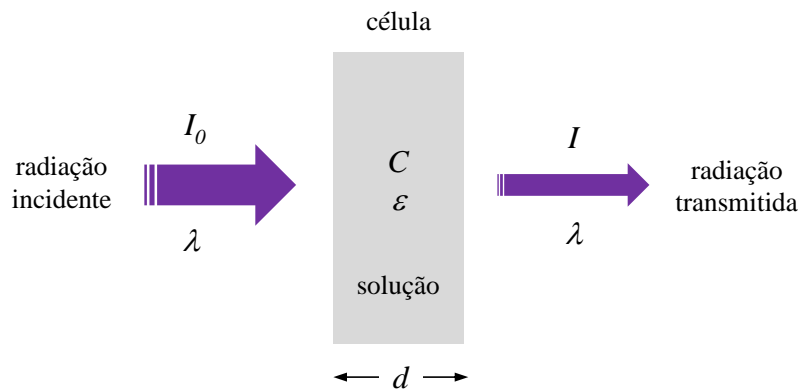


Figura 2.8 – Representação esquemática da absorção da radiação UV-Vis por uma solução com uma determinada concentração. A razão entre I/I_0 obedece à lei de Beer-Lambert expressa pela equação 2.2.

Para medição das concentrações da cafeína foi utilizado um espectrofotómetro Shimadzu UV-2450PC. Este equipamento utiliza 2 feixes idênticos de radiação monocromática, cujo c.d.o. se variou entre os 200 nm e os 500 nm, um incidindo numa célula de quartzo contendo apenas o solvente (referência) e o outro incidindo numa segunda célula de quartzo contendo a solução em estudo. Os espectros de absorção são obtidos por diferença dos dois sinais. Este espectrofotómetro é o mesmo que foi utilizado para a obtenção dos espectros de refletância difusa, mas com uma configuração diferente.

Referências

- [1] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “*Formation of titanium oxide nanotube*”, *Langmuir* **14** (1998) 3160.
- [2] V.R. Bem, “*Síntese e fotosensibilização de nanotubos de titanatos*”, Tese de Mestrado em Engenharia Química, ISEL, 2011.
- [3] M.R. Nunes, O.C. Monteiro, A.L. Castro, D.A. Vasconcelos and A.J. Silvestre, “*A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 961.
- [4] E.K. Ylhäinen, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, “*Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties*”, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 4305.
- [5] J.V. Prata, M.R. Alexandra and A.I. Costa, Portuguese Patent Application N.º 109379, May 10, 2016.
- [6] O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, J.M. Filho and O.L. Alves, “*Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes*”, *J. Braz. Chem. Soc.* **17** (2006) 393.
- [7] F. Wang, S.P. Pang, L. Wang, Q. Li, M. Kreiter and C.Y. Liu, “*One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents*”, *Chem. Mater.* **22** (2010) 4528.
- [8] Y. Liu, Q. Zhou, Y. Yuan and Y. Wu, “*Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate*”, *Carbon* **115** (2018) 550.
- [9] Y. Wang, X. Chang, N. Jing and Y. Zhang, “*Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive and rapid detection of picric acid*”, *Anal. Methods* (2018), accepted manuscript, DOI: 10.1039/C8AY00441B.
- [10] T. Liu, L. Wang, X. Lu, J. Fan, X. Cai, B. Gao, R. Miao, J. Wang and Yo. Lv, “*Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: adsorption, active species, and pathways*”, *RSC Adv.* **7**

(2017) 12292.

- [11] Y. Nosaka and A.Y. Nosaka, “*Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis*”, Chem. Rev. **117** (2017) 11302.
- [12] B. Abramović, V. Despotović, D. Sōjić, N. Finčur, “*Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: hydroxyl radical, electron and hole scavengers*”, React. Kinet. Mech. Cat. **115** (2015) 67.
- [13] I.A. Shkrob and M.C. Sauer, Jr., “*Hole scavenging and photo-stimulated recombination of electron-hole pairs in aqueous TiO₂ nanoparticles*”, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 12497.
- [14] T.M. El-Morsi, W.R. Budakowski, A.S. Abd-El-Aziz and K.J. Friesen, “*Photocatalytic degradation of 1,10-dichlorodecane in aqueous suspensions of TiO₂: a reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals*”, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 1018.
- [15] B.D. Cullity, “*Elements of X-ray diffraction*”, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001, pp. 84–85.
- [16] JCPDS Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, U.S.A..
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, “*Adsorption of gases in multimolecular layers*”, J. Am. Chem. Soc. **60** (1923) 309.
- [18] S. Brunauer, “*The adsorption of gases and vapors. Physical adsorption*”, Princeton University Press, vol. 1, 1943, p. 528.
- [19] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda and M. Matsumura, “*Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*”, J. Catal. **203** (2001) 82.
- [20] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.-H. Tseng, “*Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*”, Appl. Catal. B: Environ. **68** (2006) 1.
- [21] J.R. Lakowicz, “*Principles of fluorescence spectroscopy*”, Kluwer Academic, New York, 1999, pp. 4–23.

- [22] G. Kortuem, “*Reflectance spectroscopy: principles, methods and applications*”, Springer-Verlag, New York, 1969.
- [23] D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications”, RSC Publishing, Cambridge, 2010.
- [24] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar and C.A. Grimes, “*A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90** (2006) 2011.
- [25] R.C. Denney and R. Sinclair, “*Visible and ultraviolet spectroscopy*”, John Willey & Sons, New York, 1991.
- [26] I.K. Al-Hitti and S.S. Ibrahim, “*Extraction, identification and determination of caffeine and trace metals in three types of tea leaves*”, Journal of Al-Anbar University for Pure Science **3** (2009) 45.
- [27] B.M. Tissue, “*Ultraviolet and visible absorption spectroscopy*”, in Characterization of Materials, E.N. Kaufmann (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 2012, pp. 1–13.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos TNTs e dos TNT/C-dots

Do ponto de vista macroscópico, quer os TNTs preparados a 160 °C durante 24 h quer os preparados a 200 °C durante 12 h têm a aparência de um pó branco. Quanto aos nanocompósitos TNT/C-dots, têm uma tonalidade creme cuja intensidade aumenta com o aumento da razão m_{TSACC}/m_{prec} usada na sua preparação, tal como se pode observar na imagem da figura 3.1. No que diz respeito às características macroscópicas das amostras de controlo TNT/ED e TNT/ACC, a primeira é um pó branco semelhante à amostra TNT(200°C/12h) e a segunda tem uma cor creme idêntica à amostra TNT/C-dots(3.8%).



Figura 3.1 – Fotografia das amostras alvo do presente estudo. (A) TNT(200°C/12h), (B) TNT(160°C/24h), (C) TNT/C-dots(1.9%), (D) TNT/C-dots(2.6%), (E) TNT/C-dots(3.8%), (F) TNT/C-dots(12.4%). Note-se o aumento da intensidade da tonalidade creme com o aumento da razão m_{TSACC}/m_{prec} .

3.1.1. Caracterização estrutural e morfológica

3.1.1.1. Difração de raios-X

A caracterização estrutural das amostras sintetizadas foi efetuada por XRD de pós. Na figura 3.2 estão representados os padrões de difração das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h). Como se pode verificar, o difratograma da amostra TNT(200°C/12h) apresenta um conjunto de picos que puderam ser indexadas aos planos de difração dos titanatos nanoestruturados em camada do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acordo com a ficha de referência ICDD-JCPDS n.º 72-0148 [1]. Contudo, faz-se notar que foi identificado um

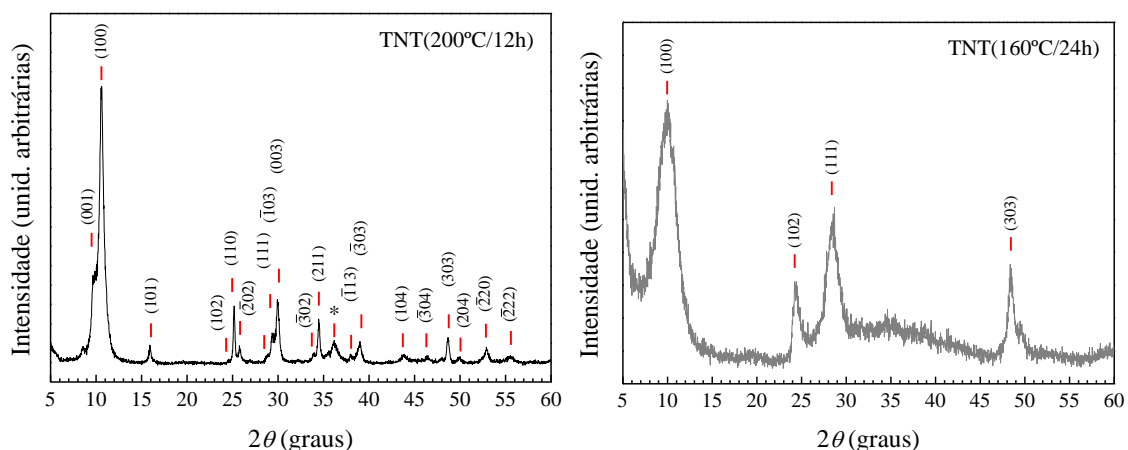


Figura 3.2 – Difratogramas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h). Todos planos de difração assinalados correspondem à estrutura dos titanatos do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ficha JCPDS n.º 72-0148 [1]) com exceção do pico assinalado com * no difratogramas da amostra TNT(200°C/12h) que corresponde ao plano $(60\bar{2})$ da estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ficha ICDD-JCPDS n.º 41-0192 [2]).

pico em torno de $2\theta = 36.2^\circ$ que pode ser indexado ao plano $(60\bar{2})$ de uma estrutura de composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ficha ICDD-JCPDS n.º 41-0192 [2]). Deste modo, o padrão de difração da amostra TNT(200°C/12h) parece ser compatível com um titanato nanoestruturado em camadas de composição $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, muito próxima da composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. No que diz respeito ao difratograma da amostra TNT(160°C/24h), é caracterizado por riscas mais alargadas do que as do padrão de difração da amostra TNT(200°C/12h), o que indica que a amostra preparada a mais baixa temperatura apresenta uma dimensão médio dos TNTs menor e um maior grau de amorfização, ainda que sejam perfeitamente identificáveis os picos centrados em torno de $2\theta = 10.2^\circ$, 24.3° , 28.4° e 48.5° , correspondentes às reflexões dos planos cristalográficos (100), (102), (111) e (303), respetivamente, de uma estrutura de titanato nanoestruturado em camadas e de composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [3-5], em bom acordo com a ficha ICDD-JCPDS n.º 72-0148 [1]. A análise dos difratogramas dos C-dots é inconclusiva.

No que diz respeito aos diferentes nanocompósitos TNT/C-dots sintetizadas, os seus difratogramas estão representados na figura 3.3. Para efeitos comparação, são também mostrados nesta mesma figura os difratogramas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h) bem como os das amostras de controlo TNT/ED e TNT/ACC. Como

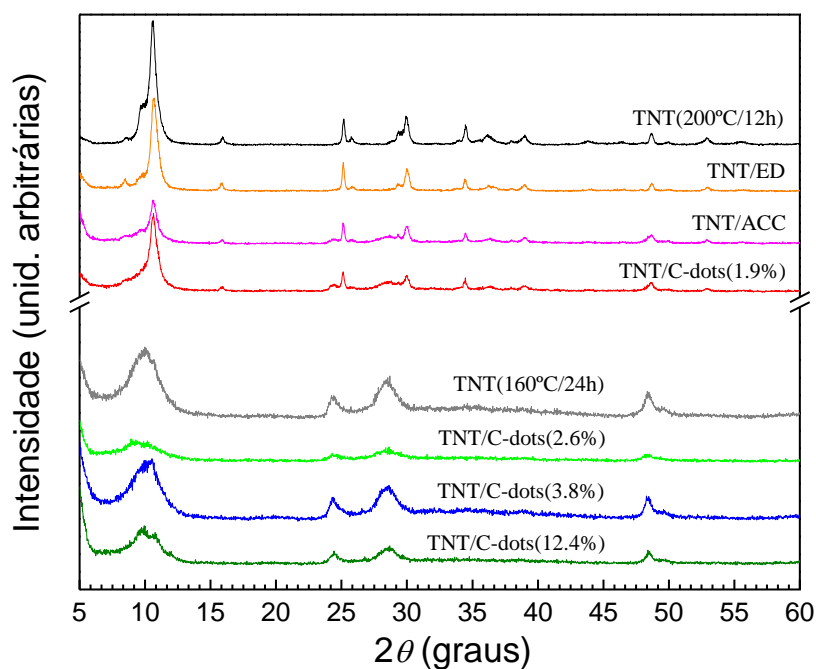


Figura 3.3 – Difratogramas das diferentes amostras TNT/C-dots sintetizadas. Para efeitos de comparação, são igualmente mostrados os difratogramas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h).

se pode verificar, quer as amostras TNT/ED e TNT/ACC, quer a amostra híbrida TNT/C-dots(1.9%) apresentam um padrão de difração muito semelhante ao da amostra TNT(200°C/12h), compatível, portanto, com uma estrutura de um titanato em camadas de composição próxima de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Com o aumento da razão $m_{\text{TSACC}}/m_{\text{prec}}$ usada na síntese dos nanocompósitos TNT/C-dots, os difratogramas destas amostras tendem a assemelhar-se ao da amostra TNT(160°C/24h), ainda que tenham sido preparadas, recorde-se, usando uma temperatura de autoclave de 200 °C durante 12 h. Estes resultados parecem indicar que o aumento do conteúdo de C-dots funcionalizados na estrutura dos nanocompósitos conduz a um aumento do grau de amorfização destas nanoestruturas híbridas e/ou à diminuição do tamanho médio dos nanotubos, o que está de acordo com os resultados estimados para a área superficial específica destas nanoestruturas (*cf.* valores de S_{BET} , secção 3.1.1.2.). De facto, TNTs preparados em condições idênticas às usadas na preparação da amostra TNT(160°C/24h) têm diâmetros típicos inferiores a 10 nm e elevadas razões comprimento/diâmetro, ao passo que TNTs preparados a mais alta temperatura têm maiores diâmetros e menores razões comprimento/diâmetro [6].

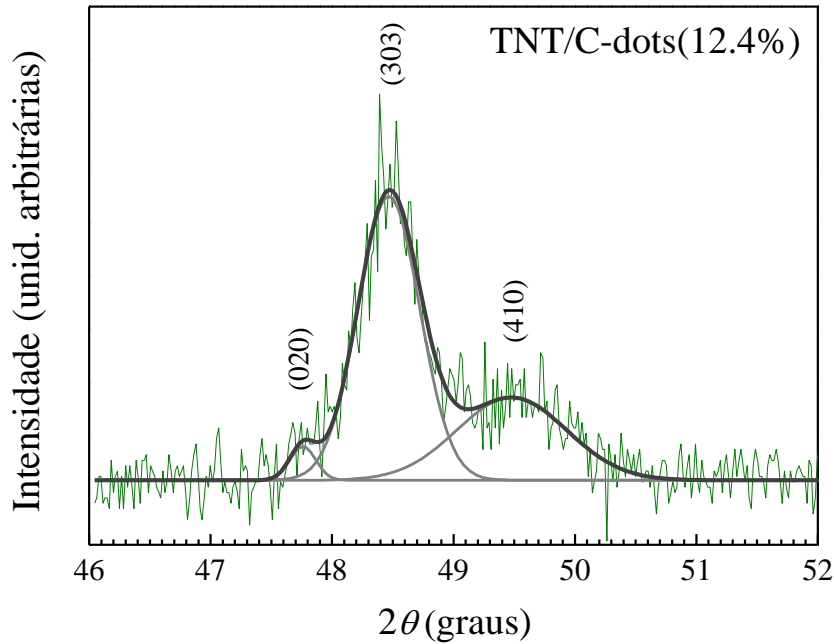


Figura 3.4 – Resultado do ajuste dos picos correspondentes às reflexões dos planos cristalográficos (020), (303) e (410) da amostra TNT/C-dots(12.4%). As curvas de ajuste foram calculadas usando o módulo *Peak Analyzer* do software Origin®. Neste caso particular, a reflexão do plano (303) está centrada em $2\theta = 48.47^\circ$.

Os parâmetros da rede cristalina das diferentes amostras bem com os respectivos volumes das células unitárias (V_{cel}) foram determinados tendo em conta que as distâncias interplanares d_{hkl} entre os planos cristalográficos (hkl) de uma rede cristalina monoclinica obedecem à relação [7]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right), \quad (3.1)$$

onde a , b , c e β são os quatro parâmetros que definem a rede monoclinica. Para o cálculo destes parâmetros usaram-se as posições dos picos de difração dos planos cristalográficos (100), (102), (111) e (303), posições estas determinadas através do ajuste dos picos com uma função *pseudo-Voigt* usando o módulo *Peak Analyzer* do software Origin®. A título de exemplo, mostra-se na figura 3.4 as curvas de ajuste que permitiram determinar a posição do pico correspondente à reflexão do plano (303) da amostra TNT/C-dots(12.4%). Determinadas as posições angulares 2θ dos quatro planos acima mencionados para cada uma das amostras, os respectivos parâmetros de rede

Tabela 3.1 – Parâmetros da rede cristalina das amostras sintetizadas e respectivos volumes das células unitárias bem como as distâncias entre os planos (100).

Amostra	Parâmetros de rede				V_{cel} (nm ³)	d_{100} (nm)
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)		
TNT(200°C/12h)	0.841	0.371	0.868	97.94	0.268	0.833
TNT(160°C/24h)	0.894	0.379	0.917	103.02	0.302	0.871
TNT/C-dots(1.9%)	0.834	0.377	0.873	97.62	0.272	0.826
TNT/C-dots(2.6%)	0.873	0.378	0.892	100.56	0.289	0.859
TNT/C-dots(3.8%)	0.893	0.376	0.914	102.76	0.299	0.871
TNT/C-dots(12.4%)	0.898	0.376	0.914	103.16	0.300	0.875

foram calculados resolvendo o seguinte sistema de quatro equações quadráticas transcendentais, resultante da aplicação da equação 3.1 aos quatro planos cristalográficos considerados:

$$\begin{cases} a^2 (1 - \cos^2 \beta) = d_{100}^2 \\ c^2 = R_1 (c^2 + 4a^2 - 4ac \cos \beta) \\ b^2 c^2 = R_2 (b^2 c^2 + c^2 + a^2 b^2 - 2ab^2 c \cos \beta) \\ c^2 = R_3 (9a^2 + 9c^2 - 18ac \cos \beta) \end{cases} \quad (3.2)$$

com $R_1 = d_{102}^2/d_{100}^2$, $R_2 = d_{111}^2/d_{100}^2$, $R_3 = d_{303}^2/d_{100}^2$. Este sistema de equações foi resolvido numericamente usando o *software* Mathematica®. O código para a resolução deste sistema foi testado usando os dados da ficha de referência JCPDS n.º 72-0148 do Na₂Ti₃O₇ [1], tendo sido obtido um excelente acordo entre os resultados numéricos e os parâmetros reportados na referida ficha (desvio percentual < 0.01%). Os parâmetros de rede estimados para cada uma das amostras encontram-se descritos na tabela 3.1. A análise destes resultados permite concluir que:

- i. Para todas as amostras, as variações dos parâmetros de rede estimados em relação aos indicados na ficha de referência ICDD-JCPDS n.º 72-0148 do Na₂Ti₃O₇ são inferiores a 4%. Em particular os resultados obtidos para os parâmetros da amostra TNT(160°C/24h) são semelhantes aos reportados na literatura para amostra preparadas em condições idênticas [5] e estão igualmente em bom acordo com os

parâmetros estimados teoricamente por Zhang *et al.* [8] para os TNTs de composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$;

- ii. Tal como se anteviu da análise global dos difratogramas da figura 3.3, há uma grande semelhança entre os parâmetros de rede da amostra TNT/C-dots(1.9%) e a amostra TNT(200°C/12h) e entre as restantes amostras híbridas e a amostra TNT(160°C/24h);
- iii. Os parâmetros a , c e β tendem a aumentar com o aumento da razão $m_{\text{TSACC}}/m_{\text{prec}}$ usada na preparação dos nanocompósitos TNT/C-dots, ao passo que o parâmetro b é pouco sensível à variação do teor de C-dots nestas amostras;
- iv. O volume da célula unitária tende a aumentar com o aumento do teor de C-dots das amostras.

No que diz respeito ao pico de difração em torno de $2\theta \approx 10.2^\circ$ resultante da reflexão do plano (100), está relacionado com a distância d_{100} entre os planos definidos pelos octaedros de TiO_6 que formam as camadas dos TNTs e acomodam entre elas os iões Na^+ . Desvios da posição deste pico são, em geral, indicativos da substituição do ião Na^+ por outras espécies iónicas, *e.g.* H^+ , Co^{2+} e Ce^{4+} [3,5,9]. Conhecidas as posições 2θ dos picos correspondentes às reflexões do plano (100) das diferentes amostras preparadas, os respetivos valores d_{100} foram estimados usando a relação 2.1 de Bragg (*cf.* secção 2.2.1). Estes valores encontram-se indicados na tabela 3.1 e representados no gráfico da figura 3.5. Com se pode verificar da análise deste gráfico, há inicialmente uma ligeira diminuição do valor d_{100} da amostra TNT/C-dots(1.9%) em relação à amostra TNT(200°C/12h), ocorrendo em seguida um claro aumento dos valores d_{100} com o aumento da concentração de C-dots nas amostras híbridas, o que sugere a existência de processos de troca iónica $\text{Na} \rightarrow \text{C-dots}$ na região intercamadas de TiO_6 que formam os TNT/C-dots. Por outro lado, os valores d_{100} parecem tender assintoticamente para um valor próximo do valor d_{100} da amostra TNT(160°C/24h). De facto, ao se ajustar os valores de d_{100} em função da razão da razão $m_{\text{TSACC}}/m_{\text{prec}}$ com uma função exponencial do tipo $y = A + Be^{-Cx}$, obtém-se um valor limite de d_{100} igual a 0.880 ± 0.026 nm. Note-se ainda que os valores de d_{100} estimados para as distâncias entre camadas das amostras TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h) estão de acordo com os valores medidos em imagens HRTEM de TNTs preparados em condições idênticas [3,6].

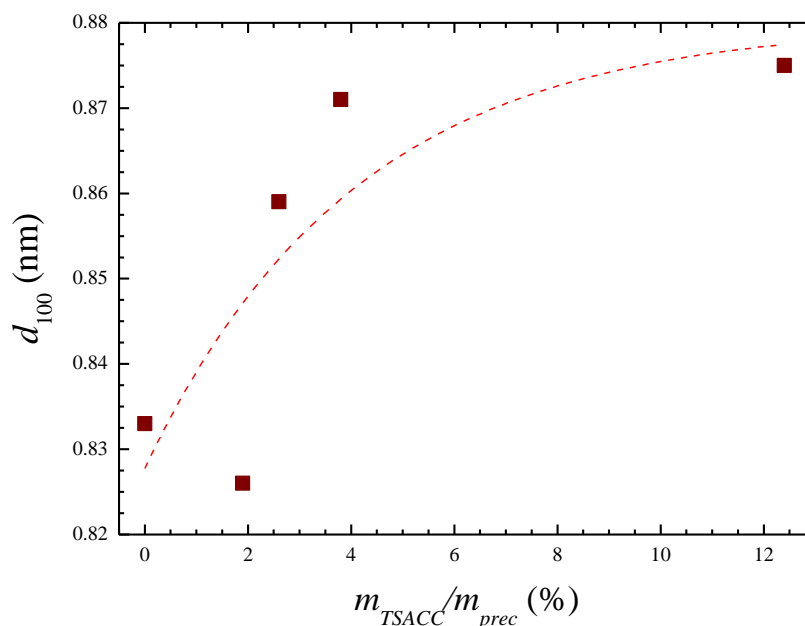


Figura 3.5 – Valores de d_{100} em função da razão m_{TSACC}/m_{prec} usada na preparação dos nanocompósitos TNT/C-dots. A curva a vermelho tracejado foi obtida ajustando os dados experimentais com uma função exponencial do tipo $y = A + B e^{-Cx}$, com a qual se deduziu um valor limite para d_{100} igual a 0.880 ± 0.026 nm.

3.1.1.2. Área superficial específica

Como se referiu anteriormente, a área superficial específica dos materiais é um fator importante no estudo da sua atividade fotocatalítica, existindo muitas vezes uma forte correlação entre um valor S_{BET} elevado e a boa atividade fotocatalítica dos materiais. A área superficial específica das amostras preparadas no âmbito do presente estudo foi, recorda-se, determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (*cf.* secção 2.2.3). Os valores estimados encontram-se indicados na tabela 3.2. Como se pode verificar, a amostra TNT(200°C/12h) tem um valor $S_{BET} = 18.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que a amostra TNT(160°C/24h) apresenta um valor muito superior, $S_{BET} = 229.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A diferença entre estes valores resulta do facto de a amostra sintetizada a mais baixa temperatura ser caracterizada por TNTs de muito menor dimensão. Olhando agora para o valor S_{BET} das amostras de controlo TNT/ED e TNT/ACC, o facto desta última apresentar um valor S_{BET} muito superior ao valor da amostra produzida apenas com etilenodiamina mostra é a adição de águas residuais de cozedura de cortiça que induz aumento deste parâmetro,

Tabela 3.2 – Valores das áreas superficiais específicas das amostras sintetizadas.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
TNT(200°C/12h)	18.3
TNT(160°C/24h)	229.9
TNT/ED	17.8
TNT/ACC	190.4
TNT/C-dots(1.9%)	141.2
TNT/C-dots(2.6%)	247.8
TNT/C-dots(3.8%)	279.8
TNT/C-dots(12.4%)	268.9

inferindo-se deste resultado que terá havido uma diminuição da dimensão média dos TNTs. Isto mesmo pode ser confirmado pelos valores S_{BET} dos nanocompósitos, onde o valor da área superficial específica das amostras aumenta com o conteúdo de C-dots, havendo apenas uma ligeira inversão dos valores S_{BET} entre as amostras TNT/C-dots(3.8%) e TNT/C-dots(12.4%).

3.1.1.3. Caracterização morfológica

Na figura 3.6 são mostradas imagens de microscopia eletrónica das amostras híbridas TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(12.4%) bem como os respetivos histogramas com a distribuição dos diâmetros dos nanotubos, cujos valores foram medidos usando o *software* imageJ®. Como se pode verificar, as amostras exibem uma morfologia tubular uniforme, apresentando os nanotubos uma cavidade oca e uma elevada razão comprimento/diâmetro. Estimaram-se diâmetros médios dos nanotubos de 8.62 ± 1.42 nm e 6.53 ± 1.37 nm para as amostras TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(12.4%), respetivamente.

Estes resultados parecem confirmar que um aumento da razão m_{TSACC}/m_{prec} usada na síntese dos TNT/C-dots conduz a uma diminuição da dimensão média dos TNTs, em bom acordo com os resultados de XRD anteriormente descritos. De facto, estas duas amostras apresentam TNTs com diâmetros médios semelhantes aos medidos em TNTs sintetizados a 160 °C durante 24 h e inferiores aos diâmetros característicos de TNTs (~dezenas de nanómetros) preparados nas condições das amostras TNT/C-dots [6].

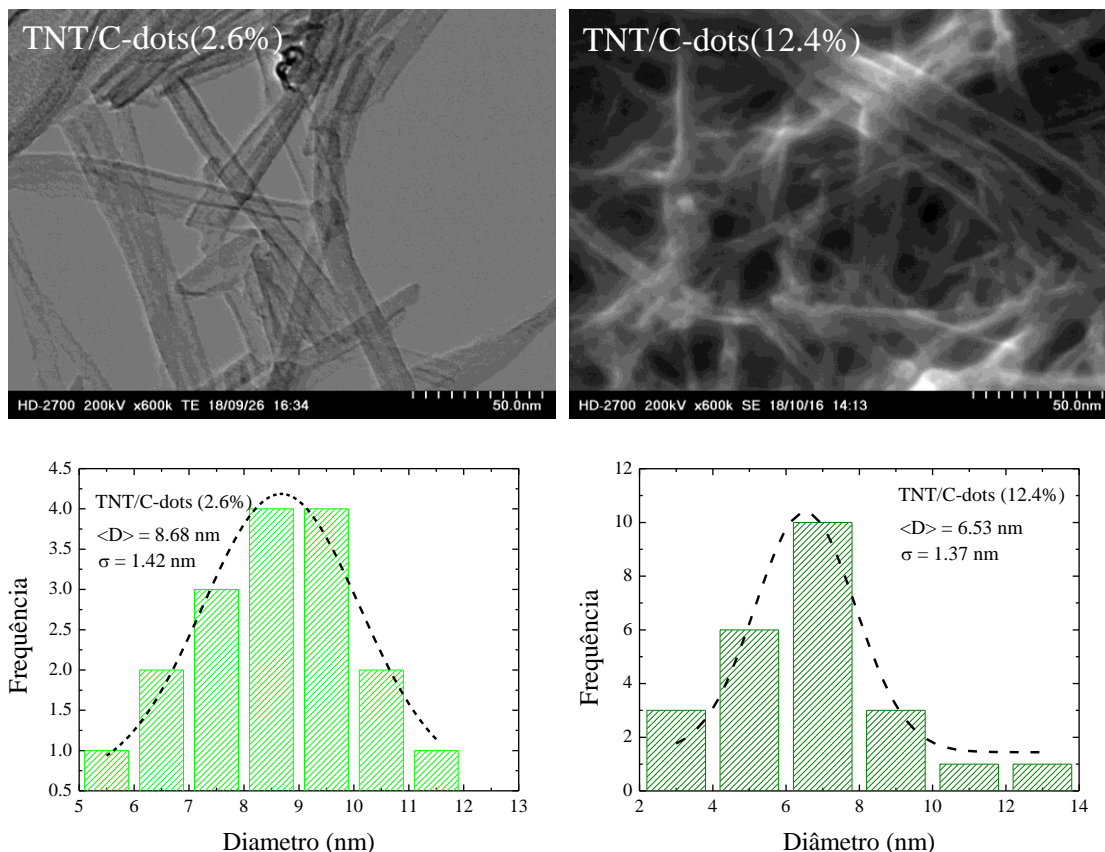


Figura 3.6 – Imagens de microscopia eletrônica das amostras TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(12.4%) e respectivos histogramas com as distribuições dos diâmetros dos nanotubos.

3.1.2. Caracterização ótica

3.1.2.1. Espectroscopia de refletância difusa

Como foi anteriormente referido, o estudo da absorção UV-Vis das amostras sintetizadas foi efetuado com base nos seus espectros de refletância difusa e posterior conversão da refletância em absorção através da função de Kubelka-Munk, F_{KM} , (cf. equação 2.2). Os espectros de refletância difusa das amostras estão representados no gráfico da figura 3.7a e os espectros de absorção nos gráficos das figuras 3.7b e 3.7c. Como se pode observar, todos os nanocompósitos apresentam o bordo da banda de absorção desviado para o vermelho (maior λ) em relação aos espectros da amostra de referência TNT(200°C/12h), desvio este tanto maior quanto maior o conteúdo de C-dots da amostra. Em particular, as curvas dos espectros de refletância e de absorção da amostra TNT/C-dots(12.4%) indicam que este nanocompósito absorve radiação

claramente dentro da região do visível. Note-se ainda que a introdução da etilenodiamina na síntese dos TNTs não induz variações significativas da absorção destes nanomateriais, como se pode deduzir da comparação dos espectros das amostras TNT(200°C/12h) e TNT/ED.

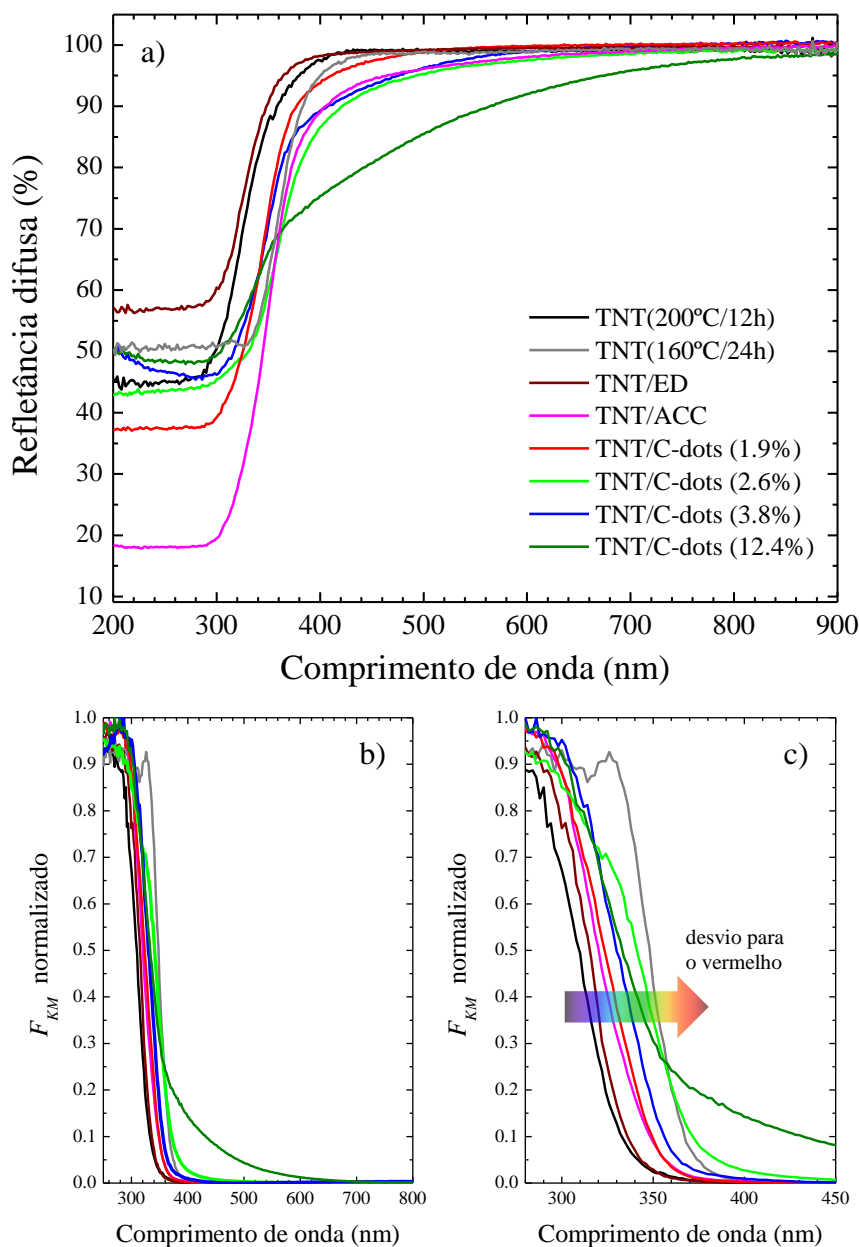


Figura 3.7 – a) Espectros de refletância difusa das diferentes amostras sintetizadas; b) espectros de absorção das mesmas amostras, expressos em função de F_{KM} ; c) detalhe do gráfico b). O código de cores usado em b) e c) é o mesmo do usado em a).

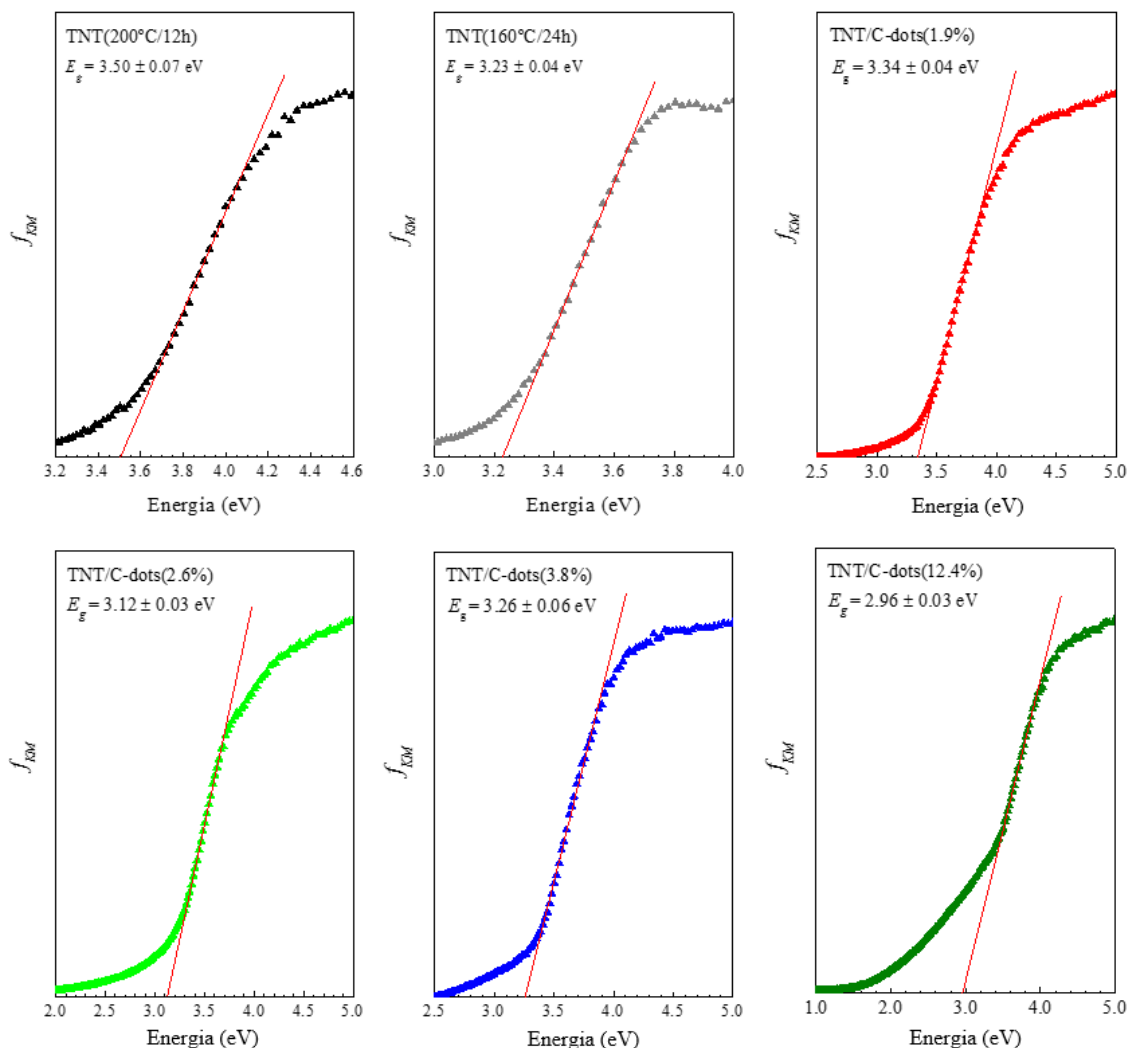


Figura 3.8 – Gráficos usados na determinação da energia do hiato ótico dos TNTs de referência e dos nanocompósitos com diferentes teores de C-dots (Tauc plots).

A determinação da energia do hiato ótico das amostras foi efetuada traçando os gráficos $f_{KM} = (F_{KM} \nu h)^{1/2}$ vs. νh (Tauc plots), de acordo com os procedimentos descritos na secção 2.2.5.1. Na figura 3.8 estão representados os referidos gráficos para os TNTs de referência e para os diferentes nanocompósitos preparados. Os valores E_g calculados para cada amostra estão indicados na tabela 3.3 e permitem inferir que, de uma forma geral, um aumento do teor em C-dots conduz a uma diminuição da energia do hiato ótico das amostras TNT/C-dots relativamente valor E_g dos TNTs preparados nas mesmas condições, induzindo os C-dots uma absorção numa região mais alargada do espectro eletromagnético. Note-se, em particular, que a amostra sintetizada com maior

Tabela 3.3 – Valores estimados para os hiatos óticos das amostras sintetizadas.

Amostra	E_g (eV)
TNT(200°C/12h)	3.50±0.07
TNT(160°C/24h)	3.23±0.03
TNT/ED	3.53±0.11
TNT/ACC	3.32±0.02
TNT/C-dots(1.9%)	3.34±0.04
TNT/C-dots(2.6%)	3.12±0.03
TNT/C-dots(3.8%)	3.26±0.06
TNT/C-dots(12.4%)	2.96±0.03

teor de C-dots apresenta um valor $E_g = 2.96 \pm 0.03$ eV, possuindo, portanto, um hiato ótico na região do visível próximo. Note-se ainda que a amostra TNT(160°C/24h) tem um E_g inferior ao da amostra TNT(200°C/12h), apresentando, contudo, uma taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) superior à da amostra preparada a maior temperatura, de acordo com os resultados de fluorescência que se discutirão na secção seguinte. A razão pela qual a energia do hiato ótico dos TNTs diminui com a introdução de C-dots na estrutura dos nanotubos não está estabelecida. Contudo, uma hipótese plausível é a de que os C-dots gerem níveis de energia intermédios entre a banda de valência e a banda de condução dos TNTs de uma forma semelhante ao que se observa em nanoestruturas híbridas envolvendo interações entre TiO_2 e C-dots [10,11] ou entre o TiO_2 e grafeno [12] ou ainda entre o TiO_2 e nanotubos de carbono [13]. Em particular, é possível que os níveis de energia intermédios gerados entre a BV e a BC dos TNTs tenham origem em ligações Ti-O-C resultantes das interações entre os TNTs e os C-dots [11].

3.1.2.2. Espectroscopia de fluorescência

As amostras foram analisadas por espectroscopia de fluorescência com o objetivo de comparar qualitativamente as taxas de recombinação de pares (e^-/h^+), na medida em que a intensidade de fluorescência é proporcional à taxa de recombinação dos elétrons fotoexcitados [14]. A figura 3.9 mostra os espectros de fluorescência das amostras de referência TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h) excitadas a $\lambda_{ex} = 280$ nm. Como se pode verificar, os TNTs apresentam uma banda larga de emissão, centrada em torno de $\lambda \approx 350$ nm. Contudo, a intensidade desta banda da amostra preparada a $T = 200$ °C é

inferior à intensidade da banda da amostra preparada a $T = 160\text{ °C}$. Esta diferença é uma forte indicação de que a amostra TNT(160°C/24h) tem uma taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) superior à taxa de recombinação da amostra TNT(200°C/12h).

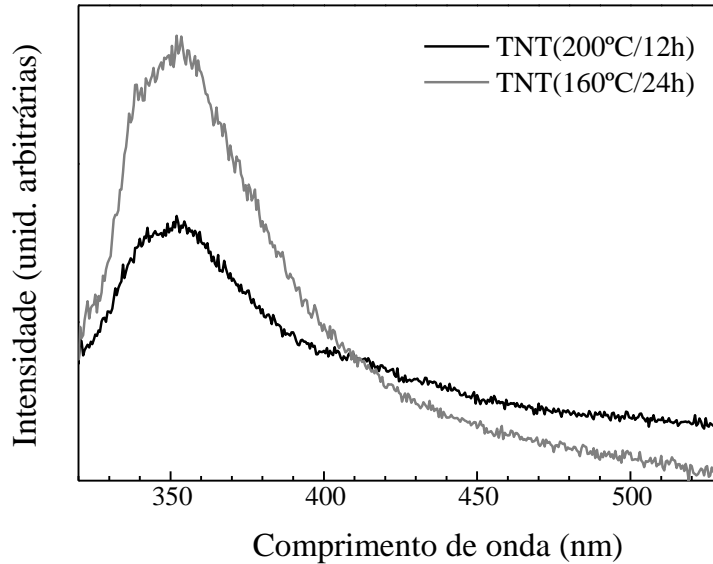


Figura 3.9 – Espectros de fluorescência das amostras de referência (TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h).

Na figura 3.10 mostram-se os espectros de fluorescência dos nanocompósitos sintetizados. Como se pode ver, as amostras preparadas com razões m_{TSACC}/m_{prec} de 1.9%, 2.6% e 3.8% têm intensidades da banda de emissão em torno de $\lambda \approx 350\text{ nm}$ crescentes com aquela razão mas inferiores à intensidade da banda da amostra TNT(200°C/12h), o que indicia que aqueles nanocompósitos apresentam uma taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) inferior à dos TNTs preparados em condições experimentais idênticas. Por outro lado, a par da diminuição da intensidade da banda de emissão característica dos TNTs, o aumento da razão m_{TSACC}/m_{prec} conduz ao aparecimento de uma banda de emissão em torno de $\lambda \approx 440\text{ nm}$ associada aos C-dots. No que respeita à amostra com maior teor de C-dots, apresenta uma banda de emissão em torno de $\lambda \approx 350\text{ nm}$ cuja intensidade é ligeiramente superior à da banda da amostra TNT(200°C/12h) mas claramente inferior à intensidade da mesma banda na amostra TNT(160°C/24h). Estes resultados dão suporte à hipótese de os C-dots presentes nos nanocompósitos TNT/C-dots poderem funcionar como reservatórios de elétrons, captando parte dos elétrons fotoexcitados da banda de condução dos TNTs e

prevenindo, assim, a sua recombinação. Ao diminuir a recombinação, consegue-se aumentar a produção de espécies oxidantes, o que poderá levar a uma maior atividade fotocatalítica dos nanocompósitos.

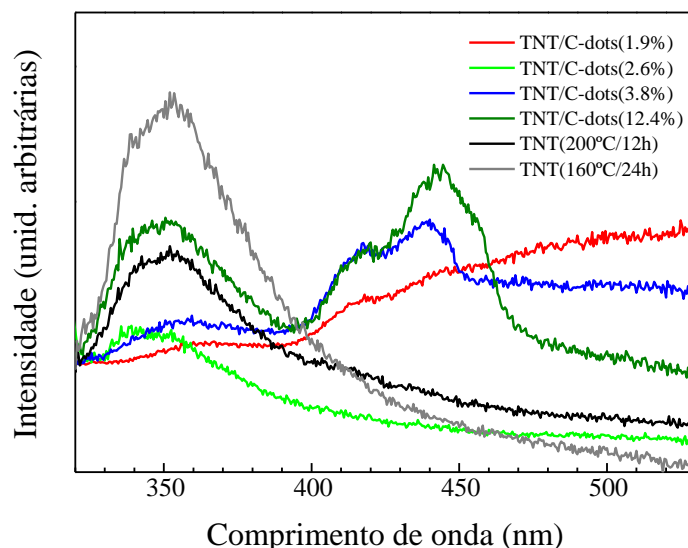


Figura 3.10 – Espectros de fluorescência dos diferentes nanocompósitos sintetizados. Para comparação são também apresentados os espectros das amostras de referência (TNT(200°C/12h) e TNT(160°C/24h)).

3.2. Fotocatálise

3.2.1. Fotodegradação da cafeína

Com referido anteriormente, a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos TNT/C-dots foi estudada usando a cafeína como poluente modelo de PPCPs, seguindo os procedimentos descritos na seção 2.2.6. A cafeína é uma substância psicoativa largamente consumida em bebidas, em medicamentos e em produtos para cuidados pessoais (*e.g.* cremes, loções, champôs). Tem sido detetada em cursos de água naturais de muitos países, sendo utilizada como um marcador químico para a poluição de lagos e rios [15].

Nos gráficos da figura 3.11 estão representadas as variações da absorvância ao longo do tempo correspondentes a misturas reacionais preparadas com 20 mg de fotocatalisador em 150 mL de uma solução aquosa de 20 ppm de cafeína. Para os restantes ensaios obtiveram-se espectros idênticos. Para fins comparativos foi também realizada a fotólise

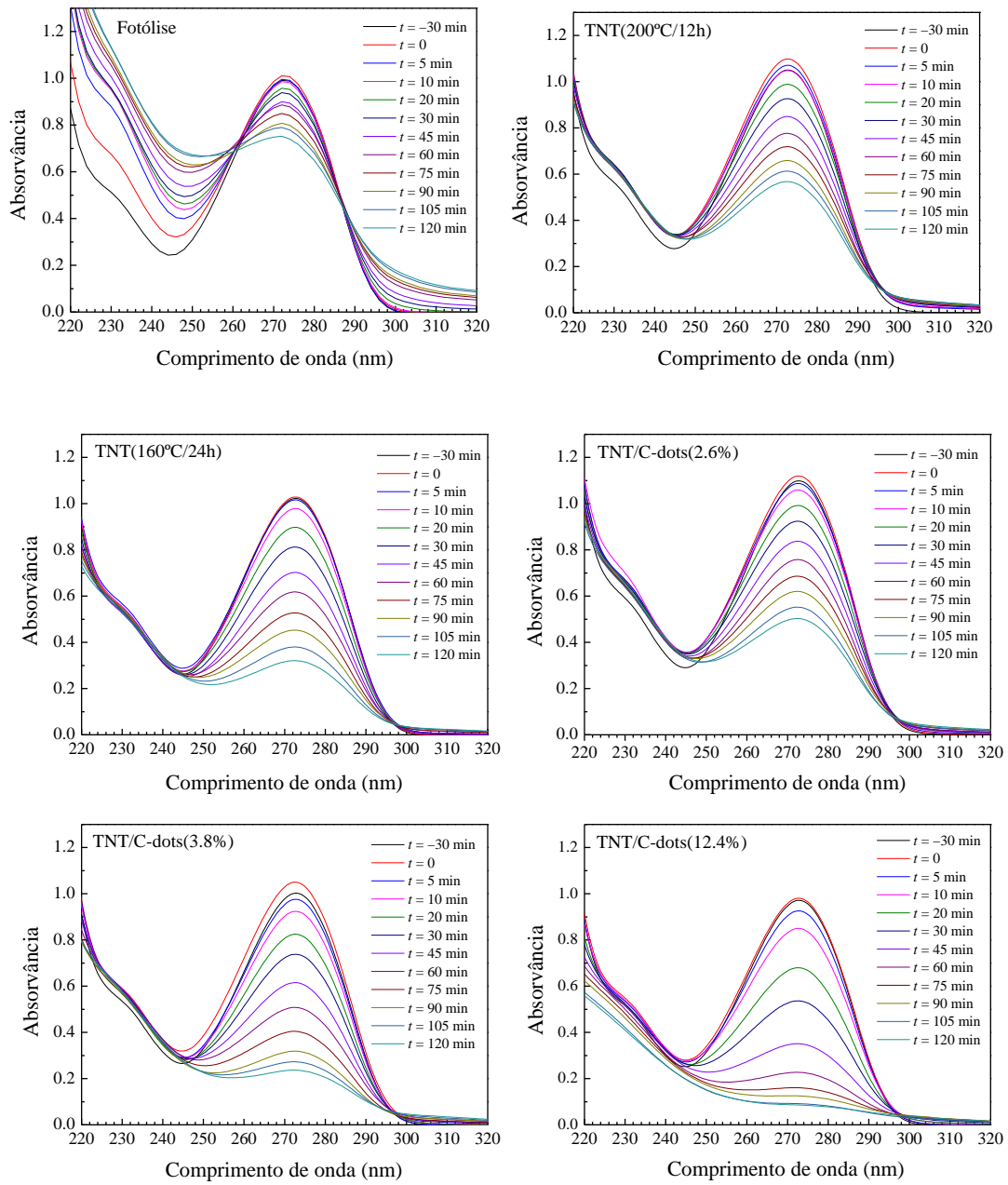


Figura 3.11 – Evolução temporal dos espectros de absorção da solução aquosa de cafeína ($C_0 = 20$ ppm) duração de 120 min de irradiação das misturas reacionais na presença dos diversos catalisadores e com fotólise.

da cafeína, ensaio de fotodegradação sem qualquer catalisador. Note-se ainda que foi usado um tempo negativo (-30 min) para destacar o fenómeno de adsorção no escuro antes de se iniciar a irradiação da solução no instante $t = 0$. Estes espectros foram usados no cálculo da variação da concentração da cafeína ao longo do tempo de

irradiação. Destes gráficos, e por comparação com os espectros correspondentes à fotólise, pode ser imediatamente inferido que todos os nanomateriais sintetizados são catalisadores ativos para a reação de fotodegradação da cafeína, sendo o mais ativo dos materiais o nanocompósito com maior teor de C-dots.

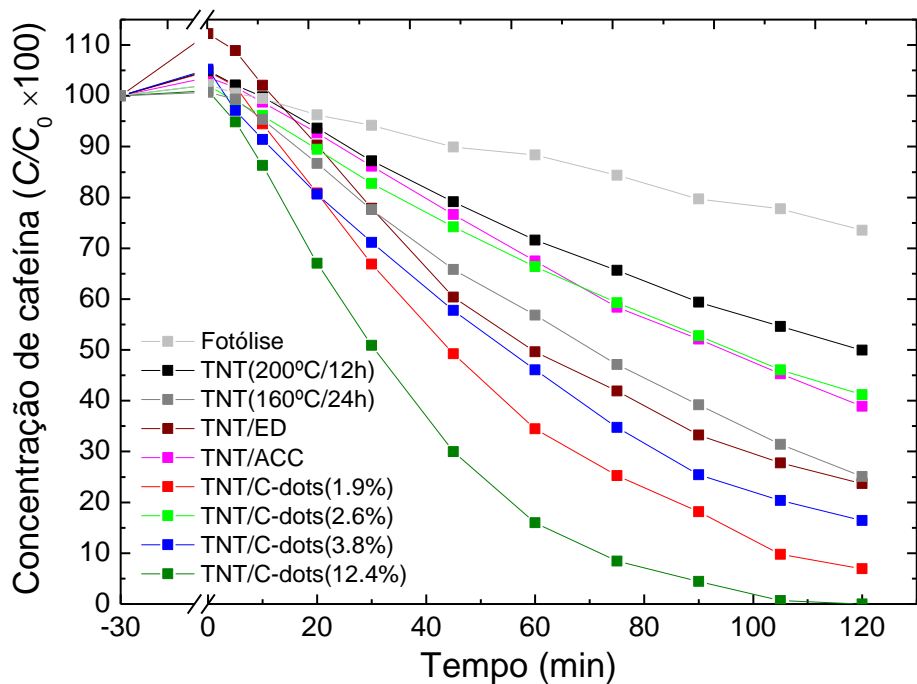


Figura 3.12 – Perfis de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando como fotocatalisadores 20 mg dos diferentes nanomateriais sintetizados. O tempo negativo (-30 min) refere-se ao período de adsorção no escuro antes de ser iniciada a irradiação ($t = 0$).

Os perfis de fotodegradação da cafeína obtidos para as diferentes amostras num intervalo de tempo de irradiação de 120 minutos encontram-se representados no gráfico da figura 3.12. Note-se que nestes perfis o aumento da concentração de cafeína após o período de adsorção no escuro pode dever-se à adsorção de água pelos TNTs. Da análise destes perfis pode concluir-se que:

- i. O nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) é o fotocatalisador mais eficiente para a reação de fotodegradação da cafeína, conseguindo-se com ele degradar a totalidade deste composto presente na solução ao fim de 120 min. Contudo, deve-se sublinhar que são necessários apenas 60 min de irradiação para se degradar 84% da cafeína e 90 min para se degradar 96% da cafeína;

- ii. Todos os nanocompósitos TNT/C-dots são melhores fotocatalisadores para a reação de fotodegradação da cafeína do que a amostra TNT(200°C/12h);
- iii. Os nanocompósitos TNT/C-dots(1.9%), TNT/C-dots(3.8%) e TNT/C-dots(12.4%) são melhores fotocatalisadores do que os TNTs com área superficial específica da mesma ordem de grandeza (amostra TNT(160°C/24h)).

No que respeita à relação entre o teor em C-dots dos nanocompósitos e a sua eficiência fotocatalítica, os resultados da fotodegradação da cafeína expressos nas curvas do gráfico da figura 3.12 parecem sugerir que um aumento do conteúdo em C-dots induz um aumento da eficiência fotocatalítica dos nanocompósito. De facto, a atividade fotocatalítica da amostra TNT/C-dots(2.6%) é menor do que a da amostra TNT/C-dots(3.8%) e a desta última menor do que a da amostra TNT/C-dots(12.4%). Contudo, a amostra TNT/C-dots(1.9%) superior à das amostras TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(3.8%). O motivo para que tal aconteça não está esclarecido.

Os resultados dos ensaios de fotocatalise usando as amostras de controlo TNT/ED e TNT/ACC permitem também inferir sobre a importância da adição da etilenodiamina na síntese dos nanocompósitos. Quando se compara a atividade fotocatalítica destas duas amostras, a amostra TNT/ED é mais eficiente do que a amostra TNT/ACC, deduzindo-se deste resultado que a adição de etilenodiamina induz um aumento da eficiência fotocatalítica dos TNTs. Por outro lado, a adição de etilenodiamina também resulta num aumento da eficiência fotocatalítica dos nanocompósitos. De facto, quando se compara a atividade fotocatalítica da amostra TNT/ACC com a do nanocompósito TNT/C-dots(3.8%) na reação de fotodegradação da cafeína, as duas amostras preparadas com a mesma razão m_{TSACC}/m_{prec} percentual de 3.8%, o nanocompósito TNT/C-dots(3.8%) é mais eficiente.

Em resumo, com base nos resultados obtidos pode concluir-se que os nanocompósitos TNT/C-dots são catalisadores eficientes para a reação de fotodegradação da cafeína, apresentando a amostra com maior teor em C-dots a atividade fotocatalítica mais elevada. Comparando com resultados reportados na literatura sobre a fotodegradação da cafeína usando nanopartículas de TiO₂ [16,17] e TNTs modificados com etilenodiamina [18] como catalisadores, o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) é mais eficiente que do que aqueles materiais.

3.2.2. Ensaios na presença de captadores de lacunas e de radicais •OH

Os ensaios de fotocatalise na presença de captadores de lacunas e de radicais hidroxilo tiveram como objetivo averiguar quais as espécies ativas durante o processo de oxidação da cafeína. Nestes ensaios utilizou-se como catalisador o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) por ter sido o mais eficiente para a reação de fotodegradação da cafeína, como anteriormente se demonstrou.

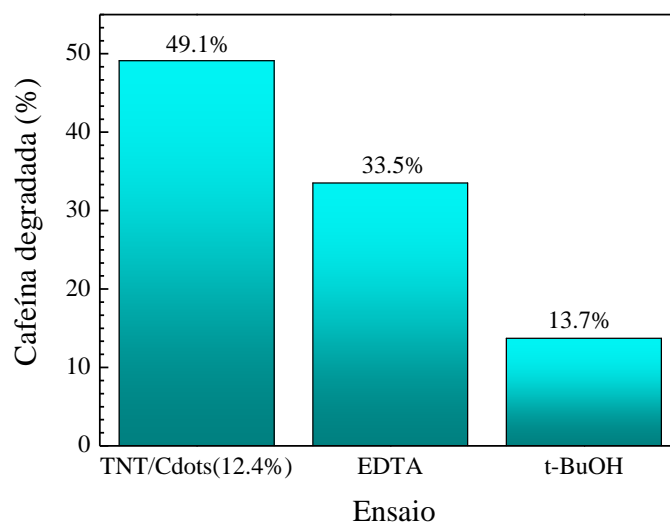


Figura 3.13 – Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando 20 mg de TNT/C-dots(12.4%) na ausência de captadores, na presença de EDTA e na presença *t*-BuOH, para um tempo de irradiação de 30 min.

Foram realizados dois ensaios. Um primeiro ensaio usando EDTA (espécie captadora de lacunas) e um segundo ensaio usando *t*-BuOH (espécie captadora do radical hidroxilo (•OH)), nas condições descritas na secção 2.1.4. Como foi anteriormente mencionado, as lacunas desempenham um papel importante na fotocatalise, pois podem reagir com H_2O/OH^- adsorvido para gerar radicais hidroxilo. É, portanto, de esperar que ao adicionar EDTA à solução de cafeína + TNT/C-dots(12.4%), as lacunas fotogeradas no catalisador sejam parcialmente aniquiladas por elétrons cedidos pelo EDTA, induzindo-se assim uma menor produção de radicais hidroxilo e, conseqüentemente, uma menor fotodegradação de cafeína. Por outro lado, ao ser adicionada de uma espécie captadora de radicais hidroxilo como o *t*-BuOH à solução de cafeína + TNT/C-dots(12.4%), deverá ocorrer uma diminuição da degradação da cafeína, caso o radical •OH

desempenhe, como se julga, um papel relevante no processo. No gráfico de barras da figura 3.13 estão representados os valores percentuais de cafeína degradada ao fim de 30 min de irradiação para cada um dos ensaios com estes captadores. Para efeitos de comparação, é também indicado no mesmo gráfico a percentagem de cafeína degradada usando apenas o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%). Como se pode verificar, a presença de EDTA conduz a uma redução de 31.8% da cafeína degradada em relação ao valor degradado apenas com TNT/C-dots(12.4%) e a presença de *t*-BuOH a uma redução de 72.1%. Estas reduções põem em destaque o papel importante quer das lacunas fotogeradas quer do radical hidroxilo na degradação fotocatalítica da cafeína.

3.2.3. Ensaios na ausência de oxigénio

A realização de ensaios de fotodegradação da cafeína na ausência de oxigénio tiveram como objetivo principal averiguar a influência deste na produção efetiva de radicais oxidantes (figura 3.14). Em geral, o O₂ funciona nos processos de fotocatalise como captador de eletrões fotoexcitados, originando o aparecimento do radical superóxido via redução do oxigénio adsorvido. Este, por sua vez, e dependendo das condições energéticas, pode originar o aparecimento do H₂O₂ que por sua vez pode ainda ser reduzido a radical hidroxilo [18]. Desta forma, na ausência de O₂ a produção destes radicais é inibida, sendo esperado um aumento da taxa de recombinação dos pares (e⁻/h⁺). Consequentemente, a produção do radical hidroxilo via redução do oxigénio adsorvido (O₂ → O₂^{•-} → •OH) e a oxidação de H₂O/OH⁻ diminui.

Experimentalmente verificou-se que o ensaio realizado na ausência de oxigénio apresentou uma taxa de degradação da cafeína muito elevada (*ca.* 88%) aos 30 minutos, muito superior à obtida nos ensaios realizados na presença de oxigénio. Este resultado sugere a presença de outras espécies ativas produzidas por outra via que não a do radical superóxido.

De forma a avaliar ainda o impacto, no processo oxidativo da degradação da cafeína, da ausência das lacunas e radicais hidroxilo produzidos na BV, foi ainda realizado um ensaio na ausência de oxigénio e na presença de metanol, um conhecido captador de lacunas (Figura 3.14). Desta forma, a ocorrer degradação, esta terá de ser atribuída a espécies reativas produzidas nos C-dots e não dependentes da redução do O₂.

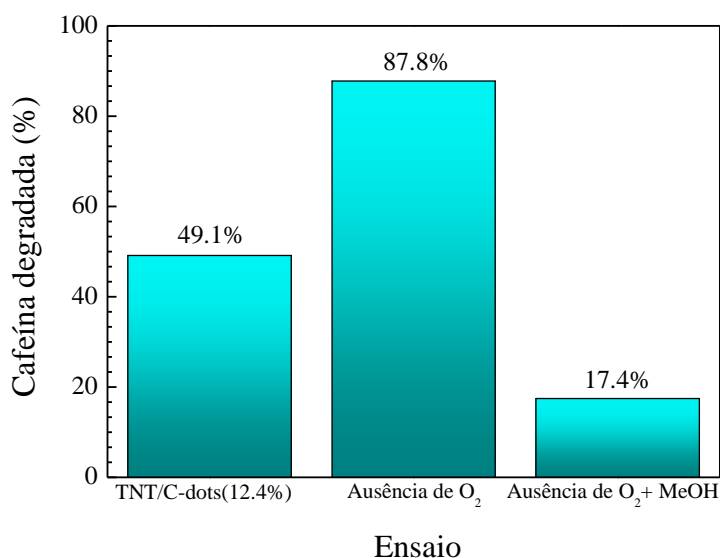


Figura 3.14 – Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm) usando 20 mg de TNT/C-dots(12.4%) na ausência de captadores, na ausência de O₂ e na ausência de O₂ + MeOH para um tempo de irradiação de 30 min.

Nestas condições verificou-se uma degradação da cafeína na ordem dos 17%, valor bastante superior ao obtido para a fotólise (6%). Este resultado, de alguma forma inesperado, confirma a hipótese da produção de outras espécies oxidantes passíveis de degradar a cafeína e que deverão ter origem nos C-dots. Considerando a existência de nitrogênio na composição dos C-dots e o descrito na bibliografia [18], pode sugerir-se que estes novos radicais oxidantes sejam espécies reativas de azoto [19,20]. De forma a justificar os resultados obtidos, estas espécies devem possuir uma atividade substancialmente mais elevada de oxidação da cafeína comparativamente à das lacunas e à dos radicais hidroxilo, superóxido e peróxido.

3.2.4. Mecanismos de fotoativação dos TNT/C-dots

Com base nos resultados dos ensaios com captadores, na possibilidade da diminuição do hiato ótico pela introdução de estados energéticos intermédios devido a ligações Ti-O-C resultantes das interações entre os TNTs e os C-dots e da diminuição da taxa de recombinação de pares (e^-/h^+) através da captura de elétrons fotoexcitados nos TNTs pelos C-dots, deduziu-se um possível modelo para a descrição dos mecanismos de fotoativação dos nanocompósitos TNT/C-dots na presença de O₂. O referido modelo encontra-se representado no esquema da figura 3.15, descrevendo-se nele três possíveis

reações redox que ocorrem quer nos TNTs quer nos C-dots e que dão origem aos radicais responsáveis pela mineralização dos poluentes orgânicos. Ao funcionarem como aceitadores dos elétrons foto gerados nos TNTs [21], os C-dots podem promover as reações de redução do O_2 dando origem ao peróxido e ao radical superóxido que por sua vez poderá dar origem ao radical hidroxilo (I). Paralelamente poderão ocorrer as reações de redução do O_2 no TNT idênticas às que se passam nos C-dots (II) e as reações de oxidação no TNTs de H_2O e OH^- que dão ao radical hidroxilo (III). Note-se que neste modelo simples não foram considerados mecanismos envolvendo processos multifotônicos que, eventualmente, possam existir. Em processos deste tipo, os C-dots podem absorver radiação com $\lambda > 600$ nm e em seguida emitirem radiação com $\lambda < 400$ nm que poderá excitar os TNTs gerando mais pares (e^-/h^+) [22]. Note-se ainda que no modelo apresentado não foram consideradas os possíveis caminhos reativos envolvendo radicais oxidantes com azoto, particularmente ativos na ausência de O_2 .

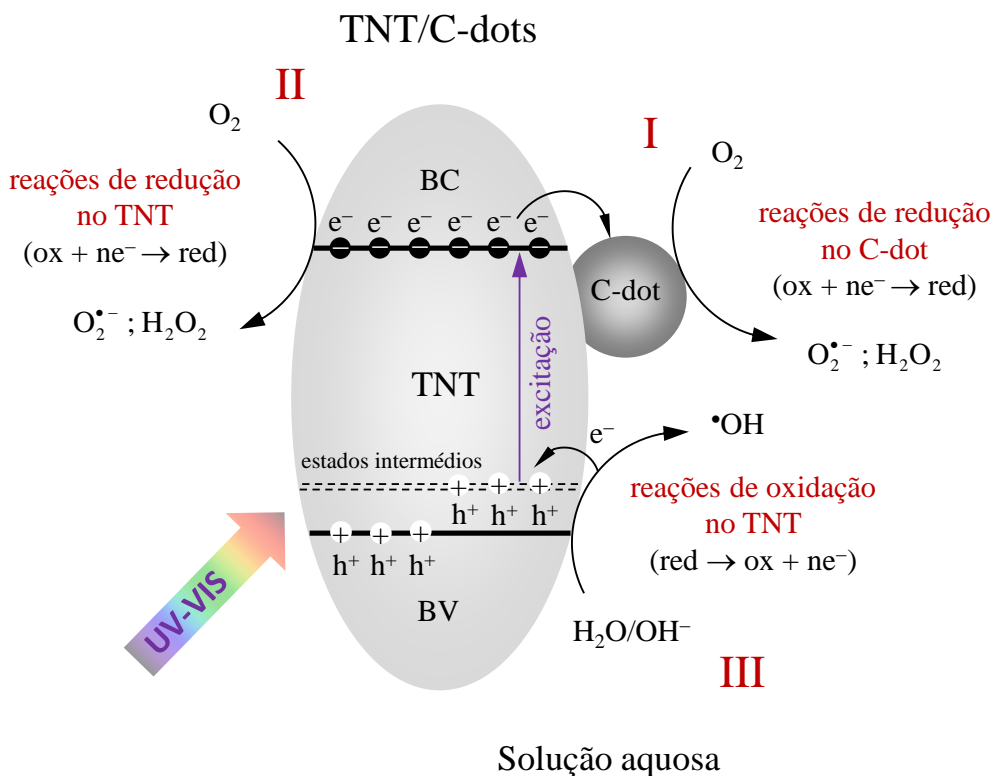


Figura 3.15 – Esquema dos possíveis mecanismos de fotoativação dos nanocompósitos TNT/C-dots nos processos fotocatalíticos.

3.2.5. Ensaio de reutilização

A estabilidade do TNT/C-dots(12.4%) como fotocatalisador foi estudada através de ensaios de reutilização do nanocompósito em 4 ciclos de fotodegradação da cafeína, cada um com uma duração de 90 minutos. Entre cada ciclo o fotocatalisador foi recuperado através de centrifugação e lavagem. No gráfico da figura 3.16 estão indicados os valores percentuais de cafeína degradada no fim de cada ciclo. Como se mostra, após o 1º ciclo o nanocompósito não perdeu atividade fotocatalítica. Contudo, após o 2º ciclo, o TNT/C-dots(12.4%) perde claramente eficiência. Procurou-se em seguida entender a razão desta perda de atividade. Foram constatados de imediato os seguintes dois factos: *i*) entre o 1º ciclo e o 4º ciclo houve perda significativa de massa do fotocatalisador (~13 mg) e *ii*) a tonalidade creme característica da amostra TNT/C-dots(12.4%) foi sendo perdida nos sucessivos ciclos, tornando-se branca no fim do 4º ciclo. Estes dois factos sugerem que o nanocompósito estivesse a perder o seu conteúdo em C-dots. Para testar esta hipótese compararam-se os difratogramas e os espectros de refletância difusa do TNT/C-dots(12.4%) e do material recuperado após o 4º ciclo.

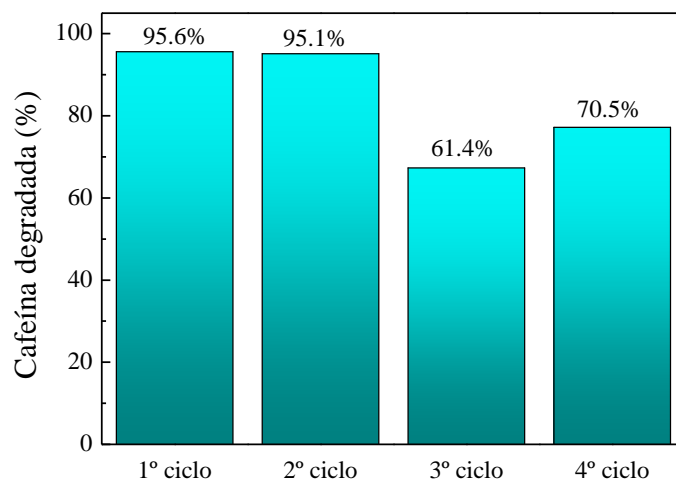


Figura 3.16 – Ciclos de reutilização do catalisador TNT/C-dots(12.4%) em ensaios de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm). O tempo de irradiação de cada ciclo foi de 90 min.

A figura 3.17 mostra os difratogramas da amostra TNT/C-dots(12.4%) após preparação e depois do 4º ciclo de reutilização. Para comparação, mostra-se na mesma figura

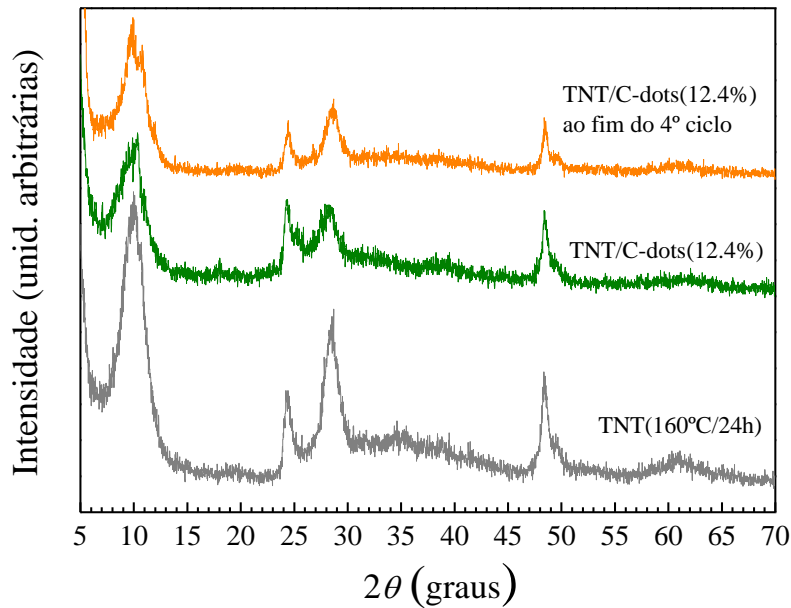


Figura 3.17 – Difratomogramas do nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) como preparado e depois de recuperado após o 4º ciclo de reutilização no processo de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm), usando em todos os ciclos um tempo de irradiação de 90 min. Para efeitos de comparação mostra-se também o difratograma da amostra de referência TNT(160°C/24h).

o difratograma da amostra de referência TNT(160°C/24). Como se pode verificar, o difratogramas do material recuperado conserva o padrão característico dos TNTs, pelo que a estrutura dos TNTs não parece ter sido afetada pelos sucessivos ciclos fotocatalíticos. Contudo, existe uma diferença substancial entre o espectro de refletância difusa do nanocompósito como preparado e após o 4º ciclo de reutilização, tal como pode ser observado na figura 3.18. O espectro do nanocompósito recuperado após o 4º ciclo mostra que este material perde a capacidade de absorção na região do visível, característica da amostra TNT/C-dots(12.4%) após preparação, tornando-se o perfil do seu espectro semelhante ao do espectro de refletância difusa da amostra de referência TNT(160°C/24h). Mais, a energia do hiato ótico do material recuperado é de 3.24 ± 0.05 eV, muito próximo do valor 3.23 ± 0.04 eV obtida para os TNTs preparados as 160 °C durante 24 h, e longe do valor 2.96 ± 0.04 eV estimado para a amostra TNT/C-dots(12.4%) após preparação (ver tabela 3.3). Tendo em conta estes resultados, é muito provável que a diminuição da atividade fotocatalítica da amostra TNT/C-dots(12.4%), na sequência

dos vários ciclos de reutilização, esteja ligada à perda de C-dots por parte do nanocompósito. A diminuição do conteúdo de C-dots pode ocorrer por lixiviação. Contudo, não pode deixar de se colocar a hipótese dos C-dots serem também degradados pelas espécies oxidantes formadas durante o processo fotocatalítico de degradação da cafeína.

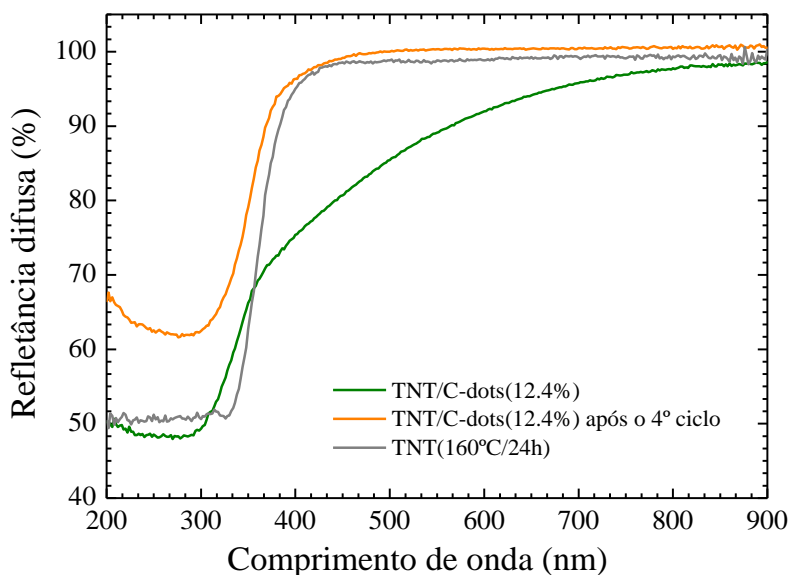


Figura 3.18 – Espectros de refletância difusa do nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) como preparado e depois de recuperado após o 4º ciclo de reutilização no processo de degradação fotocatalítica de soluções aquosas de cafeína (150 mL, 20 ppm), usando em todos os ciclos um tempo de irradiação de 90 min. Para efeitos de comparação mostra-se também o espectro da amostra de referência TNT(160°C/24h).

Como nota final deve ser referido que, apesar de os ensaios de reutilização da amostra TNT/C-dots(12.4%) mostrarem que ocorre perda da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos na sequência dos sucessivos ciclos de fotodegradação da cafeína, a síntese destes nanomateriais tem um custo baixo pelo que, face à sua forte atividade fotocatalítica quando acabados de preparar, têm forte potencial de aplicação em processos fotocatalíticos de degradação de poluentes orgânicos.

Referências

- [1] Ver anexo, ficha ICDD-JCPDS n.º 72-0148, Na₂Ti₃O₇.
- [2] Ver anexo, ficha ICDD-JCPDS n.º 41-0192, H₂Ti₃O₇.
- [3] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre, O.C. Monteiro, “*Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes*”, J. Photochem. Photobiol. A **232** (2012) 50.
- [4] E. Morgado Jr., M.A.S. Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim and A.S. Araujo, “*Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes*”, Chem. Mater. **19** (2007) 665.
- [5] B. Barrocas, A.J. Silvestre, A.G. Rolo and O.C. Monteiro, “*The effect of ionic Co presence on the structural, optical and photocatalytic properties of modified cobalt–titanate nanotubes*”, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2015) 18081.
- [6] E.K. Ylhäinen, M.R. Nunes, A.J. Silvestre and O.C. Monteiro, “*Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties*”, J. Mater. Sci. **47** (2012) 4305.
- [7] B.D. Cullity and S.R. Stock, “*Elements of X-ray diffraction*”, Prentice Hall, Inc., New Jersey, 2001, p. 619.
- [8] S. Zhang, Q. Chen and L.-M. Peng, “*Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment*”, Phys. Rev. B **71** (2005) 014104.
- [9] T.M.F. Marques, O.P. Ferreira, J.A.P. Costa, K. Fujisawa, M. Terrones and B.C. Viana, “*Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes*”, J. Phys. Chem. Solids **87** (2015) 213, and references therein.
- [10] J. Chen, J. Shu, Z. Anqi, H. Juyuan, Z. Yan, J.Chen, “*Synthesis of carbon quantum dots/TiO₂ nanocomposite for photo-degradation of Rhodamine B and cefradine*”, Diam. Relat. Mater. **70** (2016) 137.
- [11] N.C.T. Martins, J. Ângelo, A.V. Girão, T. Trindade, L. Andrade and A. Mendes, “*N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic*

- activity*”, Appl. Catal. B: Environ. **193** (2016) 67.
- [12] S. Wang, I. Cole and Q. Li, “*Quantum-confined bandgap narrowing of TiO₂ nanoparticles by graphene quantum dots for visible-light-driven applications*”, ChemComm **2016** (2016) 1.
- [13] S. Murgolo, F. Petronella, R. Ciannarella, R. Comparelli, A. Agostiano, M.L. Curri and G. Mascolo, “*UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes*”, Catal. Today **240** (2015) 114.
- [14] B. Sarma, S.K. Deb and B.K. Sarma, “*Photoluminescence and photocatalytic activities of Ag/ZnO metal-semiconductor heterostructure*”, J. Phys. Conf. Ser. **765** (2016) 01202.
- [15] R.R.N. Marques, M.J. Sampaio, P.M. Carrapiço, C.G. Silva, S. Morales-Torres, G. Držić, J.L. Faria and A.M.T. Silva, “*Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants*”, Catal. Today **209** (2013) 108.
- [16] L. Chuang, C. Luo, S. Huang, Y. Wu and T. Huang, “*Photocatalytic degradation mechanism and kinetics of caffeine in aqueous suspension of Nano-TiO₂*”, Adv. Mater. **214** (2011) 97.
- [17] I. Dalmázio, L. Santos, R. Lopes, M. Eberlin and R. Augusti, “*Advanced oxidation of caffeine in water: On-line and Real-Time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry*”, Environ. Sci. Technol **39** (2005) 5982.
- [18] B. Barrocas, M. Neves, M.C. Oliveira and O.C. Monteiro, “*Enhanced photocatalytic degradation of psychoactive substances using amine-modified elongated titanate nanostructures*”, Environ. Sci.: Nano **5** (2018) 350.
- [19] N.M. Nursam, X. Wang, J.Z.Y. Tan and R.A. Caruso, “*Probing the effects of templating on the UV and Visible Light photocatalytic activity of porous Nitrogen-modified Titania Monoliths for dye removal*”, ACS Appl. Mater. Interfaces **8** (2016) 17194.
- [20] X. Fu, H. Yang, H. Sun, G. Lu and J. Wu, “*The multiple roles of ethylenediamine modification at TiO₂/activated carbon in determining adsorption and visible-light-driven photoreduction of aqueous Cr(VI)*”, J. Alloy. Compd. **662** (2016) 165.

- [21] H. Zhang, H. Huang, H. Ming, H. Li, L. Zhang, Y. Liu and Z. Kang, “*Carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light*”, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 10501.
- [22] R. Miao, Z. Luo, Wei Zhong, S.-Y. Chen, T. Jiang, B. Dutta, Y. Nasr, Y. Zhang, S.L. Suib, “*Mesoporous TiO₂ modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst*”, *Appl. Catal. B Envi.* **189** (2016) 26–38

Conclusões

No âmbito do trabalho experimental descrito nesta tese, foi desenvolvido um processo simples de síntese hidrotérmica alcalina de tipo *one-pot* para preparação de nanocompósitos TNT/C-dots. A metodologia faz uso de águas residuais de cozedura da cortiça como fonte de carbono, visando simultaneamente a valorização destes resíduos industriais e a síntese de catalisadores eficientes para a fotodegradação de poluentes orgânicos, em particular PPCPs. Neste contexto:

- Foi estudada a influência do conteúdo em C-dots na estrutura e morfologia dos diferentes nanocompósitos sintetizados, tendo sido determinados os parâmetros da rede cristalina das diferentes amostras bem como as respetivas áreas superficiais específicas. Os resultados de XRD e o aumento de valores de S_{BET} com o aumento da razão m_{TSACC}/m_{prec} usada na preparação dos TNT/C-dots indicam claramente que o aumento do conteúdo de C-dots nos nanocompósitos conduz à diminuição do tamanho dos nanotubos de titanato.
- Com base nos espectros de refletância difusa, foram estimadas as energias dos hiatos óticos dos diferentes nanocompósitos sintetizados, tendo-se inferido que, em geral, o valor de E_g sofre um desvio para o vermelho com o aumento do conteúdo de C-dots nas amostras. Em particular, a amostra sintetizada com maior teor de C-dots, TNT/C-dots(12.4%), apresenta um hiato ótico de energia $E_g = 2.96 \pm 0.03$ eV, já dentro da região do visível próximo. A diminuição dos valores de E_g com o aumento do teor em C-dots pode ter origem na criação de estados intermédios entre a BV e a BC dos TNTs resultantes de ligações Ti-O-C estabelecidas entre os TNTs e os C-dots.
- Da análise qualitativa dos espectros de fluorescência das amostras preparadas inferiu-se que, em geral, um aumento do conteúdo em C-dots nos nanocompósitos TNT/C-dots induz uma diminuição da taxa de recombinação de pares (e^-/h^+) fotogerados, possivelmente devido ao facto de os C-dots presentes nos nanocompósitos poderem funcionar como reservatórios de eletrões, captando parte dos eletrões fotoexcitados da banda de condução dos TNTs e prevenindo deste modo a sua recombinação.

- Estudou-se a atividade catalítica dos TNT/C-dots na fotodegradação da cafeína, composto usada como modelo de PPCP. De uma forma geral, verificou-se que a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos tende a aumentar com o aumento do teor de C-dots nos TNT/C-dots. De entre os nanomateriais sintetizados, o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) é o que apresenta a maior atividade catalítica para a reação de fotodegradação da cafeína, conseguindo-se com 20 mg de TNT/C-dots(12.4%) degradar a totalidade daquele composto numa solução aquosa de cafeína (150 mL, 20 ppm) ao fim de 120 min de irradiação. Sublinhe-se ainda que são necessários apenas 60 min para degradar 84 % da cafeína e 90 min para degradar 96 % da cafeína
- Foram efetuados ensaios de fotocatalise usando o nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) na presença de captadores de lacunas (EDTA), de radicais hidroxilo (*t*-BuOH) e na ausência de O₂ com o objetivo de estudar as espécies mais ativas durante o processo de oxidação da cafeína. Destes ensaios foi concluído que as lacunas fotogeradas e os radicais hidroxilo desempenham um papel fundamental no processo fotocatalítico de degradação da cafeína na presença de TNT/C-dots. Com base nestes resultados foi proposto um modelo para os possíveis mecanismos de fotoativação dos TNT/C-dots.
- A estabilidade do nanocompósito TNT/C-dots(12.4%) foi estudada efetuando ensaios de fotocatalise em 4 ciclos sucessivos. Verificou-se que o nanocompósito perde atividade fotocatalítica ao fim do 2º ciclo, podendo esta diminuição estar associada à perda do conteúdo em C-dots por lixiviação ou a alterações estruturais na interface TNT-C-dots que reduzam a densidade de estados intermédios entre a BV e a BC.

Como trabalho futuro a desenvolver na sequência do estudo realizado julga-se importante:

- Esclarecer o motivo da atividade fotocatalítica inesperadamente elevada da amostra TNT/C-dots(1.9%) por comparação com as amostras TNT/C-dots(2.6%) e TNT/C-dots(3.8%).

Conclusão

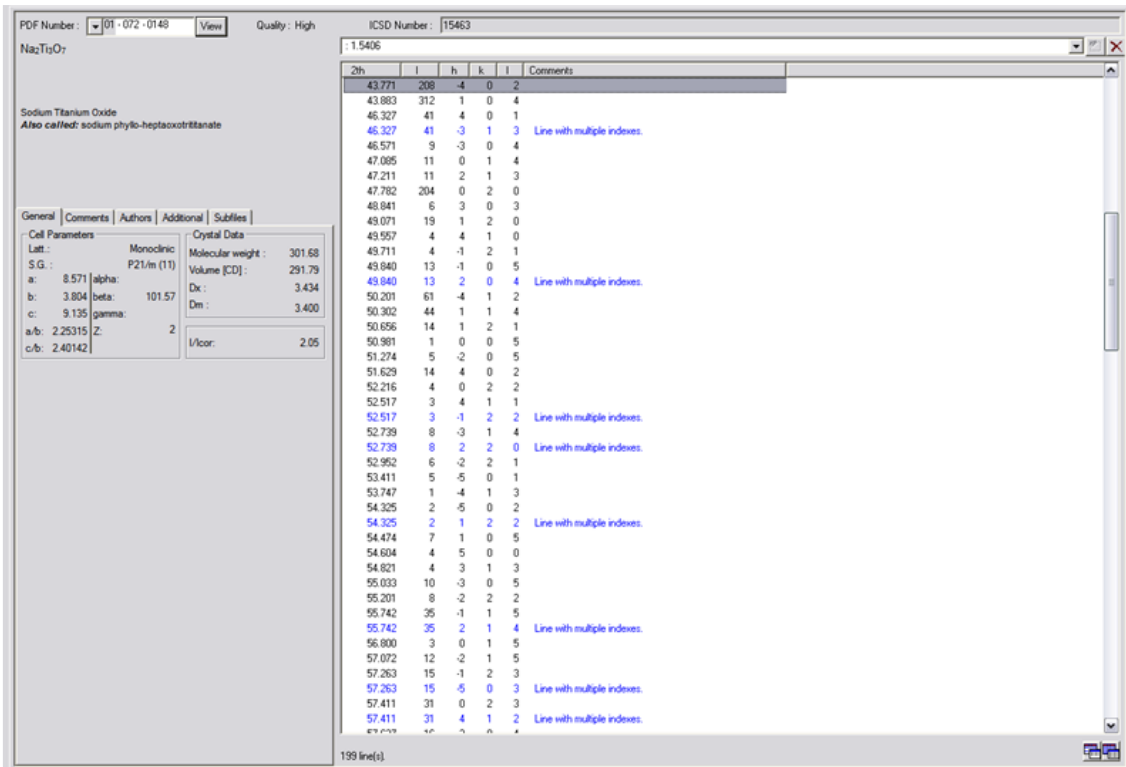
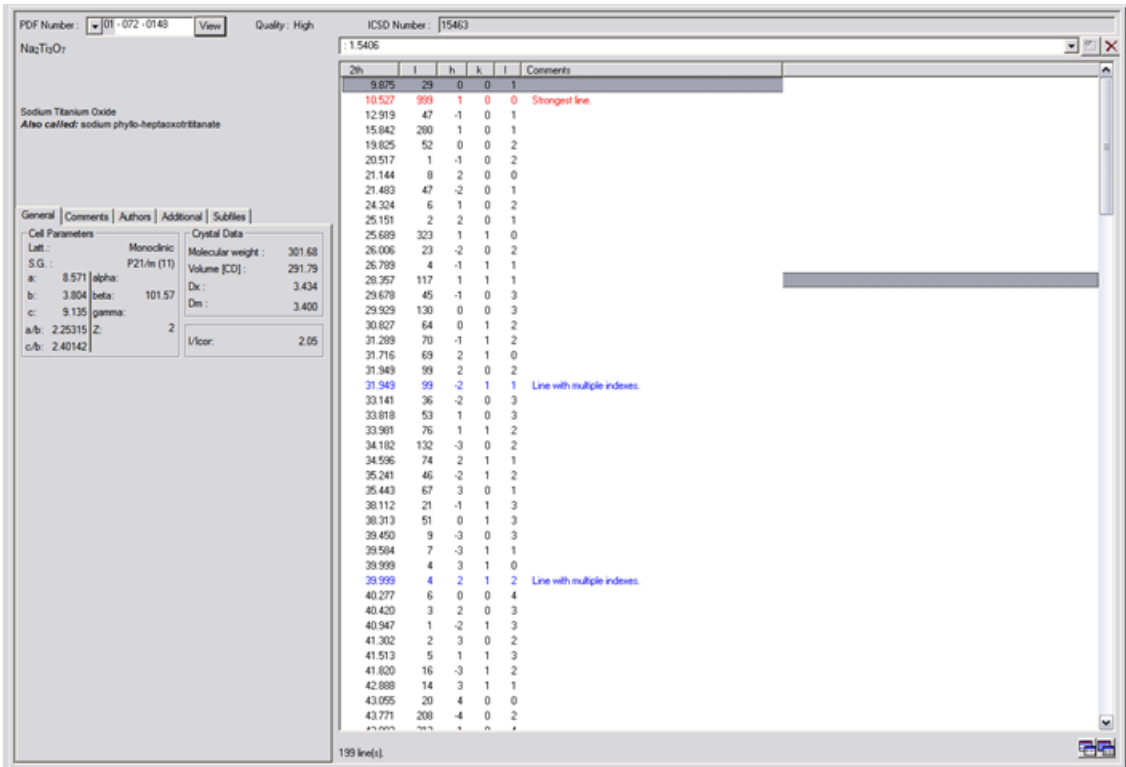
- Estudar a influência da etilenodiamina na resposta fotocatalítica dos TNT/C-dots variando a quantidade usada daquele composto na preparação dos nanocompósitos;
- Estudar a influência da quantidade de catalisador nos ensaios de fotodegradação de cafeína com o objetivo de otimizar o seu valor;
- Estender o estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos à radiação visível e verificar se com a diminuição da energia da radiação incidente a estabilidade dos TNT/C-dots melhora e continuam a ser catalíticos;
- Estudar os subprodutos da reação de degradação da cafeína;
- Alargar os ensaios de fotocatalise com TNT/C-dots a outros poluentes.

ANEXO

Fichas JCPDS

ICDD-JCPDS 072-0148: Na₂Ti₃O₇

Radiation: CuK α ₁, 1.54050 Å



ICDD-JCPDS 072-0148: Na₂Ti₃O₇ (cont.)

PDF Number: 01-072-0148 View Quality: High ICSD Number: 15463

Na₂Ti₃O₇

Sodium Titanium Oxide
Also called: sodium phyllo-heptaooxotitanate

General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

Cell Parameters | Crystal Data

Latt.: Monoclinic Molecular weight: 301.68
S.G.: P2₁/m (11) Volume [CD]: 291.79
a: 8.571 alpha: Dx: 3.434
b: 3.804 beta: 101.57 Dm: 3.400
c: 9.135 gamma:
a/b: 2.25315 Z: 2
c/b: 2.40142 I/locr: 2.05

2θ	h	k	l	Comments	
57.411	31	4	1	2	Line with multiple indexes.
57.627	16	3	0	4	
57.810	5	5	0	1	
58.355	1	-3	2	1	
58.666	4	3	2	0	
58.666	4	2	2	2	Line with multiple indexes.
58.905	27	-5	1	1	
58.904	12	-2	2	3	
58.917	15	1	2	3	
58.915	19	-5	1	2	
60.052	39	-3	2	2	
60.052	39	2	0	5	Line with multiple indexes.
60.185	20	5	1	0	
60.587	3	-3	1	5	
60.879	26	-4	0	5	
60.879	26	3	2	1	Line with multiple indexes.
61.623	13	-2	0	6	
62.041	4	-5	0	4	
62.187	7	0	0	6	
62.686	6	-5	1	3	
62.832	24	5	0	2	
63.037	31	3	1	4	
63.210	17	5	1	1	
63.632	3	-1	2	4	
63.632	3	-3	2	3	Line with multiple indexes.
63.940	2	4	1	3	
64.222	2	0	2	4	
64.588	37	-3	0	6	
65.338	6	2	1	5	
65.338	6	-6	0	1	Line with multiple indexes.
65.744	4	1	0	6	
65.744	4	-6	0	2	Line with multiple indexes.
66.062	30	-1	1	6	
66.062	30	-4	1	5	Line with multiple indexes.
66.256	23	4	2	0	
66.792	84	6	0	0	
66.792	84	-4	2	2	Line with multiple indexes.
66.876	94	1	2	4	
66.876	94	4	0	4	Line with multiple indexes.
67.243	10	-5	1	4	
67.363	10	0	1	6	
68.001	29	-6	0	3	
68.001	29	5	1	2	Line with multiple indexes.

199 line(s).

PDF Number: 01-072-0148 View Quality: High ICSD Number: 15463

Na₂Ti₃O₇

Sodium Titanium Oxide
Also called: sodium phyllo-heptaooxotitanate

General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

Cell Parameters | Crystal Data

Latt.: Monoclinic Molecular weight: 301.68
S.G.: P2₁/m (11) Volume [CD]: 291.79
a: 8.571 alpha: Dx: 3.434
b: 3.804 beta: 101.57 Dm: 3.400
c: 9.135 gamma:
a/b: 2.25315 Z: 2
c/b: 2.40142 I/locr: 2.05

2θ	h	k	l	Comments	
68.001	29	5	1	2	Line with multiple indexes.
68.460	1	-5	0	5	
68.746	13	4	2	1	
68.936	9	-3	2	4	
68.961	3	5	0	3	
69.689	4	-3	1	6	
70.047	1	6	0	1	
70.412	6	-6	1	1	
70.747	5	-6	1	2	
70.747	5	1	1	6	Line with multiple indexes.
71.525	4	-1	2	5	
71.525	4	2	2	4	Line with multiple indexes.
71.999	3	-6	0	4	
72.479	4	-1	0	7	
72.479	4	3	1	5	Line with multiple indexes.
72.690	4	-2	2	5	
72.980	7	-6	1	3	
72.980	7	4	2	2	Line with multiple indexes.
73.432	6	-5	1	5	
74.100	3	0	0	7	
74.453	3	-5	2	1	
74.453	3	-4	2	4	Line with multiple indexes.
74.975	1	6	0	2	
74.975	1	6	1	1	Line with multiple indexes.
75.196	1	-3	0	7	
75.196	1	-5	2	2	Line with multiple indexes.
75.343	3	1	2	5	
75.813	11	1	3	0	
75.813	11	-3	2	5	Line with multiple indexes.
76.040	7	2	1	6	
76.314	1	-1	3	1	
76.493	3	4	0	5	
76.878	2	-6	1	4	
77.060	3	1	3	1	
77.323	2	-1	1	7	
77.715	7	-2	1	7	
77.715	7	1	0	7	Line with multiple indexes.
78.031	5	3	2	4	
78.162	4	-7	0	2	
78.162	4	-7	0	1	Line with multiple indexes.
78.309	4	0	3	2	
78.400	3	3	0	6	
78.952	3	-1	3	2	

199 line(s).

ICDD-JCPDS 072-0148: Na₂Ti₃O₇ (cont.)

PDF Number: 01-072-0148 View Quality: High ICSD Number: 15463

Na₂Ti₃O₇ : 15406

Sodium Titanium Oxide
Also called: sodium phyllo-heptaooxititanate

General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

Cell Parameters		Crystal Data	
Latt.: Monoclinic		Molecular weight: 301.68	
S.G.: P2 ₁ /m (11)		Volume [C ³]: 291.79	
a: 8.571 alpha:	101.57	Dx:	3.434
b: 3.804 beta:		Dm:	3.400
c: 9.135 gamma:	2	I/locr:	2.05
a/b: 2.25315	Z:		
c/b: 2.40142			

2θ	h	k	l	Comments
76.314	1	-1	3	1
76.493	3	4	0	5
76.878	2	-6	1	4
77.060	3	1	3	1
77.323	2	-1	1	7
77.715	7	-2	1	7
77.715	7	1	0	7 Line with multiple indexes.
78.031	5	3	2	4
78.182	4	-7	0	2
78.182	4	-7	0	1 Line with multiple indexes.
78.305	4	0	3	2
78.400	3	3	0	6
78.952	3	-1	3	2
78.780	4	-2	3	0
78.905	4	0	1	7
78.905	4	-2	3	1 Line with multiple indexes.
79.818	9	6	1	2
80.030	7	1	3	2
80.030	7	-3	1	7 Line with multiple indexes.
80.381	5	2	3	1
80.755	3	-2	3	2
80.855	5	-4	2	5
80.855	5	-1	2	6 Line with multiple indexes.
81.151	3	-5	1	6
81.282	3	4	1	5
81.533	10	6	0	3
81.533	10	-2	2	6 Line with multiple indexes.
81.905	3	-5	2	4
82.037	4	0	2	6
82.332	3	5	1	4
82.434	6	-1	3	3
82.434	6	-6	1	5 Line with multiple indexes.
82.614	17	0	3	3
82.614	17	5	2	2 Line with multiple indexes.
83.226	5	3	1	6
83.226	5	2	0	7 Line with multiple indexes.
83.364	7	-3	3	1
83.364	7	-7	0	4 Line with multiple indexes.
83.661	3	3	3	0
84.198	24	-4	1	7
84.198	24	-3	2	6 Line with multiple indexes.
84.881	5	-6	0	6
84.881	5	-6	2	1 Line with multiple indexes.

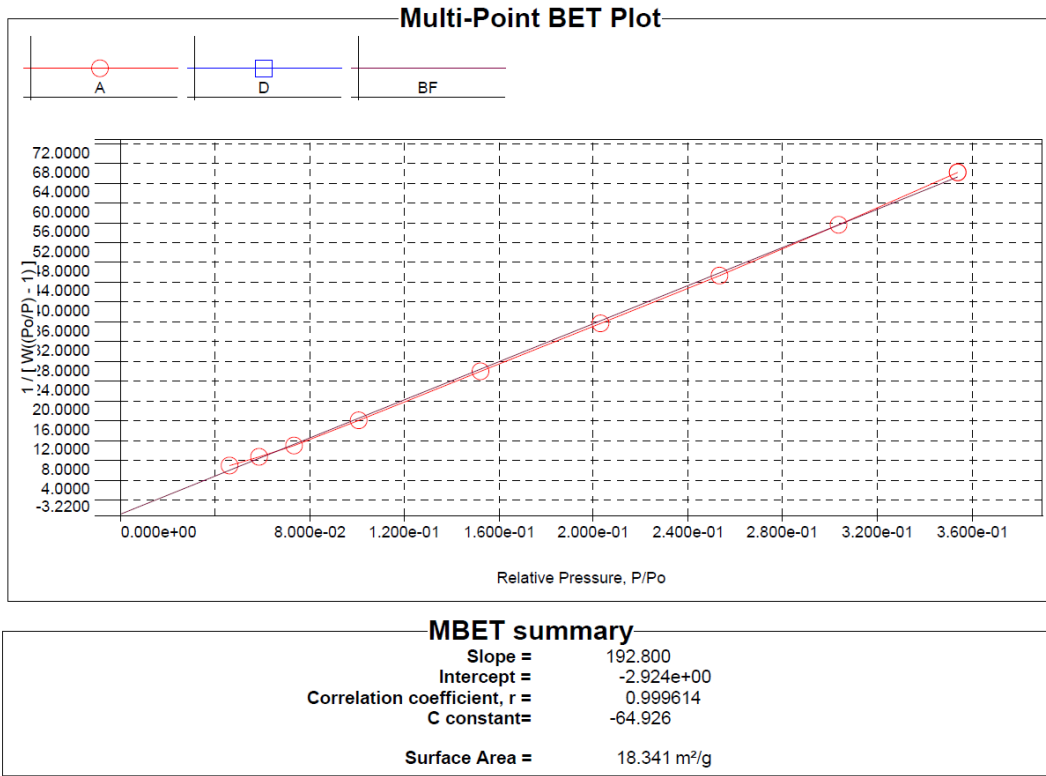
199 line(s)

ICDD-JCPDS 41-0192: H₂Ti₃O₇**Radiation:** CuK α_1 , 1.54050 Å**Primary reference:** V. Nalbandyan and I. Trubnikov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **32** (1987) 639.

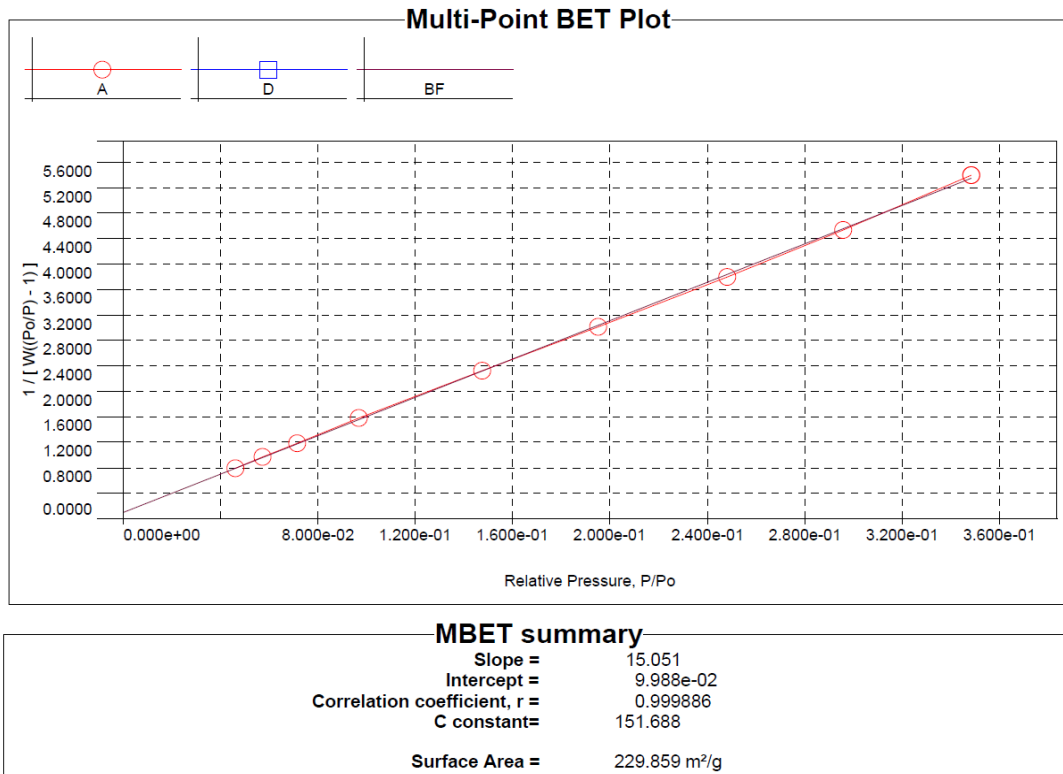
<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
9.919	6	0	0	1
11.306	100	2	0	0
13.487	3	2	0	-1
16.494	40	2	0	1
19.801	6	0	0	2
24.503	28	1	1	0
26.579	3	4	0	1
27.048	2	4	0	-2
29.356	10	3	1	0
29.777	32	0	0	3
32.137	7	3	1	1
33.758	3	6	0	-1
34.116	5	2	0	3
36.161	16	6	0	-2
37.637	2	3	1	2
38.000	4	1	1	-3
40.097	4	0	0	4
41.089	3	6	0	-3
44.029	20	2	0	4
46.662	6	7	1	-1
48.679	11	0	2	0
49.498	2	8	0	1

**Determinação da Área Superficial
Específica das amostras através do
método de B.E.T.
(Isotérmicas de adsorção)**

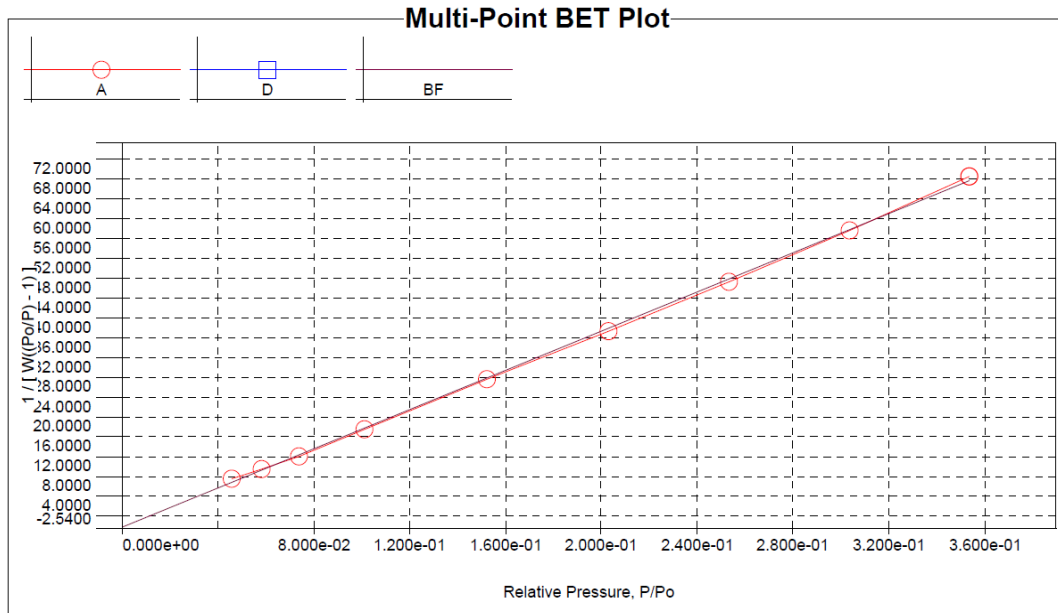
Amostra: TNT(200°C/12h)



Amostra: TNT(160°C/24h)



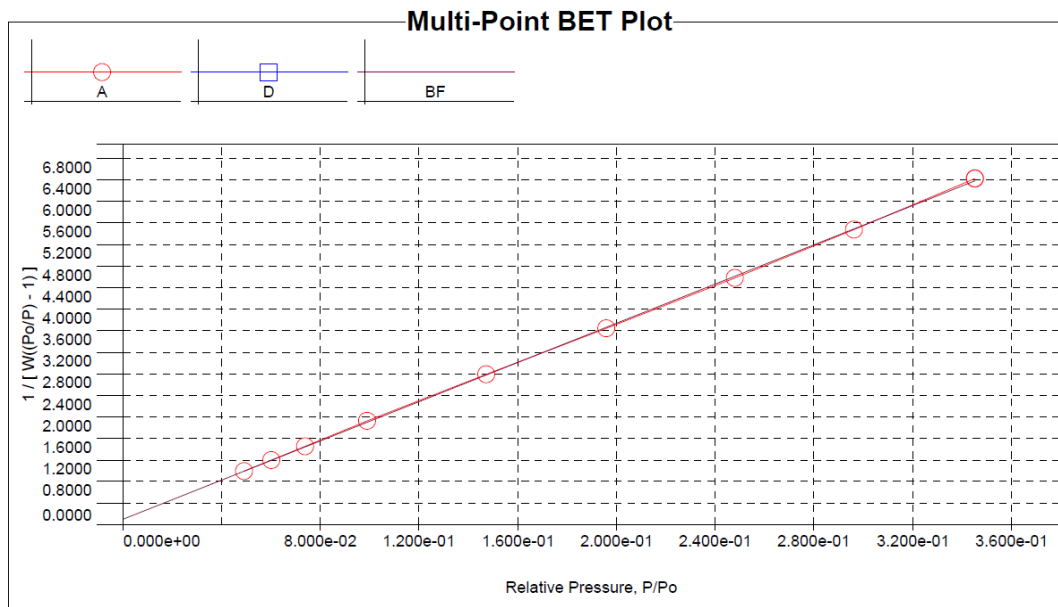
Amostra: TNT/ED



MBET summary

Slope =	197.900
Intercept =	-2.309e+00
Correlation coefficient, r =	0.999738
C constant =	-84.722
Surface Area =	17.805 m ² /g

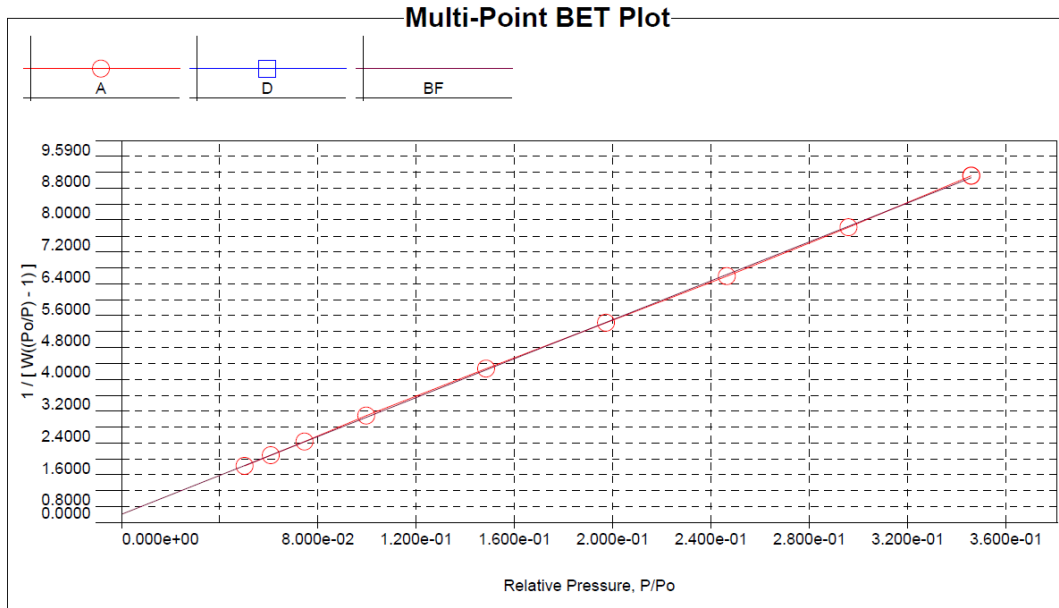
Amostra: TNT/ACC



MBET summary

Slope =	18.187
Intercept =	1.020e-01
Correlation coefficient, r =	0.999928
C constant =	179.315
Surface Area =	190.418 m ² /g

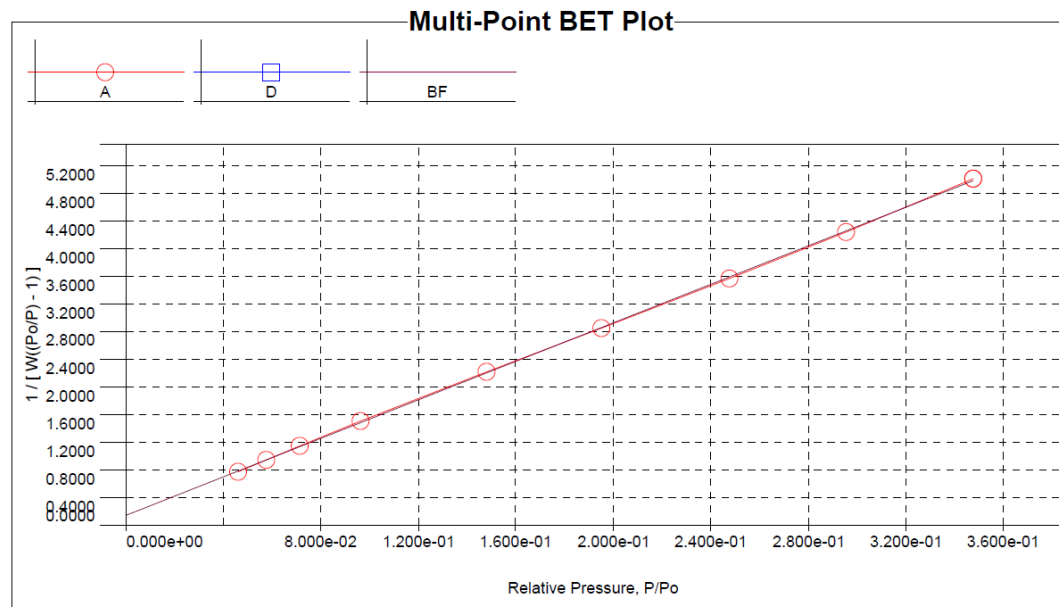
Amostra: TNT/C-dots(1.9%)



MBET summary

Slope =	24.457
Intercept =	2.120e-01
Correlation coefficient, r =	0.999923
C constant =	116.361
Surface Area =	141.168 m ² /g

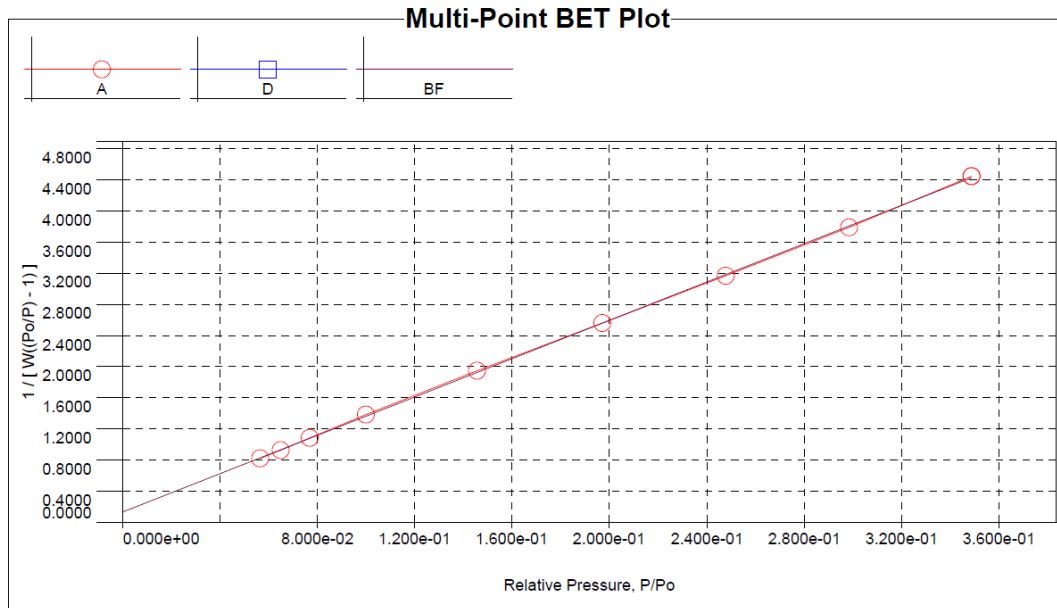
Amostra: TNT/C-dots(2.6%)



MBET summary

Slope =	13.909
Intercept =	1.463e-01
Correlation coefficient, r =	0.999929
C constant =	96.057
Surface Area =	247.767 m ² /g

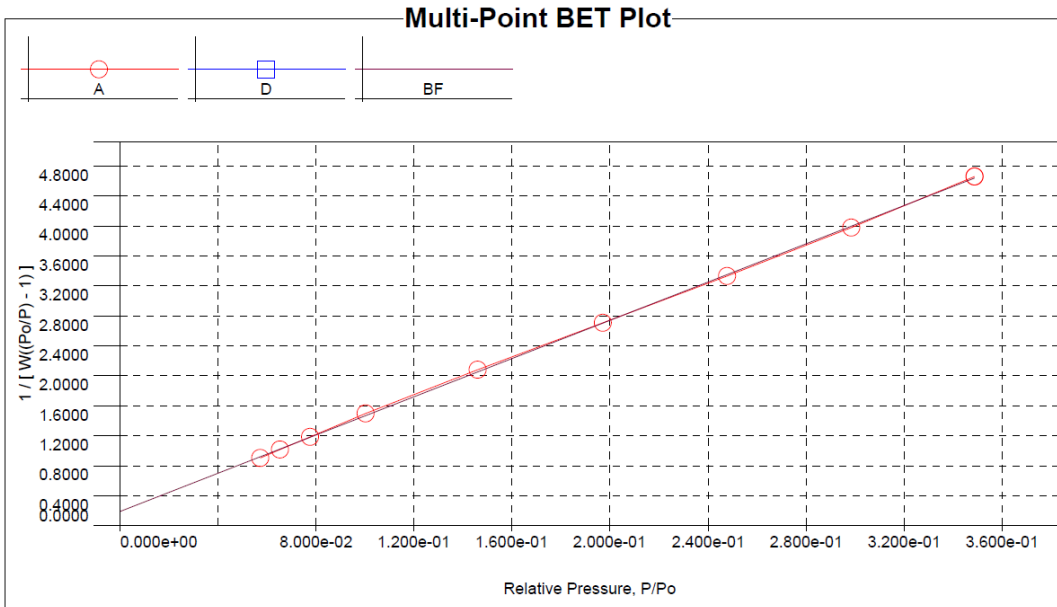
Amostra: TNT/C-dots(3.8%)



MBET summary

Slope =	12.310
Intercept =	1.358e-01
Correlation coefficient, r =	0.999930
C constant =	91.655
Surface Area =	279.818 m ² /g

Amostra: TNT/C-dots(12.4%)



MBET summary

Slope =	12.763
Intercept =	1.895e-01
Correlation coefficient, r =	0.999901
C constant =	68.339
Surface Area =	268.876 m ² /g