

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TiO_2 DOPADOS
COM NITROGÊNIO

Dissertação de Mestrado

Mônica Bagnara

Porto Alegre, RS

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TiO_2 DOPADOS
COM NITROGÊNIO

Mônica Bagnara

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, RS

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO_2 dopados com nitrogênio*, elaborada por Mônica Bagnara como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Celso Camilo Moro e Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin, pelos ensinamentos e dedicação no decorrer do curso de mestrado.

Aos colegas do LARET e ProCat pela amizade e experiências trocadas, às alunas de iniciação científica Natasha e Sabrina que ajudaram na realização de algumas tarefas.

À minha família, pelo amor incondicional e apoio nos momentos difíceis.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro durante a realização deste trabalho.

Agradeço a todos que fizeram parte nesta etapa da minha vida.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo do desempenho de catalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio, TiO_2 , dopados com nitrogênio, visando melhorar sua atividade fotocatalítica sob radiação visível.

Os nanotubos de TiO_2 foram preparados pelo método hidrotérmico, onde partículas de TiO_2 reagem com NaOH a temperatura e pressão elevadas. Em seguida o material é tratado, através de uma lavagem ácida e calcinação, de modo a apresentar as características desejáveis para a aplicação como fotocatalisador.

Foram determinadas as melhores condições de obtenção dos nanotubos avaliando-se sua atividade fotocatalítica, variando-se o pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação. Determinadas essas condições, buscou-se em três compostos nitrogenados o melhor desempenho para dopagem de nanotubos. Foram eles: amônia, uréia e tiouréia.

A reação de degradação do corante rodamina B foi utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores. Os experimentos foram realizados em um reator batelada agitado, com o catalisador em suspensão e na presença de aeração, sob radiação UV e visível. Avaliaram-se inicialmente as condições de reação, como concentração de catalisador e de corante, com o catalisador comercial e precursor de Ti, P25 Degussa.

Além da determinação da atividade fotocatalítica, foram feitas as seguintes análises para caracterização dos materiais: difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e determinação da área específica e volume de poros.

A partir dos ensaios fotocatalíticos observou-se que os tratamentos a que foram submetidos os materiais tiveram grande influência na sua atividade catalítica. Sob radiação UV nenhum catalisador foi mais ativo que o P 25. Sob radiação visível, as amostras dopadas com tiouréia (NTT-4-500/Tiouréia¹) e amônia (NTT-7-600/ NH_3 ¹) apresentaram os melhores resultados, com um aumento na fotodegradação de 16 e 30 % em relação às amostras não dopadas, respectivamente.

Palavras-chave: nanotubos de titânia, dopagem com nitrogênio, fotocatalise.

Abstract

This work presents the study of the catalytic performance of nanostructured titanium oxide, TiO₂, doped with nitrogen in order to improve its photocatalytic activity under visible light.

TiO₂ nanotubes were prepared by hydrothermal method, where TiO₂ particles react with NaOH at high temperature and pressure. Then the material was handled through an acid wash and calcination, in order to produce desirable characteristics for the photocatalyst applications.

The best conditions for titania nanotubes preparation were determined by varying the pH of the wash water and calcination temperature. Established these conditions, the research focused on obtaining among three nitrogen doping the one that provided best performance of nanotubes. They were: ammonium hydroxide, urea and thiourea.

The degradation reaction of rhodamine B dye was used to evaluate the photocatalytic activity of catalyst. The experiments were performed in a stirred batch reactor, with the catalyst in suspension and in the presence of aeration, in the presence of UV and visible radiations. Initially the reaction conditions, such as catalyst and dye concentrations, were determined with the commercial catalyst and Ti precursor, P25 Degussa.

In addition to determining the photocatalytic activity, the material characterization was made by X-ray diffraction (XRD), diffusive reflectance spectroscopy (DRS), transmission electron microscopy (TEM) and determination of specific area and pore volume by N₂ absorption isotherms.

The photocatalytic tests showed that the acid washed and calcination had a strong influence on its photocatalytic activity. No synthesized catalyst presented a larger photodegradation activity under UV light than P25. Under visible light, the samples doped with thiourea (NTT-4-500/Tiouréa¹), and ammonia (NTT-7-600/NH₃¹) showed the best results with an increase in the photodegradation activity of 16 and 30% compared to the undoped samples, respectively.

Keywords: titania nanotubes, nitrogen-doped, photocatalysis.

Sumário

Lista de figuras.....	viii
Lista de tabelas.....	x
Lista de Símbolos.....	xi
Introdução	1
Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Processos Oxidativos Avançados.....	4
2.2 Fotocatálise heterogênea	6
2.2.1 Princípios da fotocatalise	6
2.2.2 Parâmetros de uma reação fotocatalítica.....	7
2.2.3 Mecanismo de uma reação fotocatalítica.....	9
2.2.4 Uso de radiação UV	12
2.3 TiO ₂	12
2.4 Nanotubos de TiO ₂	13
2.4.1 Síntese	14
2.4.2 Variáveis de síntese, pré e pós-tratamento.....	16
2.4.3 Cristalografia.....	20
2.4.4 Morfologia	23
2.4.5 Formação dos nanotubos.....	23
2.4.6 Ação fotocatalítica	25
2.4.7 Propriedades físico-químicas	26
2.4.8 Propriedades químicas	28
2.5 Dopagem.....	30
2.5.1 Dopagem com nitrogênio.....	30
2.5.2 Atividade fotocatalítica de nanotubos dopados	32
2.6 Degradação fotocatalítica de rodamina B	33
2.7 Conclusões	34

Materiais e métodos.....	35
3.1 Preparação dos catalisadores	35
3.1.1 Materiais e reagentes	35
3.1.2 Síntese de nanotubos de dióxido de titânio	35
3.1.3 Dopagem.....	36
3.2 Caracterização dos catalisadores	37
3.3 Determinação da atividade fotocatalítica	38
3.3.1 Materiais e reagentes	38
3.3.2 Procedimento experimental	40
3.4 Planejamento experimental	41
3.5 Apresentação dos resultados.....	44
Resultados e discussão	45
4.1 Determinação da atividade fotocatalítica sob radiação UV.....	45
4.1.1 Resultados dos testes preliminares: Fotólise	45
4.1.2 Resultados dos testes preliminares: Condições da reação	46
4.1.3 Resultados dos testes preliminares: Condições de síntese.....	47
4.1.4 Amostras dopadas submetidas à radiação UV.....	49
4.2 Determinação da atividade fotocatalítica sob radiação visível.....	52
4.2.1 Resultados dos testes preliminares: Fotólise	52
4.2.2 Amostras não dopadas	52
4.2.3 Amostras dopadas submetidas à radiação visível.....	53
4.3 Análise da estrutura cristalina.....	56
4.3.1 Efeito do pH da solução de lavagem	56
4.3.2 Efeito da temperatura de calcinação	57
4.3.3 Efeito do dopante.....	58
4.4 Avaliação da morfologia	59
4.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão.....	59
4.4.2 Análise da área superficial específica.....	60
4.5 Determinação da energia de band gap.....	63
4.6 Discussão dos resultados	66
Conclusões e sugestões.....	70
Referências bibliográficas	72
Apêndice A	79
Apêndice B	85

Lista de figuras

2.1 – Influência da massa de catalisador na taxa de reação (Fonte: HERRMANN, 2010).	7
2.2 – Dependência da taxa de reação com o comprimento de onda incidente (Fonte: HERRMANN, 2010).	8
2.3 – Relação entre a taxa da reação e a concentração inicial de reagente (Fonte: HERRMANN, 2010).	8
2.4 – Influência do fluxo radiante na taxa de reação (Fonte: HERRMANN, 2010).	9
2.5 – Partícula de TiO ₂ sendo irradiada com luz UV (Adaptado de HERRMANN, 2010).	10
2.6 – Variação da energia livre durante síntese de NTT. Etapa0-1: TiO ₂ + NaOH → fragmentos. Etapa 1-2: fragmentos → nanotubos.(Adaptado de Chen <i>et al</i> , 2007).	24
2.7 – a) Demonstração das bandas de valência e condução, b) formação da banda intermediária com a dopagem (Fonte: Sano <i>et al</i> , 2008).	31
2.8 – Fórmula molecular da rodamina B.	33
3.1 – Ilustração do aparato utilizado nos ensaios de fotocatalise.	39
4.1 – Degradação de RB por radiação UV na ausência de catalisador	46
4.2 – Avaliação da constante cinética sob radiação UV em função da condição de síntese dos NTT ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	47
4.3 – Fotodegradação de RB sob radiação UV com P25 Degussa e P25/NH ₃ -500 ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	49
4.4 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com uréia ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	50
4.5 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com tiouréia ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	51
4.6 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com hidróxido de amônio ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	51
4.7 – Fotólise de RB pela incidência de radiação visível.	52
4.8 – Degradação de RB sob radiação visível usando amostras não-dopadas ($C_{cat} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{RB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	53

4.9 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com uréia ($C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{\text{RB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	53
4.10 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com tiouréia ($C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{\text{RB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	54
4.11 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com hidróxido de amônio ($C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $C_{\text{RB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$).	55
4.12 – Efeito do pH da solução de lavagem. a) TiO_2 P25, b) NTT-7-600, c) NTT-4-600. Sendo: A = anatase, R = rutilo e T = titanatos de sódio.	57
4.13 – Efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina de NTT. a) NTT-4-600, b) NTT-4-500, c) NTT-4.	58
4.14 - Efeito do dopante na estrutura cristalina dos NTT. a) NTT-4-500/ NH_3^{II} , b) NTT-7-600/Uréia ^I , c) NTT-4-500/Tiouréia ^{II} .	59
4.15 – Imagem de MET de uma amostra de NTT-7 não calcinada com aumento de 400 k.	60
4.16 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para diferentes amostras.	61
4.17 – Distribuição do tamanho de poros para diferentes amostras.	62
4.18 – Exemplo de uma curva de ERD.	63
4.19 – Curvas de absorção UV/Visível para diferentes amostras.	64
4.20 – Efeito da calcinação na curva de absorção dos NTT.	64
4.21 – Efeito da dopagem na curva de absorção dos NTT.	65
4.22 – Melhores resultados obtidos na fotodegradação de RB sob radiação UV ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).	67
4.23 – Melhores resultados de degradação fotocatalítica de RB sob radiação visível $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).	68
B1– Espectro de absorção UV-visível da amostra NTT-4-500/Tiouréia ^{II} .	85

Lista de tabelas

2.1 – Relação dos principais processos oxidativos avançados (Fonte: ANDREOZZI <i>et al</i> , 1999)	5
2.2 – Características dos diferentes métodos de síntese de nanotubos	14
2.3 – Efeito das diferentes condições de síntese e pós-tratamento na área específica	16
2.4 – Estrutura química proposta para os NTTs e seus respectivos parâmetros de rede. (Fonte: OU e LO, 2007)	21
2.5 – Valores de E_g para diferentes catalisadores	27
2.6 – Principais métodos de dopagem de nanotubos	31
3.1 – Planejamento experimental: testes preliminares	41
3.2 – Planejamento experimental: condições de síntese	42
3.3 – Planejamento experimental: condições de dopagem	43
4.1 - Valores da constante cinética da reação para diferentes condições de reação com P25	46
4.2– Picos característicos dos padrões de anatase e rutilo. (Fonte: AMCSD)	57
4.3 – Estrutura porosa dos catalisadores	62
4.4 – Valores de E_g (eV) para amostras não dopadas	65
4.5 –Valores de E_g (eV) para amostras dopadas	66
4.6 – Valores das constantes cinéticas e energia de <i>band gap</i> para as amostras com melhor desempenho fotocatalítico	69
A1 – Dados experimentais fotocatalise UV	79
A2 – Dados experimentais fotocatalise com radiação visível	82
A3 – Constantes cinéticas (min^{-1}) com radiação UV para amostras dopadas	84
A4 - Constantes cinéticas (min^{-1}) com radiação visível para amostras dopadas	84
B1 – Valores de E_g e seus respectivos valores de R^2	86

Lista de Símbolos

$a, b \text{ e } c$	Vetores da célula unitária
e^-	Elétron fotogerado
e^-_{bc}	Elétron deslocado até a banda de condução
e^-_p	Elétron aprisionado
h^+	Lacuna fotogerada
h^+_{bv}	Lacuna na banda de valência
h^+_p	Lacuna aprisionada
h	Constante de Planck ($4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$)
c	Velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1}$)
v	Razão entre c e λ
E_g	Energia de <i>band gap</i> (eV)
r	Taxa da reação
k_s	Velocidade específica da reação
k	Constante cinética (min^{-1})
K	Constante de adsorção
C	Concentração de reagente
C_0	Concentração inicial de reagente
C_{cat}	Concentração do catalisador (gL^{-1})
C_{RB}	Concentração de rodamina B (mgL^{-1})
R	Composto orgânico a ser degradado
V	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
D	Diâmetro de poros (nm)
S_{BET}	Área superficial específica determinada pelo método BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
\square	Vacância (defeito na superfície)

Siglas

ARXFEE	Absorção de raios X de fina estrutura estendida
--------	---

BC	Banda de condução
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barett–Joyner–Halenda
BV	Banda de valência
BV10	<i>Basic Violet</i> 10 (corante)
CE-MEV	Campo de emissão – Microscopia eletrônica de varredura
DE	Difração de elétrons
DEAS	Difração de elétrons de área selecionada
DRX	Difração de raios X
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ERD	Espectroscopia de refletância difusa
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NTT	Nanotubos de titanatos
POA	Processos Oxidativos Avançados
RB	Rodamina B (corante)
TF-IV	Transformada de Fourier – Infravermelho
UV	Ultravioleta
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Letras gregas

λ	Comprimento de onda (nm)
λ_g	Comprimento de onda característico do semicondutor (nm)
Φ	Eficiência de transição de <i>band gap</i>
θ	Ângulo de incidência dos raios X
β	Ângulo de inclinação entre os vetores a e b da célula unitária
I_α	Número de fótons absorvidos por segundo
ΔF	Variação da energia livre

Introdução

Os processos de tratamento de água e efluentes geralmente englobam várias etapas que visam à remoção de poluentes, como filtração, decantação e tratamentos biológicos. Estes processos, entretanto, apenas transferem os poluentes para uma porção menor e mais concentrada, além de não serem capazes de eliminar compostos recalcitrantes. A disposição final desta porção gerada, comumente denominada lodo, ainda se configura como um problema ambiental e um custo extra para o processo de tratamento. Outro fato preocupante é o uso de cloro para desinfecção da água potável, pois, os produtos gerados por cloração podem ser mutagênicos e carcinogênicos. Assim sendo, há necessidade de desenvolverem-se tecnologias para o tratamento de efluentes que apresentem baixo custo e alta eficiência (CHONG *et al*, 2010).

Nas últimas décadas uma classe especial de técnicas de oxidação, denominada Processos Oxidativos Avançados (POA), tem sido estudada. Estes processos baseiam-se na formação de espécies transitórias altamente reativas, como HO^\bullet , H_2O_2 , O_3 e $\text{O}_2^{\bullet-}$, que reagem com diversos compostos orgânicos, devido à sua baixa seletividade. A produção de HO^\bullet pelos POA é muito variada, possibilitando um melhor ajuste às exigências específicas de tratamento, tornando possível a mineralização completa de compostos orgânicos e a destruição de agentes patogênicos (ANDREOZZI *et al*, 1999; CHONG *et al*, 2010).

A fotocatalise heterogênea faz parte do grupo dos POA e consiste na irradiação de luz, geralmente UV, sobre um semicondutor, ocasionando a formação de cargas positivas (h^+) e negativas (e^-), devido ao deslocamento dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do sólido. Essas cargas podem reagir com a água e oxigênio adsorvidos, formando as espécies reativas que irão atuar na degradação das moléculas orgânicas.

Dentre os principais catalisadores utilizados na fotocatalise, o TiO_2 é o que apresenta características mais interessantes, como alta atividade fotocatalítica ($\lambda < 400 \text{ nm}$), estabilidade após diversos ciclos de reação, resistência química e física, além de ser um material de baixo custo e atóxico (CHONG *et al*, 2010; OU e LO, 2007).

Na aplicação como fotocatalisador, a estrutura de TiO_2 deve ter uma área específica suficientemente alta para interação com as moléculas reagentes, e um tamanho de poro ótimo para permitir a difusão das mesmas. Visando melhorar o desempenho fotocatalítico deste catalisador, vários pesquisadores sugerem a síntese de nanotubos de TiO_2 , obtendo-se assim um material com elevada área superficial específica e capacidade de troca iônica, além de características de partículas de TiO_2 como atividade fotocatalítica e elevada E_g (BAVYKIN *et al*, 2006; COSTA e PRADO, 2009; OU e LO, 2007; MOZIA *et al*, 2010).

O espectro de luz UV proveniente da radiação solar corresponde a menos de 10%, enquanto que os comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm do espectro de luz visível correspondem a 45% da energia total da radiação solar (LIU *et al*, 2009). Com o objetivo de possibilitar o uso de radiação solar na ativação do catalisador, reduzindo assim os custos de operação, pesquisas têm sido realizadas para proporcionar o estreitamento da banda de *gap*.

A dopagem com metais foi muito estudada para a diminuição do valor da energia de *band gap* (E_g) da partícula de TiO_2 , criando-se estados intermediários na banda de *gap*. Porém, de acordo com Lin *et al* (2009), o deslocamento da curva de absorção de sistemas dopados com metais pode ter uma origem complexa. Um melhor mecanismo para diminuição de E_g é a dopagem com espécies não-metálicas, tais como C, N e S. Alguns autores trabalham com a co-dopagem de espécies metálicas e não-metálicas, como Pt e N (HUANG *et al*, 2007) e Gd e N (LIU *et al*, 2011).

No que se refere à dopagem com nitrogênio, o procedimento mais citado nas pesquisas envolve uma atmosfera de amônia a elevadas temperaturas (VITIELLO *et al*, 2006; FENG *et al*, 2008; WANG *et al*, 2010;). Outros compostos usados são NH_4Cl (JIANG *et al*, 2008), NH_4OH (SHOKUH FAR *et al*, 2010), implante de íons (GHICOV *et al*, 2006), tiouréia (XIAO e OUYANG, 2011) e uréia (DONG *et al*, 2009).

Neste contexto, sugere-se a dopagem de nanotubos de TiO_2 , com o intuito de reduzir a energia de *band gap* do material, podendo ser utilizados comprimentos de onda na região do visível para ativação do semicondutor, possivelmente baixando os custos de operação de uma célula fotocatalítica.

O presente estudo teve como objetivo a síntese de nanotubos de TiO_2 dopados com nitrogênio, de modo a obter um material ativo sob radiação visível para degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas. Os objetivos específicos foram: (i) determinar a melhor condição de obtenção dos NTT através da síntese hidrotérmica, variando-se o pH da solução de lavagem e a temperatura de calcinação, avaliando-se a atividade fotocatalítica sob radiação UV; (ii) estudar o efeito de diferentes compostos nitrogenados, usados como dopantes, em

diferentes concentrações na atividade fotocatalítica do material sob radiação ultravioleta e visível; (iii) avaliar os efeitos da variação da morfologia e cristalinidade das amostras na atividade fotocatalítica; (iv) relacionar o aumento na atividade fotocatalítica sob radiação visível com a redução da energia de *band gap*, determinada através de curvas de espectroscopia de refletância difusa.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Processos Oxidativos Avançados

As reações químicas foto-ativadas são caracterizadas pela formação de radicais devido à interação de fótons, com uma energia adequada, e espécies químicas presentes em solução na presença ou não de catalisador. Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na produção de espécies transitórias altamente reativas, como HO^\bullet , H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e O_3 , de baixa seletividade, para mineralização de compostos orgânicos refratários (CHONG *et al*, 2010). Entretanto, a maioria dos processos oxidativos avançados necessita de reagentes como H_2O_2 e O_3 , além da incidência de radiação UV, o que torna o processo desinteressante pelo ponto de vista financeiro. A Tabela 2.1 lista os principais processos oxidativos (ANDREOZZI *et al*, 1999).

Os POA têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, como os fenólicos clorados, podendo oxidá-los parcialmente ou convertê-los completamente em CO_2 , água e minerais. De uma maneira geral, os POA apresentam uma seletividade muito baixa, degradando uma grande variedade de moléculas orgânicas distintas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes. Outra grande vantagem destes processos é a alta eficiência de degradação das moléculas, que são destruídas e não apenas deslocadas para outra fase, devido ao elevado potencial de redução do radical hidroxila (ANDREOZZI *et al*, 1999).

Os radicais podem ser facilmente produzidos pela degradação fotoquímica homogênea de compostos oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, através de radiação UV. Outra maneira de obter estes radicais é através de um mecanismo fotocatalítico que ocorre na superfície de um semicondutor, aumentando substancialmente a produção de radicais e, portanto, as taxas de degradação (MAZZARINO, 1999).

Tabela 2.1 – Relação dos principais processos oxidativos avançados (Fonte: ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Reagentes	Mecanismo	Método
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{FeOOH}^{2+}$ $\text{FeOOH}^{2+} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+}$	Fenton-like
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$	Fotofenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ - Oxalato	$2[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + 4\text{CO}_2 + \text{O}_2^\bullet$	UV-VIS /Ferrioxalato/ H_2O_2
$\text{Mn}^{2+}/\text{ác. Oxálico}/\text{ozônio}$	$\text{Mn}^{3+}(\text{Ac.O}^{2-})_n + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + (n-1)(\text{Ac.O}^{2-}) + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet$	
$\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{e}^- + \text{h}^+$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}_{\text{ad}}^- + \text{H}^+$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{HO}_{\text{ad}}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}_{\text{ad}}^\bullet$	Fotocatálise
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ $\text{HO}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^\bullet$ $\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^\bullet$ $\text{O}_2^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^\bullet$ $\text{O}_3^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^\bullet$ $\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{HO}^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	
O_3/UV	$\text{O}_3 \xrightarrow[kO_3]{h\nu} \text{O}_1(\text{D}) + \text{O}_2$ $\text{O}_1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^\bullet$	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^\bullet$	Fotólise

Uma característica que torna interessante a aplicação da fotocatalise heterogênea em relação à homogênea é a possibilidade de manter a reação por tanto tempo quanto o catalisador permanecer ativo, dependendo de cada material. No caso das reações que usam reagentes como peróxido de hidrogênio é necessário adicionar continuamente o reagente no meio reacional, tornando-se desinteressante para aplicações industriais. Outra vantagem do sistema heterogêneo é a possibilidade de recuperação do catalisador, evitando o lançamento deste junto com o efluente.

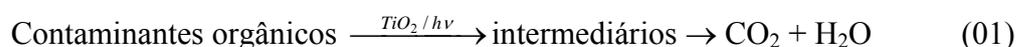
2.2 Fotocatálise heterogênea

As primeiras publicações que citam o processo de fotocatálise são do ano de 1964, em um artigo publicado no *The Journal of Catalysis* por Hauffe. Entretanto, o trabalho que ampliou as pesquisas nesta área é de Fujishima e Honda, em 1972, publicado na revista *Nature*, que trata da fotoeletrolise da água usando radiação UV e ânodos com titânia, gerando hidrogênio e oxigênio (HERRMANN, 2010).

2.2.1 Princípios da fotocatálise

A fotocatálise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado emergente, eficiente tanto na química verde, como na química fina, uma vez que possibilita a redução da geração de subprodutos. Quando um semicondutor é iluminado com um fóton de energia maior ou igual à energia de *band gap*, foto-elétrons e^- e foto-lacunas h^+ (do inglês *hole*) são gerados. Em um meio reacional fluido, os reagentes podem adsorver e reagir tanto com os elétrons quanto com as lacunas. O fotocatalisador tem a capacidade de adsorver simultaneamente os reagentes e fótons de maneira eficiente (HERRMANN, 2010).

Alguns catalisadores usados na fotocatálise são TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP e ZnS , sendo que dentre estes o dióxido de titânio é o mais estudado e o mais ativo sob radiações de $300\text{ nm} < \lambda < 390\text{ nm}$, sendo também o mais estável após diversos ciclos catalíticos. Uma das principais vantagens deste processo é a mineralização completa dos poluentes, como pode ser observado na Equação 01 (CHONG *et al*, 2010).



Tal como na catálise heterogênea, a fotocatálise heterogênea segue cinco passos (HERRMANN, 2010):

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do fotocatalisador.
2. Adsorção dos reagentes na superfície.
3. Reação:
 - 3.1 Absorção de fótons pelo sólido
 - 3.2 Criação de elétrons e lacunas foto-induzidas

- 3.3 Reações de transferência de elétrons (neutralização de cargas, formação de radicais, reações na superfície)
4. Dessorção dos produtos finais.
5. Remoção dos produtos finais da fase fluida.

Logo, para que uma reação fotocatalítica seja eficiente o catalisador deve ter poros com volume apropriado para adsorção das moléculas reagentes e a radiação incidente deve ter uma energia maior que a E_g do catalisador, possibilitando a absorção dos fótons.

2.2.2 Parâmetros de uma reação fotocatalítica

Os principais parâmetros que governam uma reação fotocatalítica são: massa de catalisador, comprimento de onda da radiação incidente, concentração ou pressão inicial do reagente, fluxo radiante, temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido. A dependência da taxa de reação fotoquímica com esses fatores é ilustrada a seguir.

- Massa de catalisador: a velocidade de degradação dos contaminantes aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um valor ótimo, que corresponde à absorção de todos os fótons possíveis. De acordo com Gogate e Pandit (2004), o uso de catalisador em excesso reduz a quantidade de fótons transferida ao meio reacional devido à opacidade criada pelas partículas de catalisador.

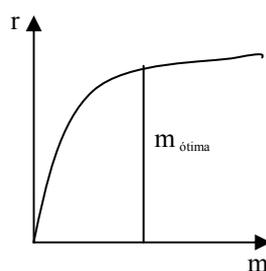


Figura 2.1 – Influência da massa de catalisador na taxa de reação (Fonte: HERRMANN, 2010).

- Comprimento de onda: Está associado à energia de *band gap* que corresponde à energia necessária para promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, sendo variável para cada catalisador. A energia do fóton, usada para ativação da titânia, é determinada pela Equação 02. A cada valor de E_g está associado um valor de λ_g . A Figura 2.2 mostra o comportamento da taxa como uma função da energia de *gap* (HERRMANN, 2010).

$$E_g = h\nu = hc\lambda_g^{-1} \quad (02)$$

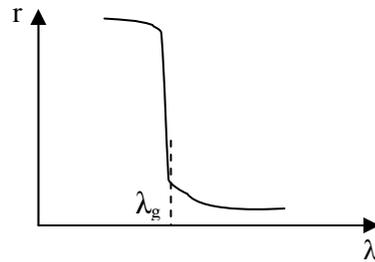


Figura 2.2 – Dependência da taxa de reação com o comprimento de onda incidente (Fonte: HERRMANN, 2010).

- Concentração inicial do reagente: o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que há o aumento na concentração inicial do reagente, até certo ponto a partir do qual a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial, onde ocorre a mudança da cinética da reação de primeira ordem para ordem zero (HERRMANN, 1999). A Figura 2.3 ilustra o mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, cujo modelo é o que mais se ajusta às reações fotocatalíticas. A concentração na superfície depende da afinidade existente entre catalisador e reagente. Altas concentrações de substratos orgânicos podem saturar a superfície do catalisador e reduzir a eficiência fotônica devido à desativação do catalisador (CHONG *et al*, 2010).

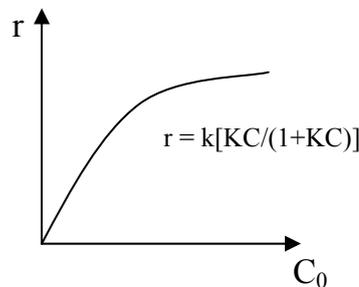


Figura 2.3 – Relação entre a taxa da reação e a concentração inicial de reagente (Fonte: HERRMANN, 2010).

- Fluxo radiante: A taxa de uma reação fotocatalítica é geralmente proporcional à $(I_\alpha\phi)^n$, onde I_α é o número de fótons absorvidos pelo fotocatalisador por segundo, ϕ é a eficiência de transição de *band gap* e n é igual a 1,0 para luz de baixa intensidade e 1/2 para luz de alta intensidade. Um fluxo radiante intenso aumenta igualmente a concentração de elétrons e lacunas, o que aumenta parabolicamente a taxa de recombinação. O aumento da fotorreatividade em estruturas tubulares pode ser parcialmente explicado em termos de um aumento em $I_\alpha\phi$ resultante da absorbância intensiva na região ultravioleta (YANG *et al*, 2006; HERRMANN, 2010).

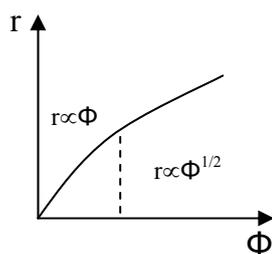


Figura 2.4 – Influência do fluxo radiante na taxa de reação (Fonte: HERRMANN, 2010).

- Temperatura de operação: o sistema fotocatalítico usualmente é operado a temperatura ambiente. A faixa de temperatura ideal para operação de um reator fotocatalítico é de 20 °C a 80 °C, pois a dependência da taxa de degradação nesta faixa é desprezível. Baixas temperaturas favorecem a adsorção, incluindo dos produtos, que se tornam inibidores, e altas temperaturas prejudicam a adsorção dos reagentes e a taxa da reação declina (GOGATE e PANDIT, 2004).

- pH: o pH afeta as interações eletrostáticas entre a superfície do catalisador e o reagente, pois, a molécula (carregada eletricamente ou não) vai adsorver com maior ou menor facilidade na superfície do sólido que apresenta uma carga elétrica dependente do pH (GOGATE e PANDIT, 2004).

- Oxigênio dissolvido: além de atuar como receptor de elétrons e evitar a recombinação das espécies foto-geradas, o oxigênio dissolvido permite a formação de radicais superóxidos $O_2^{\bullet-}$, o qual pode ser protonado formando o radical hidroperoxil HO_2^{\bullet} , e subsequentemente H_2O_2 . O radical HO_2^{\bullet} também pode atuar como um receptor de elétrons e, deste modo, prolongar ainda mais o tempo de recombinação (CHONG *et al*, 2010).

A eficiência de um sistema fotocatalítico pode ser observada pelo rendimento quântico. Este é definido pela razão entre a taxa da reação e a taxa de absorção de radiação, obtendo-se uma relação entre o número de moléculas convertidas por fótons incidentes. Depende principalmente da natureza do catalisador, das condições experimentais e da natureza da reação.

2.2.3 Mecanismo de uma reação fotocatalítica

O semicondutor TiO_2 tem sido muito usado como fotocatalisador por induzir uma série de reações oxidativas e redutoras em sua superfície. O mecanismo da fotocatalise é ilustrado na Figura 2.5, onde se observa a formação da lacuna h^+ , que é um forte agente

oxidante (+1,0 a +3,5 V em relação ao EPH) e do elétron e^- que é um bom agente redutor (+0,5 a -1,5 V em relação ao EPH) (CHONG *et al*, 2010).

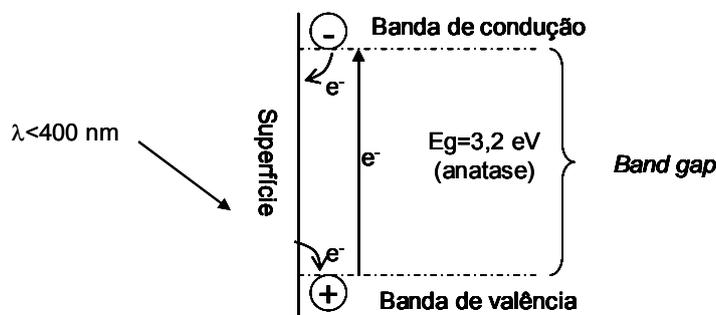
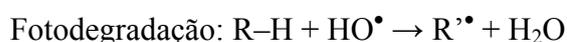
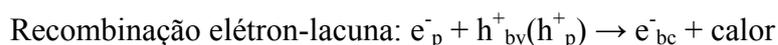


Figura 2.5 – Partícula de TiO_2 sendo irradiada com luz UV (Adaptado de HERRMANN, 2010)

A ativação do TiO_2 ocorre quando a superfície do catalisador é iluminada com uma energia maior ou igual à sua energia de *band gap* (3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo) e o único elétron presente em sua órbita externa será fotoexcitado para a banda de condução vazia em femtosegundos deixando uma lacuna na banda de valência. Em seguida, uma série de reações ocorre na superfície do catalisador (CHONG *et al*, 2010):



Na ausência de um receptor de elétrons, como oxigênio dissolvido, o elétron fotoexcitado recombina com a lacuna da banda de valência em nanosegundos, com dissipação de calor. Logo, a presença de aceptores de elétrons é vital para prolongar a recombinação e

assegurar a eficiência da fotocatalise. Deve-se salientar, entretanto, que todas as ocorrências mencionadas acima necessitam de oxigênio dissolvido e água para ocorrer. Sem a presença de água não seria possível formar os radicais HO• (CHONG *et al*, 2010).

Com base na formação das cargas negativas e positivas, a degradação dos contaminantes orgânicos pode ocorrer por duas rotas distintas, denominadas fotocatalise indireta e direta.

2.2.3.1 Fotocatálise indireta

Este mecanismo é responsável por grande parte da degradação do contaminante e baseia-se na formação de agentes oxidantes fortes intermediários. Estes são provenientes das reações que ocorrem com a água na banda de valência do semicondutor, produzindo o radical hidroxila (HO•) e o cátion (H⁺), enquanto que o oxigênio se combina com o elétron da banda de condução formando o radical superóxido (O₂•⁻) que irá formar o radical hidroperóxido (HO₂•) (PERA-TITUS *et al*, 2004).

2.2.3.2 Fotocatálise direta

Quando a molécula orgânica a ser degradada é oxidada diretamente na superfície do fotocatalisador, denomina-se fotocatalise direta. Dois mecanismos são propostos para este tipo de reação (PERA-TITUS *et al*, 2004; HERRMANN, 2010):

- Mecanismo de Eley-Rideal: a lacuna é aprisionada por defeitos superficiais da partícula catalítica e não ocorre adsorção da molécula orgânica. Caso o defeito superficial permaneça no seu estado excitado ele irá adsorver a molécula orgânica e degradá-la em moléculas menores.

- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood: neste mecanismo a lacuna é aprisionada por uma molécula orgânica dissolvida na superfície. A molécula pode então ser neutralizada por um elétron da banda de valência ou ser degradado em moléculas mais simples.

O modelo mais aceito é o de Langmuir-Hinshelwood, pois este considera as etapas de adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa da reação superficial responsável pela cinética da reação. Neste caso, a taxa da reação (r) é função da velocidade específica (k_s), da concentração do reagente (C) e da constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador (K), conforme Equação (03).

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_s KC}{1 + KC} \quad (03)$$

Quando a concentração do poluente é baixa, pode-se desprezar o termo da soma no denominador obtendo-se uma equação de pseudoprimeira ordem de acordo com a Equação (04). Quando integrada fica na forma apresentada na Equação (05), onde o produto das constantes da velocidade específica e de adsorção são representadas por uma única constante k .

$$-\frac{dC}{dt} = k_s K C \quad (04)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_s K t = k t \quad (05)$$

2.2.4 Uso de radiação UV

A radiação UV encontra-se na região do espectro eletromagnético entre os raios X e a luz visível. A comissão internacional de iluminação (Commission International de l'Eclairage) classifica essa região em três grupos: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280) e UV-C (280-100 nm), sendo que, a primeira faixa é comumente tratada como ultravioleta próximo e a última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de remover o O_2 atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm quando se opera em baixos comprimentos de onda. Em diversos estudos, a ativação dos catalisadores foi possível através da irradiação de luz UV-A. Três fontes de radiação UV estão disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003; CHONG *et al*, 2010).

2.3 TiO_2

Em 1964 descobriu-se a ação fotocatalítica da titânia, TiO_2 , que quando exposta à luz UV é capaz de romper uma molécula de água em hidrogênio e oxigênio. É um semicondutor que necessita de uma quantidade moderada de energia para elevar a energia do elétron da banda de valência para a banda de condução vazia onde os elétrons podem fluir e criar uma corrente. Isso ocorre com o comprimento de onda de 388 nm, correspondente a um fóton de luz UV (FORBES, 2008).

É um material de natureza não tóxica, insolúvel em água, baixo custo e resistente à corrosão química e física, possível de imobilizar sobre sólidos e de alta atividade fotoquímica (OU e LO, 2007).

A titânia possui três fases cristalinas: anatase (tetragonal, I4/amd), rutilo (tetragonal, P42/mnm) e broquito (ortorrômbica, Pcab), sendo que apenas anatase tem atividade fotocatalítica. Cada uma dessas fases apresenta diferentes valores de energia de *band gap* e atividade química. Estas formas de TiO₂ podem ser encontradas na natureza ou preparadas sinteticamente. No entanto, somente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente. Anatase e broquito são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). Não há uma temperatura definida para a transição de anatase para rutilo devido à ausência de um equilíbrio de fase, apenas uma faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C. Em geral a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (TSAI e TENG, 2004; SALEIRO *et al*, 2010).

O material padrão para reações fotocatalíticas é a titânia em pó Degussa P25 que possui em sua composição 75% de anatase e 25% rutilo, com partículas de tamanho médio 25 nm e 85 nm, respectivamente. Anatase e rutilo existem separadamente no pó de TiO₂, sendo que a sinergia entre as duas fases presentes é o que torna interessante o uso deste material como fotocatalisador. Em condições de operação, os aglomerados separados de anatase e rutilo são decompostos possibilitando o contato entre as duas fases, o que pode ser o principal fator da alta atividade do P25 (OHNO *et al*, 2001).

2.4 Nanotubos de TiO₂

A descoberta de nanotubos de carbono, em 1991, estimulou o desenvolvimento de nanoestruturas de outros compostos. Os nanotubos de titanatos são interessantes por possuírem elevada área superficial específica, e apresentam propriedades e aplicações de nanopartículas de TiO₂ convencional, como larga banda de *gap* e ação fotocatalítica, combinadas com as de titanatos em camadas, como capacidade de trocar íons (BAVYKIN *et al*, 2006).

A grande vantagem do uso de nanotubos de titanatos em relação ao TiO₂ tradicional, segundo Costa e Prado (2009), é a facilidade de recuperação dos mesmos da solução. Os NTT

podem ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após dez ciclos de reação, em contraste com seu precursor TiO_2 que perde sua atividade durante o segundo ciclo catalítico.

2.4.1 Síntese

A síntese dos nanotubos de titanatos pode ser feita de três maneiras principais: molde químico, oxidação anódica eletroquímica e tratamento hidrotérmico. Cada método de fabricação tem vantagens e características funcionais particulares. A Tabela 2.2 resume as principais características dos métodos mais populares. Esses métodos, com exceção do hidrotérmico, não são adequados para uma produção em larga escala de nanotubos cristalizados e bem separados.

Tabela 2.2 – Características dos diferentes métodos de síntese de nanotubos

Método	Vantagens	Desvantagens	Carac. dos NT
Molde químico	- A escala dos NTT pode ser moderadamente controlada pelo molde aplicado.	- Processo de fabricação complicado. - A morfologia dos tubos pode ser destruída durante a fabricação.	Estruturas ordenadas (pó).
Oxidação anódica	- Mais desejável para aplicações práticas. - Alinhamento ordenado.	- Produção em massa limitada. - A rápida cinética de formação é ligada ao uso de HF. - Elevado custo dos equipamentos de fabricação.	Estruturas orientadas (filmes).
Hidrotérmico	- Rota fácil para obter nanotubos. - Possíveis modificações para aumentar os atributos dos NT. - Viável para várias aplicações.	- Longo tempo de reação. - Necessita altas concentrações de NaOH. - Dificuldade em obter tamanhos uniformes.	Alinhamento ao acaso (pó).

Um método diferenciado é proposto por Wei *et al* (2005), onde anatase e Na_2CO_3 foram misturados na razão estequiométrica de 1:3 e calcinados a 1000 °C, obtendo-se assim trititanatos na forma $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Para obtenção dos nanotubos, a amostra de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foi dispersa em água e transferida para uma autoclave a 140-170 °C por 5-18 dias. O produto

obtido foi então lavado com água de secado a 60 °C por 4 horas, caracterizando-se assim o processo químico suave.

O método sol-gel envolve a hidrólise de um componente que serve de base para formação do TiO₂ precursor dos nanotubos. Alguns materiais usados para a formação de nanotubos na presença de agentes moldes são Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti(O-n-C₄H₉) e TiF₄ (BAVYKIN *et al*, 2006). Em seu trabalho, Kasuga *et al* (1998) prepararam pó de TiO₂-SiO₂ pelo método sol-gel e obtiveram nanotubos pelo método hidrotérmico.

Síntese por moldes químicos

Este método utiliza as propriedades morfológicas de um material conhecido e caracterizado (molde) para construir materiais com uma morfologia semelhante através de métodos como deposição ou dissolução. É possível preparar vários materiais com uma morfologia regulada e controlada em nano escala. Entretanto, o método de moldes encontra dificuldades de pré-fabricação e pós-remoção, o que normalmente resulta em impurezas (OU e LO, 2007).

A preparação de NTT pelo método de moldes geralmente envolve hidrólise sol-gel de soluções contendo compostos de titânio na presença de agentes que servem como moldes (alumina porosa, por exemplo), seguida de polimerização do TiO₂ na superfície destes. O próximo passo é a remoção do molde e calcinação da amostra. Em muitos casos, o material do molde precisa ser destruído depois da síntese, aumentando o custo de preparação do catalisador (BAVYKIN *et al*, 2006).

Síntese por oxidação anódica eletroquímica

Neste procedimento, os nanotubos são formados na superfície do ânodo de lâminas de titânio. Vários tipos de soluções orgânicas e inorgânicas contendo íons F⁻ podem ser utilizadas como eletrólitos. Gong *et al* (2001), sintetizaram nanotubos de TiO₂ a partir de lâminas de titânio que foram submetidas diretamente ao processo de anodização em um eletrólito de H₂O-HF a temperatura ambiente. A orientação dos nanotubos seguiu a mesma direção perpendicular à superfície do eletrodo, formando um filme contínuo. A espessura desses filmes, ou comprimento dos nanotubos, foi de 200 nm e o diâmetro interno médio era superior a 50 nm. Uma das extremidades era sempre aberta enquanto a outra, em contato com o eletrodo, era fechada.

Tratamento hidrotérmico

Kasuga *et al*, em 1998, relataram pela primeira vez um método simples para a preparação de nanotubos de titanatos tratando uma amostra amorfa de TiO_2 com uma solução concentrada de hidróxido de sódio, NaOH 10 mol.L^{-1} , em um reator batelada revestido com politetrafluoretileno a elevadas temperaturas. Alguns gramas de pó de TiO_2 podem ser convertidos em NTT com uma eficiência próxima de 100%, a uma temperatura de 110°C a 150°C , seguida por lavagem com água e uma solução diluída de HCl , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Todas as fases polimorficas de TiO_2 (anatase, rutilo, broquita ou formas amorfas) podem ser transformadas em nanotubos ou nanofibras de TiO_2 quando submetidas ao tratamento hidrotérmico (BAVYKIN *et al*, 2006).

Por se tratar de um método relativamente simples, de baixo custo e eficiente para obtenção de nanotubos, o tratamento hidrotérmico tem maior destaque e as variáveis de síntese pré e pós-tratamento serão abordadas posteriormente.

2.4.2 Variáveis de síntese, pré e pós-tratamento

Em sua revisão sobre síntese de NTT pelo método hidrotérmico, Ou e Lo (2007) salientam que a temperatura aplicada, o tempo de tratamento, o tipo de solução alcalina e o material precursor de Ti são fatores determinantes na morfologia do material sintetizado. Os autores também citam a importância dos tratamentos aplicados após a síntese, de modo a aumentar a atividade dos NTT. A Tabela 2.3 apresenta alguns valores de área superficial específica obtidos por pesquisadores sob diversas condições de síntese e pós-tratamento.

Tabela 2.3 – Efeito das diferentes condições de síntese e pós-tratamento na área específica

Fonte de Ti	Condição de síntese	Solução de lavagem	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Referência
P-25	$\text{NaOH} - 10 \text{ mol.L}^{-1}$ $110-150^\circ\text{C}$	$\text{HCl} - 0,1-1 \text{ mol.L}^{-1}$	94 – 399	Tsai e Teng (2004)
TiO_2 pó, anatase	$\text{NaOH} - 10 \text{ mol.L}^{-1}$ $130^\circ\text{C}, 72\text{h}$	Água destilada	195,1	Chen <i>et al</i> (2002)
Anatase	$\text{NaOH} - 2,5; 5; 10$ e 20 mol.L^{-1} $20, 60$ e $110^\circ\text{C}, 20\text{h}$	$\text{HCl} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Água destilada	150 – 400	Kasuga <i>et al</i> (1998)
Rutilo	$\text{NaOH} - 10 \text{ mol.L}^{-1}$ $110^\circ\text{C}, 20\text{h}$	$\text{HCl} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Água destilada	12 – 246	Kasuga <i>et al</i> (1999)

P-25	NaOH – 10 mol.L ⁻¹ 150°C, 48h	HCl – 0,1 mol.L ⁻¹	0,9 – 355,7	Yu <i>et al</i> (2006)
TiO ₂	NaOH – 10 mol.L ⁻¹ 130°C, 48h	HNO ₃ – 0,1 mol.L ⁻¹ Água destilada	232,8	Liu <i>et al</i> (2010)
P-25	NaOH – 10 mol.L ⁻¹ 130,140°C, 24, 48h	HCl – 0,1 mol.L ⁻¹ Água destilada	386 - 478	Mozia <i>et al</i> (2010)

Sonicação

Sonicação consiste em aplicar ondas ultrassônicas para facilitar o desprendimento das partículas aumentando a eficiência na conversão de nanotubos.

Viriya-Empikul *et al* (2009) verificaram o efeito da sonicação à diferentes temperaturas de reação. Constataram que a baixas temperaturas (90 °C), o pré-tratamento de sonicação não influenciou os valores de área específica (BET), sendo possível encontrar nas amostras nanotubos, nanolâminas e cristais remanescentes. Porém, a 120 °C obteve-se uma alta pureza de nanotubos, com maior comprimento e área superficial. A sonicação desestrutura os aglomerados de TiO₂, facilitando o acesso dos íons Na⁺ e HO⁻ à superfície das partículas. Deste modo, ocorre a formação de camadas maiores que quando enroladas, formam nanotubos com comprimento maior do que quando não pré-tratados por sonicação.

Ma *et al* (2006) fabricaram NTT aplicando-se sonicação a 70 °C; 100, 280 e 380 W; e tempos de 15, 30 e 60 minutos. Após sonicadas, as amostras foram transferidas para uma autoclave por 4 horas a 110 °C, tratadas com HCl 0,1 mol.L⁻¹ e água deionizada até pH inferior a 7. Para o tratamento a 100 e 280 W de potência observa-se a formação de lâminas e fibras, enquanto que para 380 W há nanotubos com comprimento de 100-600 nm e diâmetro de 9-14 nm. Sem o tratamento hidrotérmico observa-se que em 15 minutos de sonicação, a morfologia da amostra ainda era esférica, como o precursor TiO₂. Em 30 minutos observa-se o inchaço das partículas e a 60 minutos observa-se nanobastões. Em 60 minutos, após tratamento hidrotérmico, observa-se um grande aumento do comprimento dos nanotubos.

Microondas

Uma variação do tratamento hidrotérmico convencional é o uso de microondas para elevação da temperatura. As principais vantagens são o menor tempo de reação e menos uso

de energia, além do aumento da intensidade da estrutura das paredes dos nanotubos. Peng *et al* (2010) aplicaram uma potência de 450 W, a 130 °C por 3 horas para sintetizar nanotubos.

Temperatura de reação

Tsai e Teng (2004) avaliaram o efeito da temperatura da reação na área superficial dos nanotubos. Reagiram 2 g de P25 com 70 mL de NaOH numa faixa de temperatura de 110 °C a 150 °C por 24 horas. Os resultados do método BET indicam que, para temperaturas de síntese inferiores a 130 °C, o aumento área superficial específica acompanha o aumento da temperatura, sendo que a maior área superficial específica é obtida a uma temperatura de reação de 130 °C, correspondendo a 399 m².g⁻¹ e um volume de poro de 1,47 cm³.g⁻¹. Esse fato pode ser atribuído ao aumento do rompimento das ligações Ti-O-Ti das partículas para formar Ti-O-Na e Ti-OH. Devido à repulsão eletrostática das cargas do íon sódio, ocorre a descamação das partículas, aumentando assim a área superficial. Temperaturas superiores a 130 °C a área superficial e o volume de poro diminuem com o aumento da temperatura, que pode ser atribuído ao rompimento das lâminas de TiO₂.

A combinação da temperatura e tempo de reação pode resultar numa maior produção e pureza de nanotubos. Em baixas temperaturas (110 °C) e um período de reação curto (12 h) há partículas não reagidas. O aumento da temperatura, acima de 170 °C favorece a formação de nanofibras (MA, *et al*, 2005).

Tempo de reação

Chen *et al* (2007) avaliaram por MET o processo de formação dos nanotubos no tratamento hidrotérmico. Observaram que a partir de treze minutos de reação as camadas de titanatos começam a descamar e enrolar, formando estruturas multicamadas. Para o tempo de reação de 1,5 h observaram-se poucas partículas de TiO₂ sendo que em 20 h a conversão em nanotubos foi completa, obtendo-se estruturas com o número de camadas variando de dois a nove.

Li *et al* (2007) investigaram a formação das estruturas em camadas, que constituem os nanotubos, através de análises de MET em diferentes tempos de reação do tratamento hidrotérmico com NaOH 8 mol.L⁻¹ a 130 °C. Após 6 horas de reação observou-se uma estrutura intermediária dendriforme, indicando que os cristais de TiO₂ tornam-se desestruturáveis quando submetidos ao tratamento hidrotérmico. Com o aumento do tempo de

reação, os dendritos se transformam em estruturas em camadas que quando submetidas à lavagem ácida se enrolam formando os NTT.

A área superficial específica também é influenciada pelo tempo de reação, atingindo um valor máximo em 48 horas e decrescendo para tempos superiores. Observa-se também que amostras lavadas com água ao invés de ácido diluído apresentam menores áreas superficiais (NAKAHIRA *et al*, 2004).

Lavagem ácida

A remoção do excesso de íons sódio é muito importante na obtenção do catalisador. De acordo com Ou e Lo (2007) a caracterização dos NTT tratados depende do pH aplicado. Para uma solução de pH 2,2 apenas anatase foi detectado, enquanto que anatase e broquita podem ser detectados a um pH de 8,2.

Resultados obtidos por Tsai e Teng (2004) a diferentes concentrações da solução de lavagem indicam uma área superficial específica máxima de $397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro de $1,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ quando os nanotubos são lavados com uma solução de HCl de $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reduzindo-se a $97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ quando a concentração é de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De acordo com Kasuga *et al* (1998), a remoção rápida das cargas eletrostáticas conduz ao dobramento das lâminas de TiO_2 formando grânulos e não tubos. Isso pode justificar o decréscimo da área superficial com o aumento da concentração de HCl.

Xiao *et al* (2010) caracterizaram nanotubos sem lavagem ácida como trititanatos de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), enquanto que as amostras lavadas com HNO_3 diluído foram caracterizadas como $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A razão Na/Ti encontrada por Ferreira *et al* (2006) para os NTT lavados apenas com água destilada até pH 11-12 foi de 0,67, enquanto que as amostras lavadas com HCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até pH 3-4 apresentaram uma razão 0,2, e as amostras imersas em uma solução de HCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ por 24 horas foram totalmente protonadas, eliminando completamente os íons Na^+ .

Calcinação

Ao mesmo tempo em que o tratamento térmico dos NTT é benéfico para a atividade fotocatalítica, pois aumenta concentração da fase cristalina anatase, ele é prejudicial às características físicas, como área superficial específica e volume de poro (OU e LO, 2007).

Os resultados de Tsai e Teng (2004) indicam que a área superficial decresce rapidamente com a temperatura, indicando sinterização dos nanotubos. As amostras calcinadas a temperaturas superiores a 600 °C apresentaram valores de área superficial inferiores ao do precursor P25, pois a estrutura de nanotubos é destruída quando calcinados a temperaturas superiores a 400 °C. Os autores relatam ainda que a temperatura de transformação de anatase em rutilo varia com a temperatura de síntese. Em seus resultados, a temperatura de transição para amostras de NTT sintetizadas a 150 °C é de 900 °C.

Ma *et al* (2006) avaliaram a estabilidade térmica de nanotubos calcinando-os a 350, 450 e 600 °C. Observaram que a temperaturas elevadas, 600 °C, a estrutura de nanotubos é substituída por nanobastões, indicando que a estrutura tubular dos NTT é mantida apenas a temperaturas inferiores ou iguais a 450 °C.

Yu *et al* (2006)^a calcinaram nanotubos numa faixa de temperatura de 300 a 900 °C por duas horas. Atribuíram os picos presentes no difratograma das amostras calcinadas entre 300 e 600 °C à fase cristalina anatase, sendo que a temperatura de transição de fases de anatase para rutilo encontrada foi de 700 °C e quando a temperatura ultrapassa 800 °C apenas rutilo é encontrado. Observaram que quando P25 é convertido em NTT há um aumento da área superficial de 49,3 para 355,7 m².g⁻¹ e que a mesma decresce significativamente com o aumento da temperatura de calcinação, atingindo 0,64 m².g⁻¹ a 900 °C.

Durante o processo de tratamento térmico de filmes de NTT, Xiao *et al* (2010) observaram que a fase anatase aparece inicialmente a 300 °C e é totalmente convertida a 500 °C. A fase rutilo surge inicialmente a 600 °C e passa a predominar na amostra com o aumento da temperatura. Morfologicamente, as amostras sem a etapa de lavagem ácida não sofrem danos quando calcinadas a temperaturas iguais ou inferiores a 500 °C, mantendo sua estrutura tubular, enquanto que as amostras submetidas à lavagem ácida, quando a temperatura de calcinação passa de 300 °C para 500 °C, demonstram desestruturação dos nanotubos.

2.4.3 Cristalografia

Alguns fatores dificultam o entendimento da estrutura cristalina de nanotubos de titanatos. Dentre eles, o grande número de diferentes arranjos cristalinos, não apenas do TiO₂, mas também as formas protonadas de ácidos polititânicos H_{2m}Ti_nO_{2n+m}. O pequeno tamanho dos cristais que conduz à um pequeno valor de área de coerência, o que resulta no alargamento das reflexões nos padrões de raios X, instabilidade dos nanotubos, que podem

sofrer alterações durante o tratamento térmico ou tratamento ácido (BAVYKIN *et al*, 2006). A Tabela 2.4 apresenta as principais estruturas cristalinas apresentadas por nanotubos de titanatos bem como seus parâmetros de célula unitária.

Tabela 2.4 – Estrutura química proposta para os NTTs e seus respectivos parâmetros de rede.
(Fonte: OU e LO, 2007)

Estrutura Química	Parâmetros de Rede
Anatase, TiO ₂	Tetragonal, a = 3,79; b = 3,79 e c = 2,38
N ₂ Ti ₃ O ₇ , Na ₂ Ti ₃ O ₇ , Na _x H _{2-x} Ti ₃ O ₇	Monoclínico, a = 1,926, b = 0,378, c = 0,300, β = 101,45°
H ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂ , Na ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	Ortorrômbico, a = 1,808, b = 0,379, c = 0,299
H _x Ti _{2-x/4x/4} O ₄ (H ₂ O)	Ortorrômbico; a = 0,378, b = 1,874, c = 0,298
H ₂ Ti ₄ O ₉ (H ₂ O)	Monoclínico; a = 1,877, b = 0,375, c = 1,162, β = 1046°

Onde a, b e c referem-se aos vetores da célula unitária, em nanômetros e β é o ângulo entre a e b

Peng *et al* (2001) sintetizaram nanotubos a partir de uma solução sol-gel de titanato de tetrabutyl tratada com NaOH a 130 °C por 24-72 h, seguida de lavagem com uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. Os resultados das análises indicaram uma estrutura monoclinica de ácido de trititanato (H₂Ti₃O₇) em camadas.

Baseados em dados de DRX e MET, Nakahira *et al* (2004) caracterizaram uma amostra de nanotubo de TiO₂, produzida pelo tratamento hidrotérmico como sendo ácido tetratitânico H₂Ti₄O₉(H₂O), porém, com reflexões de DRX similares às do ácido trititânico. A estrutura cristalina do ácido tetratitânico é similar à do trititânico, com quatro e três bordas octaédricas compartilhadas na célula unitária, respectivamente.

Ma *et al* (2005) analisaram os nanotubos por DRX, Raman e ARXFEE, e obtiveram dados que sugeriam a estrutura do tipo lepidocrocito H_{0,7}Ti_{1,8270□175} O₄(H₂O), onde □ indica uma vacância, presente na mistura de nanotubos de titanatos em camadas. Diferentemente do ácido trititânico, que apresenta as camadas onduladas, o titanato de lepidocrocito consiste de uma matriz contínua e planar construída pelas bordas do octaedro TiO₆.

Com dados de DRX e DEAS, Chen *et al* (2002) obtiveram nanotubos caracterizados como H₂Ti₃O₇, que apresenta um comportamento de ácido de Brønsted fraco e podem ser descritos como Ti₃(OH)₂O₅.

A presença de picos de rutilo no difratograma de uma amostra de nanotubos caracterizada por Ma *et al* (2006) como H₂Ti₄O₉.H₂O é atribuída ao fato de que, a fase

cristalina rutilo, presente no P25, reage vagarosamente com NaOH enquanto que a anatase reage rapidamente por não ser uma fase cristalina estável e possuir uma alta energia superficial, resultando assim na formação de nanotubos quando submetida ao tratamento hidrotérmico com sonicação.

Os titanatos protonados podem ser transformados em uma modificação de TiO_2 , chamada de $\text{TiO}_2\text{-B}$, com uma estrutura monoclinica metaestável quando calcinados. Esta modificação do TiO_2 tem uma densidade menor que da anatase ou rutilo. A estrutura do $\text{TiO}_2\text{-B}$ é caracterizada pela combinação de bordas e cantos compartilhados do octaedro TiO_6 formando uma estrutura com canais na qual pode ocorrer transporte e troca de pequenos cátions. Com base em dados de DRX, MET e estudos de troca de Li^+ , Bruce *et al*, (2005) sugeriram que a estrutura cristalina dos nanotubos de TiO_2 produzidos pelo tratamento hidrotérmico, seguido por lavagem ácida e calcinação, correspondem à estrutura de $\text{TiO}_2\text{-B}$. De fato, a lavagem de nanotubos de titanato de sódio com ácido ou água resulta na formação de nanotubos protonados. Seguido de secagem a altas temperaturas pode ocorrer a desidratação dos sólidos e formação de nanotubos de $\text{TiO}_2\text{-B}$.

Bavykin *et al* (2006) acreditam que uma amostra típica de nanotubos de titanatos produzida pelo método hidrotérmico, da reação de TiO_2 com uma solução de NaOH, seguida de protonação pode ser uma mistura de ácidos polititânicos, sendo que o ácido trititânico $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é o que predomina. Quando os nanotubos protonados são calcinados a temperaturas inferiores a $450\text{ }^\circ\text{C}$ é possível ocorrer a formação da fase $\text{TiO}_2\text{-B}$.

Geng *et al* (2009) analisaram por DRX amostras de NTT dopados com nitrogênio caracterizaram como fase dominante o lepidocrocito, com estrutura ortorrômbica. Com o aumento da temperatura de calcinação a fase lepidocrocito transforma-se em anatase, sendo que até $400\text{ }^\circ\text{C}$ ainda é possível detectar componentes do tipo lepidocrocito.

Todas as estruturas cristalinas mencionadas anteriormente têm propriedades em comum, como: estrutura em camadas bem definidas, com uma distância entre as camadas de aproximadamente 0,7 a 0,8 nm, um átomo de hidrogênio situado nessa cavidade entre camadas que pode ser trocado com íons de metais alcalinos, as camadas do plano (100) consistem de bordas e cantos compartilhados do octaedro TiO_6 formando estruturas em zigzag (BAVYKIN *et al*, 2006).

2.4.4 Morfologia

Nanotubos tem uma morfologia distinta, na forma de longos cilindros com uma cavidade oca estendendo-se no sentido do comprimento. A razão de aspecto (i.e. comprimento dividido pelo diâmetro) é geralmente em torno de dez, podendo chegar a cem. As paredes dos NTT são compostas por várias camadas, variando de duas a dez, normalmente, com uma distância aproximada entre as camadas de 0,72 nm. Estruturalmente os nanotubos podem ser enrolados, resultando em um número diferente de camadas em cada lado quando visualizados por microscopia eletrônica (BAVYKIN *et al*, 2006).

O diâmetro interno dos nanotubos varia de 2 nm a 20 nm e a maioria dos tubos possui as duas extremidades abertas. Cada tubo tende a manter o diâmetro constante ao longo do comprimento (BAVYKIN *et al*, 2004).

Chen *et al* (2002) sugerem que a formação de nanotubos independe da estrutura original e do tamanho de partícula de TiO₂. De acordo com Tsai e Teng (2004) a morfologia dos nanotubos depende fortemente do tamanho de partícula e da fase cristalina do TiO₂ usado como fonte. Por isso, o uso de P-25 padronizado como material de partida facilita o controle das propriedades dos nanotubos. Além disso, a taxa de remoção de cargas e a condição de equilíbrio das cargas eletrostáticas durante a lavagem ácida são fatores importantes que afetam a estrutura de poros dos nanotubos.

2.4.5 Formação dos nanotubos

Ainda há discordâncias sobre a etapa de formação dos nanotubos. Originalmente, Kasuga *et al* (1998) sugeriram que a morfologia tubular era formada durante a lavagem ácida, sendo que muitos pesquisadores ainda sustentam essa idéia. Porém, Tsai *et al* (2006) e Chen *et al* (2002) demonstraram, lavando os nanotubos com etanol ou acetona, que os nanotubos são formados durante o tratamento hidrotérmico.

De acordo com Chen *et al* (2007), a formação de nanotubos no processo hidrotérmico é espontânea. O processo pode ser dividido em duas etapas onde há formação de fragmentos e nanotubos, respectivamente. O processo global é espontâneo, pois os nanotubos são produtos termodinamicamente estáveis, como pode ser observado na figura 2.6.

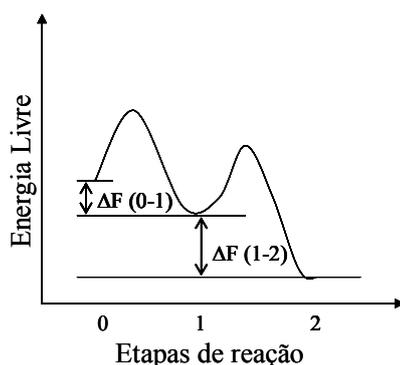


Figura 2.6 – Variação da energia livre durante síntese de NTT. Etapa 0-1: $\text{TiO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ fragmentos. Etapa 1-2: fragmentos \rightarrow nanotubos. (Adaptado de Chen *et al*, 2007)

Um tratamento severo, com altas temperaturas e longo tempo de reação pode induzir a formação de nanotubos durante o tratamento hidrotérmico, sendo que agitação durante a reação pode acelerar o processo de formação. Pode-se obter uma conversão completa em 20 horas de tratamento com NaOH a 110 °C com agitação. Enquanto que, condições brandas como baixas temperaturas e curto tempo de reação podem produzir espécies em estados intermediários que serão convertidas em nanotubos nas etapas de pós-tratamento químico ou térmico (TSAI e TENG, 2006).

Em sua pesquisa Tsai e Teng (2006) analisaram amostras obtidas com diferentes pH da solução de lavagem, tanto no sentido descendente quanto ascendente e concluíram que a estrutura cristalina microscópica é um produto termodinâmico enquanto que a morfologia macroscópica, como área superficial, depende da rota de obtenção.

Chen *et al* (2002) substituíram NaOH por LiOH, KOH, NaCl e NaNO_3 e observaram que não houve formação de nanotubos. É necessário que haja uma alta concentração de íons sódio em condições fortemente básicas para que ocorra a formação de nanotubos.

Ma *et al* (2004) analisaram a formação de nanotubos de três diferentes compostos: $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_2$; MnO_2 e $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. As amostras protonadas $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\square_{0,175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_{0,13}\text{MnO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ foram mantidas em uma solução de hidróxido de tetrabutil-amônia (TBA^+OH^-) por duas semanas obtendo-se uma suspensão coloidal que em seguida foi adicionada a uma solução de NaOH, onde ocorre floculação. Após doze horas, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada. Os autores sugerem que durante a floculação os íons TBA^+ são substituídos por Na^+ . As nanolâminas tornam-se instáveis e se empilham incorporando os íons Na^+ . Essa incorporação é importante para imobilização das lâminas adjacentes, resultando em aglomerados porosos de nanolâminas em camadas. Quando lavadas com água, os íons Na^+ são extraídos reduzindo assim a repulsão eletrostática entre as

lâminas vizinhas, fazendo com que elas se tornem lâminas individuais novamente. Em água pura, as nanolâminas individuais tendem a flocular, dobrando-se e formando os nanotubos, pois, a redução das interações eletrostáticas começam pelas bordas.

Liu *et al* (2010) sintetizaram de nanotubos a partir de titânio em pó tratado com NaOH 10 mol.L⁻¹ e caracterizaram a amostra como sendo H₂Ti₃O₇, sendo que as amostras, quando analisadas por CE-MEV, apresentam montagens esféricas constituídas de nanotubos. Essas estruturas esféricas apresentam maior área superficial específica e capacidade de adsorção de azul de metileno do que os nanotubos obtidos a partir de TiO₂.

A formação dos NTT pelo processo químico suave, descrito por Wei *et al* (2005), deve-se à esfoliação das camadas que, na presença de água, vão inchar e a força de interação estática dos íons Na⁺ que mantém as lâminas unidas vai diminuir. Por não possuírem uma simetria de inversão, após a esfoliação as lâminas tendem a enrolar-se para compensar a tensão intrínseca.

2.4.6 Ação fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO₂ depende do método de preparo e condições de pós-tratamento, pois, as propriedades químicas e físicas podem ser alteradas significativamente. A calcinação, dependendo das condições realizadas, pode acarretar na elevação da atividade fotocatalítica (YU *et al*, 2006)^b.

Quatro fatores principais afetam a ação fotocatalítica de NTT: área superficial específica, volume de poro, quantidade de anatase e íons sódio presentes nos NTTs. Uma grande área superficial possibilita que uma maior quantidade de reagentes seja adsorvida e poros de grande volume resultam em uma difusão rápida de vários reagentes e produtos durante a reação fotocatalítica. Esses fatores somados à presença de anatase, fase mais ativa, contribuem para o aumento da atividade fotocatalítica dos NTTs, porém, a presença de sódio afeta negativamente a fotocatalise (YU *et al*, 2006^a; LEE *et al*, 2009) .

Uma concentração elevada de sódio evita a formação da fase anatase, e uma concentração baixa produz centros de recombinação elétron-lacuna fotogerados. Considerando-se que os íons sódio podem estar presentes na estrutura dos nanotubos, formando o cristal, e íons livres presos na estrutura do poro, a presença de sódio pode afetar negativamente a atividade fotocatalítica, mas tem um efeito positivo na manutenção da estrutura tubular (LEE *et al*, 2009).

A degradação fotocatalítica da acetona com radiação UV foi avaliada por Yu *et al* (2006)^a com catalisadores obtidos a diferentes temperaturas de calcinação. Os NTT que não foram calcinados, ou calcinados a temperaturas inferiores à 400 °C, não apresentaram atividade fotocatalítica devido à ausência da fase cristalina anatase. Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se o aumento da atividade fotocatalítica, porém, a 700 °C a atividade fotocatalítica começa a diminuir, o que, de acordo com os autores, pode ser atribuída à formação de rutilo.

Xiao *et al* (2010) avaliaram a atividade fotocatalítica de filmes de nanotubos de titanato empregando radiação UV. Estes autores observaram que as amostras obtidas sem a etapa de lavagem ácida não apresentaram atividade fotocatalítica para degradação de alaranjado de metila, e que a temperatura de calcinação tem uma grande influência na atividade catalítica nas amostras protonadas, já que a mesma afeta a transformação das fases amorfas em anatase, que possui boa atividade fotocatalítica. Constataram também, que o catalisador que apresentou a melhor atividade fotocatalítica foi o calcinado a 500 °C.

Os NTT sintetizados por Mozia *et al* (2010) não apresentaram ação fotocatalítica sob radiação UV para degradação do Ácido Vermelho 18, enquanto que com o uso de P25 como fotocatalisador a solução foi totalmente descolorida em três horas de reação. Isso indica que os NTT na forma $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ não são ativos sob irradiação de luz UV.

A presença de oxigênio dissolvido é importante para aumentar a eficiência da reação fotocatalítica. Avaliando-se a degradação de rodamina B na presença de H_2O_2 e ultrassom, foi observado um aumento de 76% para 85% na presença de um fluxo de ar de $1 L \cdot min^{-1}$. A presença de oxigênio dissolvido propicia a formação de radicais HO^\bullet , enquanto o nitrogênio do ar pode desencadear uma série de reações levando à formação de outras espécies reativas, como NO_2 e radicais NO_3^\bullet (PANG *et al*, 2010).

2.4.7 Propriedades físico-químicas

Estrutura eletrônica e propriedades ópticas

O amplo valor de *band gap* implica na ativação do fotocatalisador somente sob radiação de luz UV com um comprimento de onda igual ou menor que 388 nm. Os comprimentos de onda entre 400 nm e 700 nm do espectro de luz visível correspondem a 45%

da energia total da radiação solar, enquanto a luz UV corresponde a menos de 10% (LIU *et al*, 2009). Alguns resultados de E_g de NTT estão listados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Valores de E_g para diferentes catalisadores

Fonte de TiO_2	Condição de síntese	E_g (eV)	Referência
P25	NaOH 10 mol.L ⁻¹ 130-140°C 24, 48h	3,28	Mozia <i>et al</i> (2010)
P25	N-Dopados Calcinaados a 350°C	2,55	Peng <i>et al</i> (2010)
Folhas de Ti	Anodização N-Dopados	2,2	Ghicov <i>et al</i> (2006)

De acordo com Mozia *et al* (2010), os dados de *band gap* dos NTT encontrados na literatura são inconsistentes. Alguns pesquisadores encontraram resultados de E_g dos NTTs maior que anatase, enquanto que outros obtiveram resultados contrários a isso. O método de Kubelka-Munk é usado para determinar a energia de *band gap* das amostras, que consiste numa relação entre o coeficiente de espalhamento e reflexão da amostra.

Mozia *et al* (2010) obtiveram como resultado um comprimento de onda característico para os NTTs de 378 nm, que corresponde à E_g de 3,28 eV, e para o P25 399 nm e 3,10 eV respectivamente. Em seus experimentos, a variação da temperatura entre 130 °C e 140 °C, e tempo de reação de 24 h e 48 h não apresentaram variações significativas na energia de *band gap*.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas para estender a absorção dos NTT para a região da luz visível, tais como: modificações no tamanho de partícula, pois, devido à diminuição do tamanho das partículas, a tensão interna sofre um aumento, favorecendo a sobreposição da função de onda do elétron, diminuindo assim a energia de *band gap* (TRISTAO *et al*, 2006; KONGKANAND *et al*, 2008); manipulação da vacância de oxigênio, pois estas são carregadas positivamente, fazendo com que o elétron necessite de uma energia maior para se deslocar da banda de valência para banda de condução (MA *et al*, 2008; BAI *et al*, 2008) e dopagem com metais de transição e íons como F, S, C e N, possibilitando assim a formação de uma valência induzida.

Área superficial específica e porosidade

Materiais nanotubulares apresentam mesoporos adsorventes. Uma comparação entre o diâmetro médio dos poros obtido por dados de adsorção de nitrogênio e por microscopia de transmissão eletrônica mostra que o método de adsorção de nitrogênio superestima o diâmetro médio dos nanotubos, uma vez que o método considera não apenas os poros dentro dos tubos, mas também os poros entre os tubos. Esses poros externos geralmente são maiores que os internos e dependem da maneira como os nanotubos estão aglomerados, podendo ser alterados por forças mecânicas como ultrassom (BAVYKIN *et al*, 2006).

O valor do volume específico de poros em nanotubos é de 0,60-0,85 cm³.g⁻¹, enquanto que a área superficial específica determinada pelo método de BET está na faixa de 150-300 m².g⁻¹. Ambos os valores dependem do diâmetro dos nanotubos.

2.4.8 Propriedades químicas

A estrutura cristalina dos NTT indica que os prótons ocupam as cavidades entre as camadas do octaedro TiO₆. A morfologia aberta dos nanotubos resulta em uma efetiva de troca de íons (BAVYKIN *et al*, 2006).

Embora os NTT tenham comportamento de ácido fraco em suspensão aquosa, eles se tornam fortes ácidos de Broensted quando tratados com ácido sulfúrico e podem catalisar reações de esterificação em soluções orgânicas. A acidez dos NTT sulfatados foi estimada em -12,70 na escala Hammet (LIN *et al*, 2002).

Capacidade de trocar íons

De acordo com Cardoso *et al* (2004), os titanatos em camadas (como K₂Ti₄O₉ e Na₂Ti₃O₇) são constituídos por unidades octaédricas de TiO₆, com bordas compartilhadas, formando uma estrutura em zigue-zague. O equilíbrio de cargas é estabelecido pelos íons do metal alcalino que ocupam o espaço entre as camadas. Óxidos em camadas contendo um metal quadrivalente são geralmente usados na remoção de íons metálicos de soluções aquosas, sendo que estes são efetivos tanto na separação de cátions como ânions. Em seu estudo avaliaram a substituição dos íons Na⁺ pertencentes à estrutura dos NTT por H⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Co²⁺, onde foi possível observar a substituição completa de Na⁺ por H⁺, diferente dos demais cátions, onde uma pequena quantidade de Na⁺ foi detectada.

As propriedades de troca iônica dos NTT podem ser exploradas para remover e imobilizar íons de metais tóxicos como Cr (VI), e compostos radioativos como Cs¹³⁷ e Sr⁹⁰ de meios líquidos (SASAKI *et al*, 1989; ZHENG *et al*, 1998).

Estabilidade

Em muitas aplicações os nanotubos de titanatos são expostos a um meio quimicamente agressivo, o qual pode afetar sua estabilidade. Nanoestruturas de titanatos são fases termodinamicamente metaestáveis, que podem sofrer transformações para um estado mais estável na ausência de fatores estabilizantes. A baixa solubilidade dos titanatos em água é um fator importante na estabilização cinética durante o processo de envelhecimento. Qualquer aumento na taxa de dissolução a temperaturas elevadas ou adição de agentes químicos pode facilitar o processo de envelhecimento e afetar a estabilidade dos nanotubos (BAVYKIN *et al*, 2006).

Há muita divergência encontrada na literatura em relação à estabilidade térmica dos nanotubos. Isso pode ser atribuído aos diferentes métodos de preparação, quantidade de sódio, diâmetro médio, entre outras variações analíticas.

Mecanicamente os nanotubos de titanatos não apresentam muita resistência, podendo ser facilmente destruídos por ultrassom quando em suspensão aquosa, resultando na diminuição do comprimento médio dos nanotubos (BAVYKIN *et al*, 2004).

O uso de condições neutras, alcalinas ou solventes orgânicos a temperaturas inferiores a 400 °C fornecerá condições estáveis para os nanotubos. Por exemplo, a estabilidade de um catalisador preparado usando nanotubos de titanato em tolueno a 120 °C foi muito boa e não se detectou degradação das formas protonadas de nanotubos de titanato (BAVYKIN *et al*, 2005).

Sabe-se que NTT sintetizados pelo tratamento hidrotérmico são formados pelo enrolamento das lâminas de TiO₂, sendo possível encontrar grupos HO e O insaturado. Quando o material é excitado por luz UV, uma certa quantidade de H• pode ser gerada pela fotodecomposição de H₂O. Os radicais H• podem se combinar com os grupos O ou HO dos NTT resultando na quebra de ligações Ti-O destruindo a estrutura tubular. Para evitar isto, deve-se reduzir a quantidade de HO e O insaturado. A calcinação é um método eficiente para eliminação de HO, além de promover a conversão de titanatos de hidrogênio em anatase (AN *et al*, 2009).

2.5 Dopagem

Dopar consiste em dissolver quantidades moderadas de um elemento heterovalente em locais da rede de Ti^{4+} para aplicar uma valência induzida. Estudos realizados constataram que a dopagem com cátions é prejudicial à fotocatalise devido ao fato de os cátions atuarem como centros recombinantes (HERRMANN, 2010).

O estreitamento de *band gap* pode ser alcançado utilizando-se espécies metálicas e não metálicas. Estas últimas podem ser mais apropriadas para estender a atividade fotocatalítica do TiO_2 na região do visível do que cátions metálicos, pois, seus estados de impureza estão perto do limite da banda de valência e os centros de recombinação podem ser minimizados (LIN *et al*, 2009).

In *et al* (2006) ressaltam que a rota sintética usada na preparação das amostras dopadas de TiO_2 influencia significativamente a atividade fotocatalítica, pois, é possível que o material tenha uma boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica. Uma explicação possível é que a fotogeração de elétrons e lacunas não é suficiente para possibilitar uma atividade fotocatalítica, além de que, a taxa de recombinação elétron-lacuna deve ser baixa o suficiente para permitir que um fluxo suficiente dessas espécies ativas alcancem a superfície do catalisador onde elas iniciam reações com as espécies adsorvidas.

2.5.1 Dopagem com nitrogênio

A fotoatividade de amostras de TiO_2 dopadas com nitrogênio na região de luz visível ainda gera controvérsias. Três mecanismos principais são propostos: os átomos de nitrogênio estão localizados nos sítios substituintes do TiO_2 (ASAHI *et al*, 2001); vacâncias de oxigênio geradas durante a preparação da amostra e que a dopagem com nitrogênio atua como bloqueador para reoxidação das vacâncias (IHARA *et al*, 2003); transições eletrônicas dos estados localizados para a banda de condução (NAKAMURA *et al*, 2004).

De acordo com Herrmann (2010), a dopagem com ânions é um conceito inovador e relaciona-se com estreitamento da energia de *band gap*. Para a dopagem com nitrogênio, deve ser provado: *i*) que o nitrogênio deve estar presente na forma de nitretos N^{3-} , *ii*) que os ânions N^{3-} estão posicionados na rede de ânions O^{2-} , *iii*) que, em condições de trabalho oxidantes, a titânia não tende a se auto-limpar por reoxidação e expulsar os ânions N^{3-} . A Figura 2.7 ilustra a dopagem de uma molécula de TiO_2 com um átomo de nitrogênio.

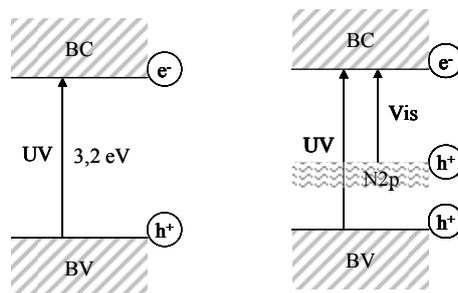


Figura 2.7 – a) Demonstração das bandas de valência e condução, b) formação da banda intermediária com a dopagem (Fonte: Sano *et al*, 2008).

Os íons nitrogênio substituem os átomos de oxigênio na grade de TiO_2 formando estados N (2p) localizados acima do limite da banda de valência. A interação dos estados N(2p) com os O (2p) promove a redução da banda de *gap* de amostras de TiO_2 dopadas com nitrogênio e como consequência pode-se atingir uma maior eficiência fotoeletroquímica sob irradiação de luz visível (VITIELLO *et al*, 2006). A Tabela 2.6 sintetiza os principais métodos de dopagens encontrados na literatura.

Tabela 2.6 – Principais métodos de dopagem de nanotubos.

Fonte de N	Método	Referência
$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$	NTT dispersos em uma solução de $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$ por 24h e calcinados por 1 h	Geng <i>et al</i> , 2009
NH_4Cl	NTT dispersos em etanol e NH_4Cl 20 wt% (1:1). Microondas a 450 W, 130 °C por 2 h	Peng <i>et al</i> , 2010
NH_3	NTT tratados em um fluxo de NH_3 num range de temperatura de 400-700 °C por 4 h	Wang <i>et al</i> , 2006
Íons N	NTT bombardeados com íons de N e recozidos em anatase	Ghikov <i>et al</i> , 2006
NH_4OH	NTT imersos em uma solução concentrada de NH_4OH por 30 minutos	Shokuhfar <i>et al</i> , 2010
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	NTT e tiouréia adicionados a uma solução de etanol e calcinados a 350 °C por 2 h. (C, N e S co-dopados)	Xiao e Ouyang, 2011
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Hidróxido de titânio “molhado” misturado com uréia e etanol, mantido no escuro por um dia	Dong <i>et al</i> , 2009

Geng *et al* (2009) utilizaram diferentes concentrações de carbonato de guanidina ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$) e temperaturas de calcinação com o intuito de aumentar a atividade fotocatalítica

dos NTT. As análises de XPS e espectro de TF-IV não indicam a presença de ligações N-Ti, o que significa que os átomos de nitrogênio dopados estão localizados preferencialmente nos interstícios e não substituindo os íons O_2^- na grade de TiO_2 . Observaram também um deslocamento da curva de absorção para a região do visível para as amostras dopadas em relação aos nanotubos não dopados. A mudança de cor das amostras dopadas para amarelo, também verificada por Peng *et al*, (2010) e Vitiello *et al* (2006), afirma a absorção de comprimentos de onda maiores, correspondendo a região do espectro visível. Constataram também que a quantidade de nitrogênio dopado nos nanotubos diminui com o aumento da temperatura de calcinação das amostras.

Wang *et al* (2006) utilizaram amônia gasosa a 400-700 °C para dopar nanotubos $H_2Ti_2O_5.H_2O$. Deste modo, enquanto a estrutura ortorrômbica dos NTT era convertida em anatase simultaneamente ocorria a dopagem de nitrogênio. Observaram, porém, que a estrutura de nanotubos é quebrada quando aplicada uma temperatura superior a 400 °C.

Utilizando um bombardeador de íons, Ghicov *et al* (2006) obtiveram NTTs dopados com nitrogênio através de implante de íons. A implantação foi feita em vários ângulos para se atingir um perfil de implante profundo e uniforme. Os pesquisadores observaram uma redução do valor de *band gap* para as amostras dopadas e reconvertidas em anatase.

Vitiello *et al* (2006) doparam nanotubos sintetizados por anodização tratando-os termicamente em um fluxo de amônia. Observaram que as amostras dopadas geram uma fotocorrente maior na região do visível que as não dopadas, apresentando maiores valores para maiores temperaturas de calcinação. Observaram também uma maior fotocorrente na região UV, o que indica que há um aumento da fotoresposta para luz UV para amostras dopadas com nitrogênio. As amostras dopadas a 450 °C apresentaram uma sub-banda de *gap* de aproximadamente 2,2 eV e uma banda de *gap* de 3,2 eV atribuída a fase anatase. Para uma temperatura de 600 °C observa-se uma banda de *gap* de 3,12 eV correspondente à fase rutilo.

2.5.2 Atividade fotocatalítica de nanotubos dopados

A atividade fotocatalítica, avaliando-se a fotodegradação de azul de metileno, de amostras de NTT dopadas com nitrogênio sob radiação solar artificial mostrou-se maior do que para amostras não dopadas. Observa-se que três fatores afetam a atividade fotocatalítica: fase cristalina, área superficial específica e quantidade de nitrogênio dopada. Deve-se ter um

controle do tratamento térmico aplicado às amostras para obter-se uma condição ideal para estes três fatores (GENG *et al*, 2009).

As amostras de NTT dopados com nitrogênio, sintetizadas por Wang *et al* (2006), apresentaram maior atividade fotocatalítica na luz visível do que as amostras de P25 dopadas da mesma maneira.

Huang *et al* (2007) doparam NTT com platina e nitrogênio e analisaram a atividade fotocatalítica dos catalisadores através da degradação de rodamina B com radiação visível. Constataram que a co-dopagem possibilita um aumento na degradação do corante, argumentando que os átomos de nitrogênio promovem o estreitamento da banda de *gap*, enquanto que os átomos de platina atuam no aprisionamento dos elétrons gerados, aumentando assim a eficiência da reação.

2.6 Degradação fotocatalítica de rodamina B

Rodamina é um corante usado extensivamente em aplicações biotecnológicas ou como corante básico no tingimento de papel e derivados de celulose. Pertence ao grupo dos xantenos e família das fluoronas. É um corante tóxico, solúvel em água, metanol e etanol, e possui absorvância máxima em 553 nm. Sua fórmula molecular é apresentada na Figura 2.8.

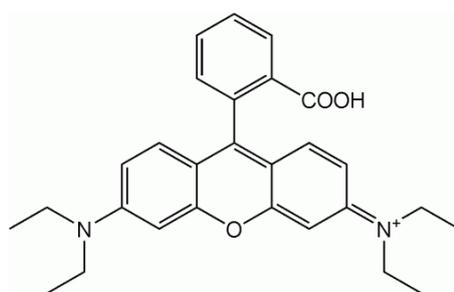


Figura 2.8 – Fórmula molecular da rodamina B.

Por ser de fácil manipulação e detecção é um corante largamente utilizado para avaliação fotocatalítica de catalisadores.

2.7 Conclusões

O levantamento bibliográfico feito para este estudo indica que o assunto ainda é incipiente, havendo divergências nos resultados de diversos pesquisadores em relação a algumas variáveis, como tempo e temperatura de reação, temperatura em que ocorre a formação das fases anatase e rutilo e principalmente sobre a eficiência fotocatalítica dos materiais submetidos à radiação visível.

Conclui-se que através do ajuste das variáveis de pré e pós-tratamento do método hidrotérmico é possível ter um controle das propriedades morfológicas e cristalinas, como área específica e presença de anatase, parâmetros estes fundamentais para degradação fotocatalítica. NTT com elevada área específica, capacidade de troca iônica e atividade fotocatalítica são de grande interesse, pois, podem se usados em diversas aplicações.

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas para síntese e caracterização dos catalisadores, bem como a determinação da atividade fotocatalítica.

3.1 Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores foi realizada em duas etapas. Inicialmente sintetizou-se nanotubos de dióxido de titânio pelo método hidrotérmico, seguido da dopagem dos mesmos com diferentes compostos nitrogenados.

3.1.1 Materiais e reagentes

Como precursor de TiO_2 usou-se P25 da Degussa. Para o método hidrotérmico foi utilizada uma solução preparada com hidróxido de sódio (Vetec) e água destilada. Uréia (Merck), tiouréia (Merck) e hidróxido de amônio (Synth) foram usados como dopantes. Etanol (Vetec) e água destilada foram utilizados na preparação da solução dopante. Ácido nítrico foi utilizado na lavagem dos nanotubos. Ultrassom Ultracleaner 800A com uma frequência de 40 kHz foi utilizado no pré-tratamento das amostras. Fitas indicativas de pH Merck foram utilizadas para verificar o pH da solução de lavagem. Gral de ágata foi utilizado para triturar as amostras e peneiras Mesh 80 para seleção da granulometria.

3.1.2 Síntese de nanotubos de dióxido de titânio

Para obtenção dos NTT foi utilizado o método hidrotérmico, que consiste em submeter uma solução aquosa a elevadas temperaturas e pressão de vapor, similar ao proposto por

Kasuga *et al* (1998). Foram dissolvidos 80 g de NaOH em aproximadamente 200 mL de água destilada e mantido sob agitação até dissociação completa do sólido, obtendo-se assim uma solução de concentração 10 mol.L^{-1} . Em seguida, 6 g de TiO_2 foram adicionados à solução, que foi mantida sob agitação por 1 hora a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A relação molar entre TiO_2 , NaOH e H_2O é de (0,075:2:11,1). A suspensão foi transferida para um banho ultrassônico por 30 minutos e então distribuída igualmente em seis autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno. As autoclaves foram levadas para uma estufa a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h. Em seguida, o material foi transferido para um béquer e lavado sucessivas vezes com água destilada e HNO_3 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ até alcançar o pH desejado. O material foi então filtrado e levado a uma estufa para secagem por aproximadamente 15 horas, a uma temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.3 Dopagem

Três reagentes foram utilizados como fonte de nitrogênio para dopagem dos nanotubos, sendo eles: uréia, tiouréia e hidróxido de amônio.

O procedimento usado para dopagem com uréia e tiouréia é uma variação das metodologias propostas por Xiao e Ouyang (2011) e Dong *et al* (2009). Consiste na imersão dos nanotubos em uma solução alcoólica (1:1), os quais ficaram sob agitação por 24 horas e em repouso por quatro dias, com as amostras protegidas da luz, tempo este necessário para incorporação do nitrogênio na estrutura dos NTT. Em seguida, as amostras foram evaporadas em estufa por 15 horas e em seguida calcinadas por 2 horas.

Para dopagem com hidróxido de amônio, a metodologia adotada é similar a citada por Huang *et al* (2007). Foram feitas diluições do reagente em padrão analítico e os nanotubos foram imersos na solução e mantidos sob agitação por 24 horas e em repouso por quatro dias. Em seguida, as amostras foram evaporadas em estufa por 15 horas e calcinadas por 2 horas.

Após a calcinação o material é triturado e peneirado de modo a obter um pó mais fino possível.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e determinação da área específica e volume de poros através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Esta técnica consiste no espalhamento elástico dos fótons de raios X pelos átomos do material analisado, permitindo a identificação de fases cristalinas e tamanho de cristalitos (SKOOG *et al*, 1998). As análises foram feitas em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação Cu_{Kα}. As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 10 ° a 70 °, com uma tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente.

Microscopia eletrônica de transmissão

Avalia a morfologia da amostra, através de um feixe de elétrons que incide sobre uma fina camada de material formando uma imagem com os elétrons que interagem com a amostra. As imagens dos nanotubos foram obtidas num equipamento JOEL JEM 1200 EX II, empregando-se um aumento 400 K. A amostra do pó foi dispersas em água e álcool usando um banho de ultrassom e depositadas num “grid” de carbono-cobre.

Área superficial específica

A área superficial específica de catalisadores determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, já a dimensão e formato dos poros, controlam os fenômenos difusivos, adsorção de reagente e dessorção dos produtos formados. A adsorção gasosa de N₂ a 77 K pelo método de BET é empregada na determinação da área específica e volume de poros de catalisadores, através de isotermas adsorção e dessorção. Para determinação da área específica foi utilizado um equipamento TriStar[®] II 3020 da Micrometrics[®], sendo que a área específica

foi calculada pelo método BET e os valores de diâmetro e volume de poros foram estimados pelo método BJH.

Espectroscopia de refletância difusa

Mostra a estrutura eletrônica dos catalisadores através de curvas de absorção. Um feixe de luz incide sobre a amostra em um compartimento adequado, sendo refletido, espalhado e transmitido através da amostra. A partir dos coeficientes de absorção e espalhamento aplicados no método de Kubelka-Munk, a refletância, ou absorbância, é medida pelo equipamento. As medidas de ERD foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian, com um acessório para medidas de refletância difusa.

3.3 Determinação da atividade fotocatalítica

Os ensaios para determinação da atividade fotocatalítica dos catalisadores foram realizados em reator batelada com o catalisador em suspensão, sob irradiação de luz visível e UV. A constante cinética, k , da fotodegradação de rodamina B foi avaliada para determinação do melhor catalisador.

3.3.1 Materiais e reagentes

O aparato experimental empregado nos ensaios é ilustrado na Figura 3.1. Este é composto por: uma câmara de isolamento revestida com papel alumínio, banho termostático (Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46) para manter a temperatura de reação inferior a 40 °C, termopar, compressor de 15 W (CX-100) para fornecer oxigênio ao meio reacional, agitador magnético (Fisatom), barra magnética, lâmpada de vapor de mercúrio, ventilador na lateral da caixa, reator de 50 mL e um sistema de coleta com uma seringa acoplada ao lado da câmara.

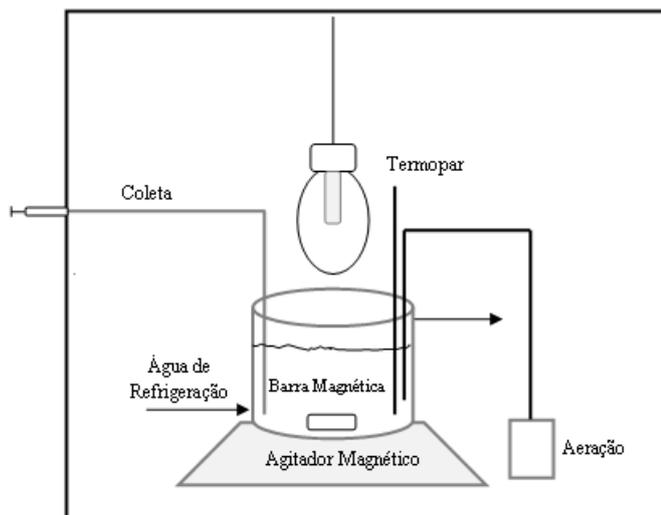


Figura 3.1 – Ilustração do aparato utilizado nos ensaios de fotocatalise.

Radiação UV

Para fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio GE de 125 W, cujo bulbo foi modificado removendo-se o fósforo responsável pela absorção dos raios UV de 360 nm. A potência da lâmpada foi monitorada com um radiômetro Cole Parmer 9811, com uma banda de medição de 354 a 376 nm e uma precisão de $\pm 7\%$. A potência aplicada aos ensaios foi de 32 W.m^{-2}

Radiação visível

Para fonte de radiação visível foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio GE de 125 W, sendo que a potência da lâmpada foi monitorada com um piranômetro modelo SL100 KIMO[®], cuja faixa de comprimento de onda detectável é de 400 a 1100 nm com precisão de $\pm 5\%$. A potência aplicada aos ensaios com radiação visível foi de 120 W.m^{-2} . Um filtro de policarbonato foi utilizado para barrar os comprimentos de onda inferiores a 385 nm.

Solução de rodamina B

A solução de rodamina B usada nos testes fotocatalíticos foi preparada a partir do reagente sólido padrão analítico (Próton Química), sendo que o corante foi dissolvido em água destilada e a solução foi agitada até completa dissolução da rodamina e então

armazenada em um frasco âmbar. Quando necessário, o pH da rodamina foi ajustado com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Medidas de pH

O pH foi medido pela técnica potenciométrica através de um medidor de pH (MB-10 Marte[®] de bancada) usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. Para calibração do eletrodo foram utilizadas soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 da marca Synth.

Centrifugação

Para separação do catalisador da solução de RB utilizou-se uma centrífuga refrigerada Cientec, modelo CT-5000R, por 20 minutos a uma rotação de 5000 rpm.

Medidas espectrofotométricas

A concentração da rodamina foi determinada através de medidas de absorvância em um espectrofotômetro de feixe duplo (Varian, Cary 100) num comprimento de onda de 553 nm, sendo utilizadas cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

3.3.2 Procedimento experimental

Ensaio fotocatalítico

Os testes para avaliação da degradação de RB consistem na dispersão de determinada quantidade de catalisador em 25,0 mL da solução de corante. A suspensão é então mantida no escuro, sob agitação e aeração, por uma hora para atingir-se o equilíbrio de adsorção/dessorção. Em seguida a suspensão é exposta a radiação visível ou ultravioleta. O pH das amostras foi monitorado no início e no fim da reação.

Os pontos de coleta são: -60 (antes da adição do catalisador), 0 (após equilíbrio adsorção/dessorção), 5, 15, 30 e 60 minutos, sendo que o volume coletado foi de 1 mL. As amostras foram coletadas através de um sistema seringa/mangueira acoplada na lateral da

câmara e armazenadas em frascos *eppendorfs*. Após o término da reação o material coletado foi centrifugado.

Determinação da remoção do corante

Após separação do catalisador, foi feita a diluição das amostras numa razão 1:10 para determinação espectrofotométrica. Para isto, 0,5 mL da amostra foi adicionado à 5,0 mL de água destilada. A concentração de RB relaciona-se à absorbância num comprimento de onda de 553 nm através de uma curva de calibração, sendo que as medidas foram realizadas utilizando-se uma cubeta preenchida com água destilada e outra com a amostra.

A cinética de degradação fotocatalítica de RB segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, conforme descrito no item 2.2.3.2, logo a constante cinética da reação é obtida através da linearização dos dados de decaimento da concentração.

3.4 Planejamento experimental

3.4.1 Testes preliminares

Para determinação da melhor condição de reação, foram realizados alguns testes com o catalisador comercial P25 sob irradiação UV, tendo como variável de resposta a constante cinética da reação. As variáveis analisadas foram: concentração do catalisador (0,55 e 0,70 g.L⁻¹) e concentração de rodamina (20 e 40 mg.L⁻¹), obtendo-se assim um planejamento fatorial 2² listado na Tabela 3.1. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 3.1 – Planejamento experimental: testes preliminares

Condição	C _{cat} (g.L ⁻¹)	C _{RB} (mg.L ⁻¹)
E01	0,55	40
E02	0,70	40
E03	0,55	20
E04	0,70	20

3.4.2 Condições de pós-tratamento dos NTT

Sabe-se que a quantidade de sódio presente nos NTT e a presença da fase cristalina anatase são determinantes na atividade fotocatalítica. A melhor condição para obtenção de nanotubos foi determinada antes da dopagem, através da fotodegradação de RB sob irradiação UV. As variáveis analisadas após a síntese dos NTT foram pH da solução de lavagem (1, 4 e 7) e temperatura de calcinação (400, 500 e 600 °C), obtendo-se um planejamento fatorial 3², conforme pode ser visualizado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental: condições de síntese

Condição	pH	Temperatura °C	Denominação
E05	1	400	NTT-1-400
E06	1	500	NTT-1-500
E07	1	600	NTT-1-600
E08	4	400	NTT-4-400
E09	4	500	NTT-4-500
E10	4	600	NTT-4-600
E11	7	400	NTT-7-400
E12	7	500	NTT-7-500
E13	7	600	NTT-7-600

3.4.3 Condições de dopagem

A partir das condições determinadas para o pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação, avaliou-se as condições de dopagem. As variáveis foram o composto dopante (uréia, tiouréia e hidróxido de amônio) e a razão molar Ti:dopante. Os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicata com radiação visível e UV. A Tabela 3.3 apresenta as variações realizadas.

Foram feitas algumas variações da metodologia descrita no item 3.1.3. Uma tentativa de dopagem foi feita adicionando-se 1 g de uréia e tiouréia nas autoclaves, antes da síntese do NTT, procedendo-se de acordo com o item 3.1.2 e calcinados a 600 °C. Com este procedimento foram obtidas as amostras denominadas NTT-4-600/tiouréia* e NTT-4-600/uréia*. Em outro procedimento, o material imerso na solução de dopante foi filtrado e

lavado para remoção do excesso de reagente, secado e calcinado, obtendo-se as amostras NTT-4-600/uréia^{IV}, NTT-4-600/tiouréia^{IV} e NTT-4-600/NH₃^{IV}.

Tabela 3.3 – Planejamento experimental: condições de dopagem.

Dopante	Razão molar (Ti:D)	Nomenclatura
Uréia	1:18	NTT-7-600/Uréia ^I
	1:10	NTT-4-600/Uréia ^{II}
	1:5	NTT-4-600/Uréia ^{III}
	Lavado	NTT-4-600/Uréia ^{IV}
	síntese	NTT-4-600/Uréia*
Tiouréia	1:10	NTT-4-600/Tiouréia ^I
	1:8	NTT-4-500/Tiouréia ^{II}
	1:5	NTT-4-600/Tiouréia ^{III}
	Lavado	NTT-4-600/Tiouréia ^{IV}
	Síntese	NTT-4-600/Tiouréia*
Amônia	18:1	NTT-4-600/NH ₃ ^I
	6,2:1(HNO ₃)	NTT-4-500/NH ₃ ^{II}
	1,8:1	NTT-4-600/NH ₃ ^{III}
	Lavado	NTT-4-600/NH ₃ ^{IV}
	6,2:1 (HNO ₃)	NTT-7-600/NH ₃ ^V

Outra variação de dopagem foi a imersão de 1 g de nanotubos de pH 7 em HNO₃, 0,3 mol.L⁻¹, por 24 horas e posteriormente submetido ao mesmo processo de dopagem com NH₃ descrito no item 3.1.3, obtendo-se a amostra NTT-7-600/NH₃^V. A amostra NTT-4-500/NH₃^{II} também recebeu o pré-tratamento em meio ácido.

Para efeito de comparação, P25 foi submetido ao mesmo processo descrito no item 3.1.3 para dopagem com hidróxido de amônio e calcinado a 500 °C.

3.4.4 Fotólise

Para determinar o percentual de degradação do corante por fotólise, ou seja, devido à absorção da radiação, foram realizados experimentos sem catalisador.

3.5 Apresentação dos resultados

Os softwares Excel (2007) e OriginPro 8 foram utilizados para construção dos gráficos, obtenção da velocidade específica, determinação do desvio padrão dos ensaios e medidas de análise linear nas determinações de espectroscopia de refletância difusa.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

Este capítulo é destinado a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos durante o estudo da dopagem de nanotubos de TiO₂ com nitrogênio. Inicialmente são apresentados os resultados dos ensaios fotocatalíticos sob radiação UV e visível, com as amostras dopadas e não-dopadas. As amostras que apresentaram melhor desempenho na degradação fotocatalítica de rodamina B foram submetidas a análises complementares para avaliação da estrutura cristalina, morfologia e estrutura eletrônica do material. Os dados complementares sobre os ensaios de fotodegradação de rodamina B e a rotina de cálculo empregada na determinação de E_g estão disponíveis no apêndice A e B, respectivamente.

4.1 Determinação da atividade fotocatalítica sob radiação UV

Os resultados dos ensaios para determinação da atividade fotocatalítica com radiação UV são apresentados seguir, sendo a variável de resposta a constante cinética k .

4.1.1 Resultados dos testes preliminares: Fotólise

A fotólise direta envolve a interação da luz com as moléculas do corante, na presença de água (PERA-TITUS *et al*, 2004). De modo a avaliar a degradação do corante unicamente pela absorção de radiação UV, foi feito um ensaio de fotólise, apresentado na Figura 4.1.

Após 60 minutos de reação, o valor de C/C_0 caiu para 0,86, o que indica que 14% do corante foi degradado pela ação da radiação UV. Todas as curvas apresentadas neste trabalho incluem a porcentagem de corante que foi degradada devido à fotólise.

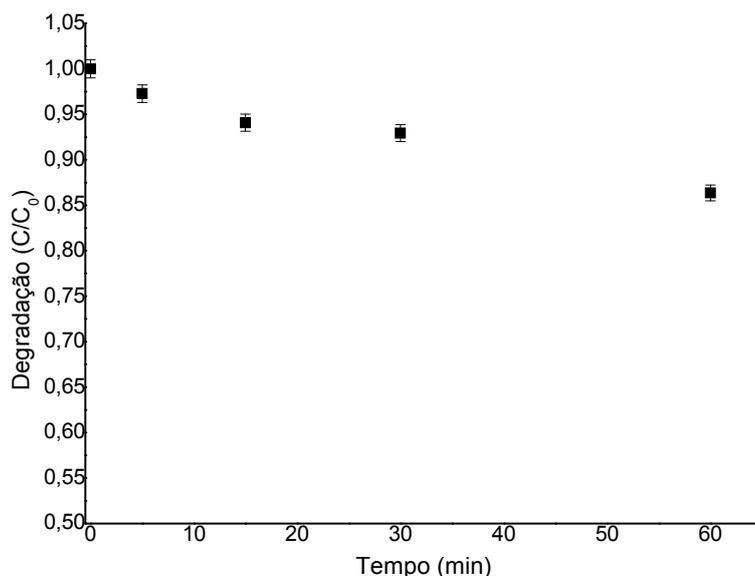


Figura 4.1 - Degradação de RB por radiação UV na ausência de catalisador.

4.1.2 Resultados dos testes preliminares: Condições da reação

Em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do LARET (ESPINDOLA, 2010 e SOARES, 2005), foram avaliados os efeitos da concentração de catalisador e de corante. Com base nos resultados obtidos naqueles trabalhos, foram analisadas duas concentrações de catalisador e de rodamina B e verificou-se qual a melhor condição de reação. Os resultados da Tabela 4.1 são para o catalisador comercial P25, com radiação UV e pH natural da RB, aproximadamente 4,13.

Tabela 4.1 – Valores da constante cinética da reação para diferentes condições de reação com P25.

C_{cat} (g.L ⁻¹)	C_{RB} (mg.L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2
0,55	40	0,0240	0,9911
0,70	40	0,0208	0,9992
0,55	20	0,0387	0,9982
0,70	20	0,0434	0,9966

De acordo com Pera-Titus *et al* (2004) a remoção de compostos orgânicos aumenta linearmente com a concentração de catalisador até um valor máximo, a partir do qual a turbidez do meio passa a interferir na absorção de fótons. A concentração inicial do poluente também foi estudada pelos autores, onde eles afirmam que o aumento da concentração causa o

decaimento da taxa de reação. Um argumento possível para isto é que, quanto maior a concentração de poluente, mais moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador para uma mesma incidência de fótons. Logo, o número relativo de HO[•] que reagem com o poluente diminui.

Com base nos resultados das condições de reação com o catalisador comercial P25, foi dado sequência nos testes de degradação utilizando os catalisadores sintetizados. As condições adotadas para os testes foram: $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH}_{\text{RB}} = 4,13$ (natural). Optou-se por utilizar RB em seu pH natural, pois a adição de novos íons na solução para ajuste de pH podem interferir na estrutura dos NTT.

4.1.3 Resultados dos testes preliminares: Condições de síntese

Conforme descrito no item 2.4.2, as variáveis de pós-tratamento, como lavagem ácida e calcinação, podem favorecer a atividade fotocatalítica dos nanotubos. A Figura 4.2 apresenta os diferentes valores da constante cinética para os NTT obtidos com diferentes valores de pH da solução de lavagem, em função da temperatura de calcinação.

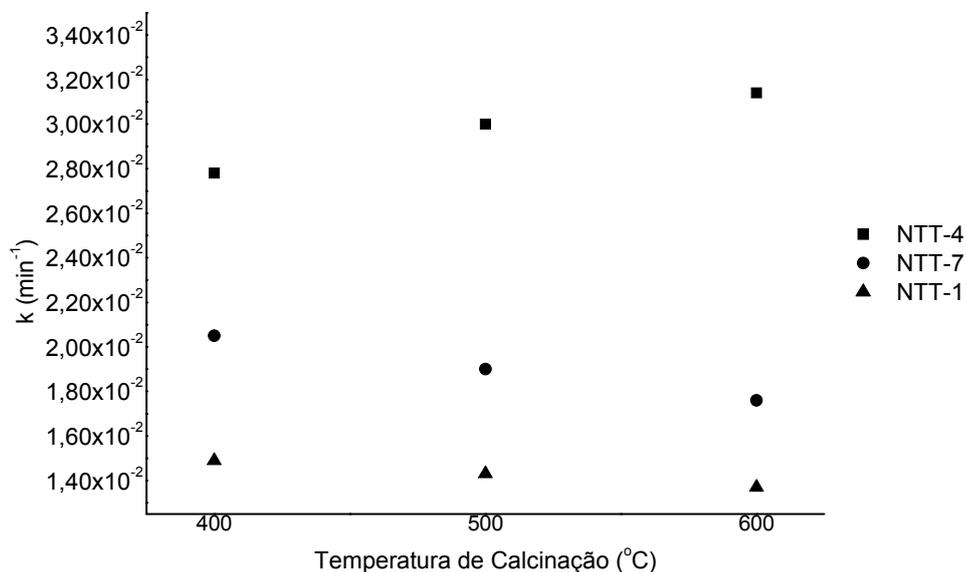


Figura 4.2 – Avaliação da constante cinética sob radiação UV em função da condição de síntese dos NTT ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Sabe-se que a área específica, o volume de poros, a quantidade de anatase e de sódio presentes nos nanotubos são de fundamental importância para a sua atividade fotocatalítica. Uma área específica grande possibilita que um número maior de moléculas sejam adsorvidas e a distribuição do volume de poros influi nos fenômenos difusivos. A conversão em anatase,

obtida através da calcinação das amostras, favorece o aumento da atividade fotocatalítica. O sódio, por sua vez, atua de maneira complexa, pois elevadas concentrações deste íon evitam a formação de anatase e baixas concentrações atuam como centros de recombinação do par elétron-lacuna. Considerando-se dois tipos de íons sódio presentes nos NTT, íons que formam o cristal e íons livres aprisionados na estrutura porosa, quando em elevadas concentrações o sódio livre se apresenta como um fator prejudicial à atividade fotocatalítica (YU *et al*, 2006^b; LEE *et al*, 2007).

As amostras foram tratadas a três diferentes valores de pH para verificar o efeito da remoção do íon sódio na atividade fotocatalítica e calcinadas em três diferentes temperaturas. Observa-se na Figura 4.2 que as amostras tratadas a pH 7 apresentam uma redução no valor de k com o aumento da temperatura de calcinação. Conforme discutido no item 4.2.2, a calcinação provoca a diminuição do volume de poros, logo, o aumento na temperatura de calcinação faz com que os íons sódio livres aprisionados nos poros sejam liberados para o meio reacional, reduzindo assim o valor da constante cinética.

Quando tratados a pH 1, os NTT apresentam uma atividade fotocatalítica muito baixa, possivelmente devido à recombinação das espécies fotogeradas. Lee *et al* (2009) avaliaram diferentes valores de pH da solução de lavagem e temperaturas de calcinação, e relacionam a baixa atividade fotocatalítica na fotodegradação de BV10 de amostras tratadas em pH 2 à baixa estabilidade da estrutura tubular ocasionada pela remoção dos íons sódio da rede cristalina.

A amostra tratada a um valor intermediário, pH 4, é a que apresenta melhor atividade fotocatalítica quando comparado aos outros valores. Possivelmente esta condição é a ideal para possibilitar a conversão em anatase, sem liberar sódio para o meio reacional e sem gerar centros recombinantes. Em seu trabalho, Lee *et al* (2007) avaliaram a atividade fotocatalítica de NTT na degradação de BV10, sob radiação UV. Os pesquisadores avaliaram diferentes concentrações de sódio residual nas amostras e concluíram que a melhor condição é um valor intermediário de sódio, cerca de 1,21 wt%. Embora não tenha sido determinada a quantidade de sódio presente na estrutura dos catalisadores, os resultados aqui apresentados aparentemente seguem um comportamento semelhante aos apresentados por YU *et al* (2006)^b e LEE *et al* (2007).

Os resultados apresentados na Figura 4.2 indicam que há uma tendência para o comportamento fotocatalítico dos nanotubos de TiO₂, submetidos à radiação UV. Com base nestes resultados, as amostras foram dopadas e calcinadas na melhor condição obtida, ou seja,

o pH da solução de lavagem foi 4 e a temperatura de calcinação 600 °C. Entretanto, de modo a possibilitar um estudo mais abrangente, alguns valores diferentes de pH e temperatura de calcinação foram aplicados em amostras dopadas, pois, não é possível ponderar o efeito da adição do dopante na estrutura do catalisador e o efeito deste na atividade fotocatalítica.

4.1.4 Amostras dopadas submetidas à radiação UV

a) P25 Degussa dopado com NH₄OH

O catalisador P25 Degussa é largamente usado em reações fotocatalíticas com radiação ultravioleta. A Figura 4.3 apresenta a curva de degradação de RB usando-se do P25 Degussa e, para comparação, uma amostra de P25 dopada com NH₄OH.

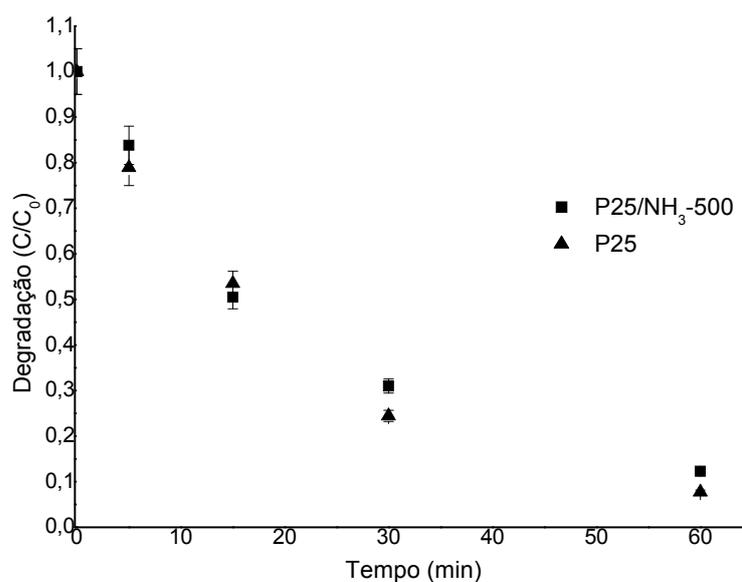


Figura 4.3 – Fotodegradação de RB sob radiação UV com P25 Degussa e P25/NH₃-500 ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Observa-se que o desempenho do catalisador comercial é minimamente superior ao da amostra que foi dopada. A concentração residual de RB é de apenas 0,077% da concentração inicial após uma hora de reação.

b) Nanotubos de TiO₂ dopados com uréia

A Figura 4.4 apresenta as curvas de degradação de RB, C/C_0 , sob radiação UV das amostras dopadas com uréia. O erro experimental associado ao experimento é de 3,5%.

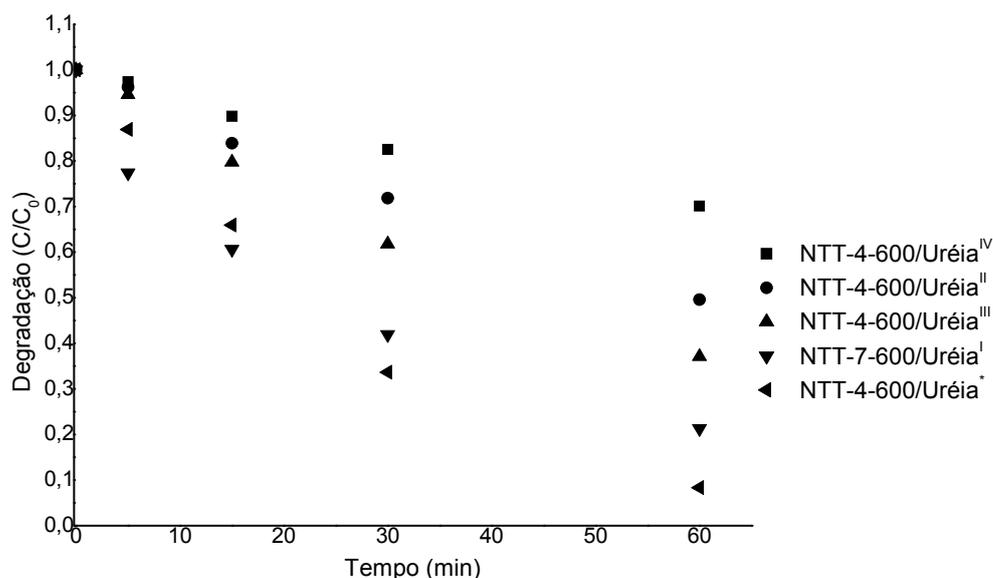


Figura 4.4 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com uréia. ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

A amostra a qual foi adicionado 1 g de uréia na etapa de síntese dos NTT obteve o melhor desempenho fotocatalítico sob radiação UV do que as demais amostras dopadas com uréia. O valor de k encontrado foi de $0,0397 \text{ min}^{-1}$, muito próximo do catalisador comercial P25 que é de $0,0434 \text{ min}^{-1}$ e superior ao da amostra não dopada NTT-4-600 que apresenta um k de $0,0314 \text{ min}^{-1}$. A amostra NTT-7-600/Uréia^I apresentou um aumento de k de $0,0176$ para $0,0269 \text{ min}^{-1}$, em relação à amostra não dopada NTT-7-600. As amostras de pH 4, dopadas com uréia e calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, não obtiveram um k maior que da amostra não-dopada NTT-4-600.

c) Nanotubos de TiO_2 dopados com tiouréia

Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de degradação para as amostras dopadas com tiouréia. O erro médio é de 3%.

O material que foi dopado na etapa de síntese dos NTT apresentou o melhor desempenho sob irradiação UV das amostras dopadas com tiouréia. O valor de k encontrado foi de $0,0292 \text{ min}^{-1}$, ainda inferior ao catalisador comercial P25. As demais amostras dopadas com tiouréia apresentaram um valor inferior da constante cinética em relação às amostras de nanotubos não dopadas.

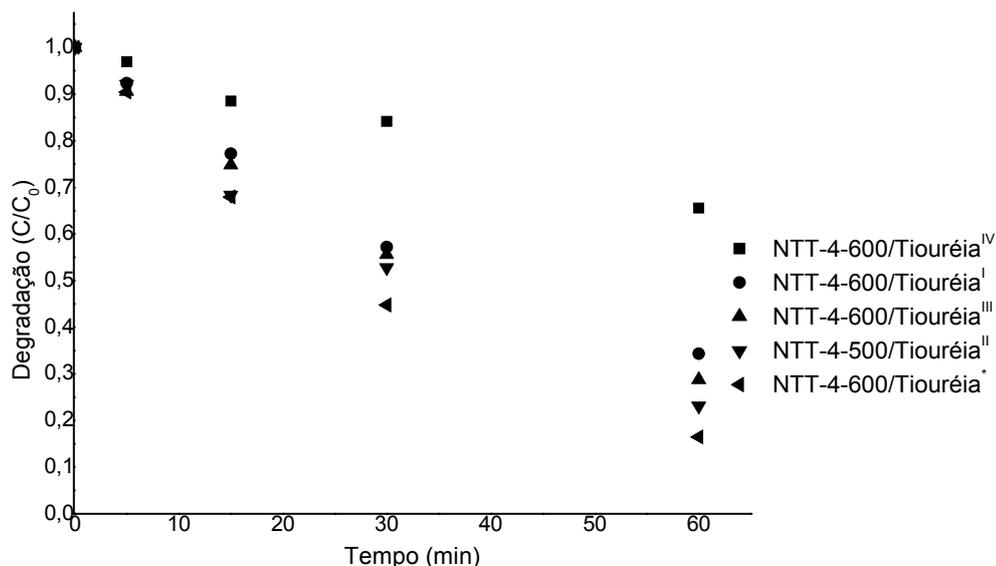


Figura 4.5 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com tiouréia. ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

d) Nanotubos de TiO_2 dopados com hidróxido de amônio

A Figura 4.6 mostra as curvas de degradação de RB com as amostras dopadas com hidróxido de amônio. As amostras NTT-4-600/ NH_3^{III} e NTT-4-600/ NH_3^{I} apresentaram um aumento no valor da constante cinética, em relação à amostra de NTT não dopada, de $0,0314$ para $0,0428$ e $0,0364 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Proporcionado assim, uma remoção de 93 e 89% do corante em uma hora de reação.

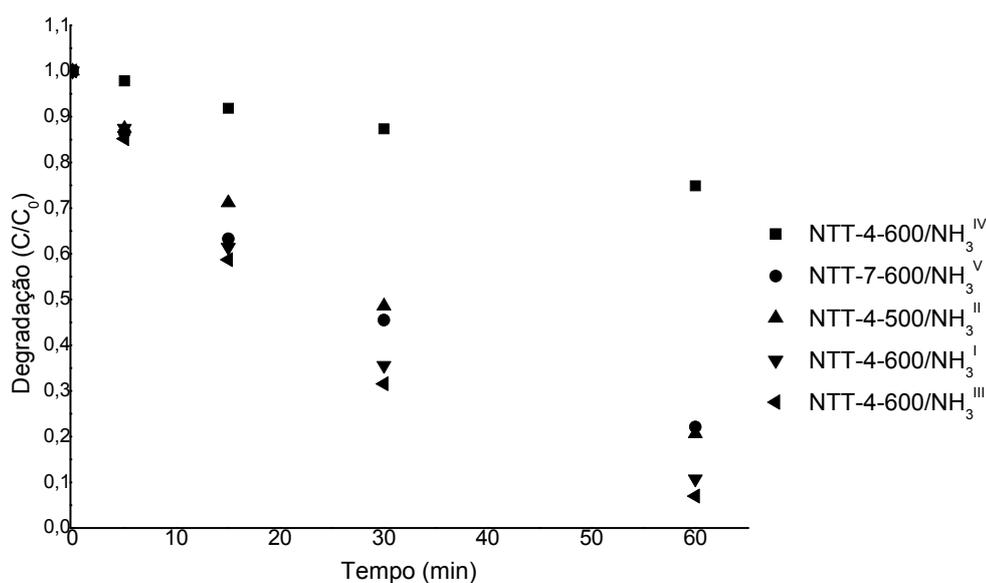


Figura 4.6 – Fotodegradação de RB sob radiação UV para diferentes condições de dopagem com hidróxido de amônio ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

4.2 Determinação da atividade fotocatalítica sob radiação visível

4.2.1 Resultados dos testes preliminares: Fotólise

A Figura 4.7 apresenta a curva de degradação de RB para irradiação de luz visível. Em todos os experimentos sob radiação visível foi usado um filtro de policarbonato para permitir que apenas comprimentos de onda superiores a 385 nm incidissem sobre o meio reacional.

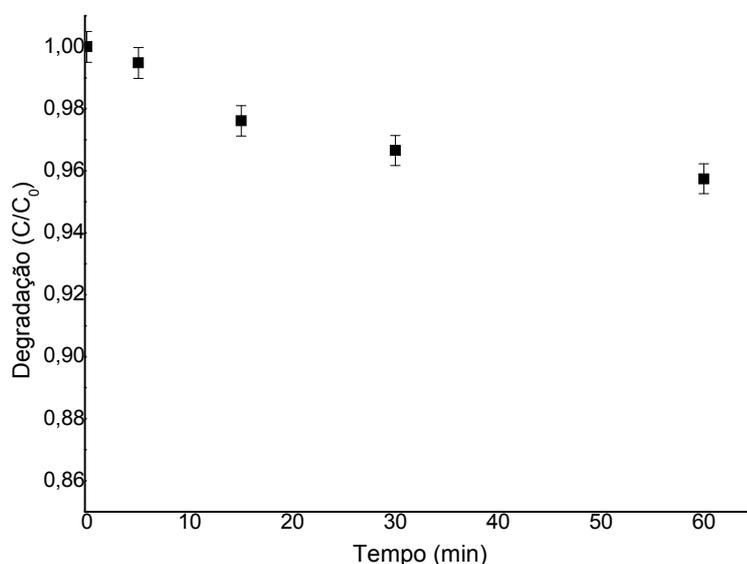


Figura 4.7 – Fotólise de RB pela incidência de radiação visível.

Após 60 minutos de reação, o valor de C/C_0 é de 0,96, ou seja, 4% de RB foi degradada por fotólise. Todos os resultados de degradação apresentados a seguir referem-se à fotólise e à atividade do catalisador.

4.2.2 Amostras não dopadas

Partindo-se dos resultados obtidos nos testes preliminares, NTT foram dopados para aumentar sua atividade fotocatalítica. Para verificar o efeito do dopante, a Figura 4.8 apresenta as curvas de C/C_0 para amostras calcinadas não-dopadas. Observa-se que, sob radiação visível, o desempenho de todos os catalisadores foi muito baixo e nenhuma amostra sintetizada possui maior atividade fotocatalítica que o catalisador comercial P25. O erro experimental associado aos ensaios é inferior a 4%.

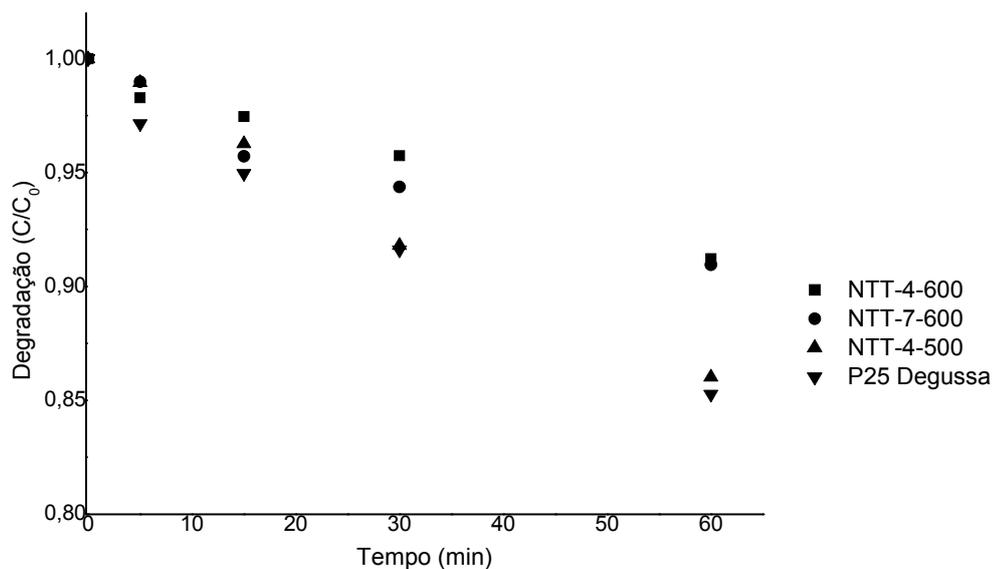


Figura 4.8 – Degradação de RB sob radiação visível usando amostras não-dopadas ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

4.2.3 Amostras dopadas submetidas à radiação visível

a) Nanotubos de TiO_2 dopados com uréia

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados de degradação de RB para diferentes procedimentos de dopagem realizados com uréia. O erro experimental associado aos ensaios é inferior a 3,5%.

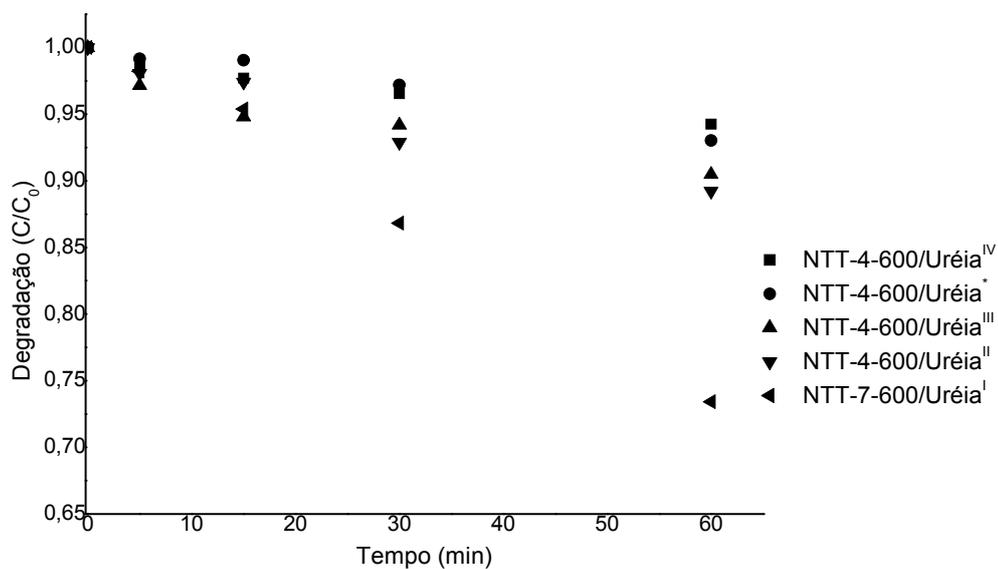


Figura 4.9 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com uréia ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Dong *et al* (2009) avaliaram a degradação de tolueno com irradiação de luz visível fornecida por uma lâmpada de xenônio de 150 W, utilizando partículas de TiO_2 dopadas com uréia. A massa de catalisador usada foi de 0,2 g e a vazão de gás mantida em 150 mg.m^{-3} . Foi possível verificar um aumento significativo na velocidade específica, sendo $0,0013 \text{ min}^{-1}$ o valor para a amostra não dopada e $0,045 \text{ min}^{-1}$ para a amostra dopada com uréia em uma solução alcoólica.

Nos testes com RB, o melhor catalisador foi o NTT-7-600/Uréia^I, com um aumento do valor de k de $0,0017$ para $0,0050 \text{ min}^{-1}$ em relação à amostra de NTT-7-600 não dopada.

O procedimento que visa à dopagem durante a síntese dos NTT mostrou-se ineficaz. A amostra NTT-4-600/Uréia* apresentou uma velocidade específica de $0,0011 \text{ min}^{-1}$, mesmo valor obtido para o material NTT-4-600/Uréia^{IV}.

b) Nanotubos de TiO_2 dopados com tiouréia

Os resultados para as amostras dopadas com tiouréia são apresentados na Figura 4.10. O erro experimental associado aos ensaios é de aproximadamente 5%.

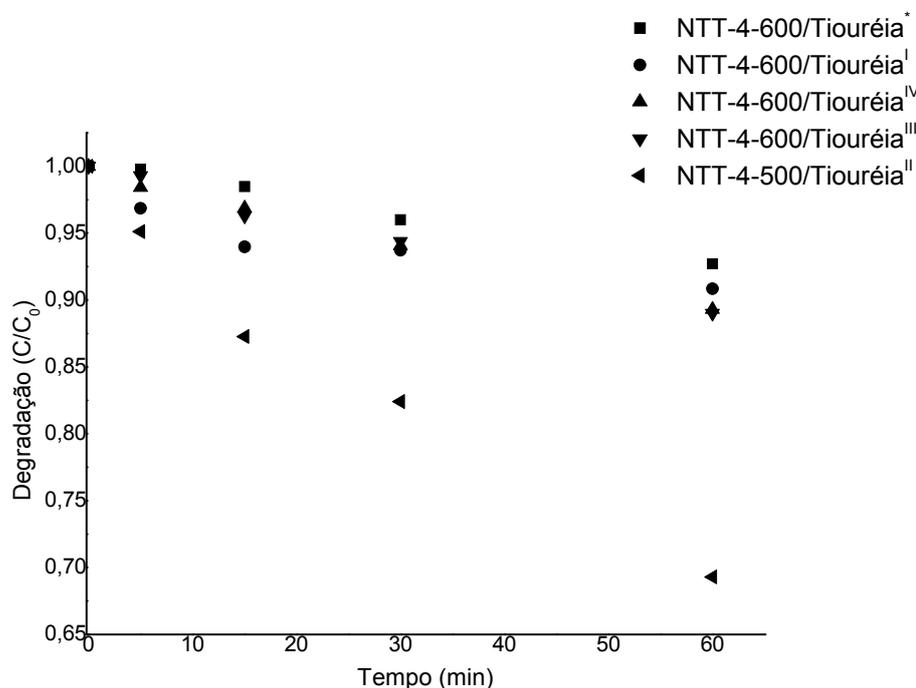


Figura 4.10 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com tiouréia ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Xiao e Ouyang (2011) avaliaram o efeito da dopagem de NTT com tiouréia através da fotodegradação de etil-xantato de potássio, utilizando uma lâmpada de tungstênio de 100 W. A concentração de catalisador usada foi de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e da solução de etil-xantato 20 mg.L^{-1} . Os

pesquisadores avaliaram diferentes razões molares de tiouréia, e concluíram que a atividade fotocatalítica das amostras preparadas aumenta com o aumento da concentração de tiouréia até um valor ótimo, a partir do qual a atividade começa a decair.

No presente trabalho, observa-se que a razão molar de tiouréia intermediária (NTT-4-500/Tiouréia^{II}) é que obteve melhor atividade fotocatalítica. A velocidade específica aumentou de 0,0015 para 0,0063 min⁻¹, em relação à amostra NTT-4-500 não dopada, representando um aumento da fotodegradação de RB de 22%.

c) Nanotubos de TiO₂ dopados com hidróxido de amônio

A Figura 4.11 apresenta os ensaios realizados com as amostras dopadas com hidróxido de amônio. Os melhores resultados obtidos foram das amostras NTT-7-600/NH₃^V e NTT-4-500/NH₃^{II}, com valores de k 0,0086 e 0,0054 min⁻¹, e fotodegradação de RB de 40 e 27% respectivamente. Isto representa um acréscimo em relação às amostras não dopadas de 30 e 12% de fotodegradação. O erro experimental é de aproximadamente 4,5%.

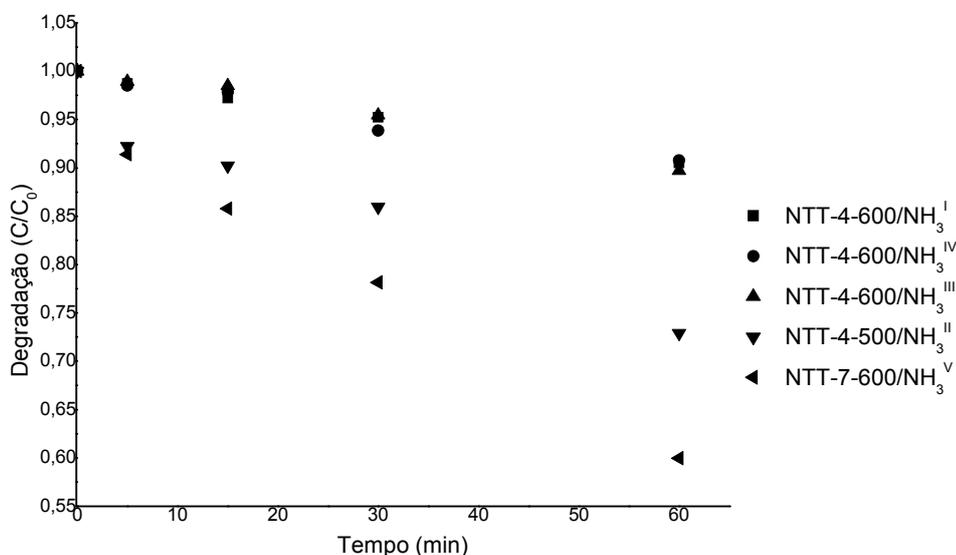


Figura 4.11 – Fotodegradação de RB sob radiação visível para diferentes condições de dopagem com hidróxido de amônio ($C_{cat} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{RB} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Em sua pesquisa, Huang *et al* (2007) conseguiram uma remoção de RB com radiação visível de aproximadamente 72% em uma hora de reação, utilizando uma lâmpada de xenônio de 1000 W. Para tanto, os autores utilizaram uma concentração de catalisador de 1,33 g.L⁻¹ e uma solução de RB 10 mg.L⁻¹.

Ambas as amostras que apresentaram o melhor desempenho fotocatalítico foram tratadas previamente com HNO_3 . Possivelmente este procedimento facilitou a dopagem com amônia.

4.3 Análise da estrutura cristalina

As mudanças na morfologia da superfície dos catalisadores estão relacionadas à cristalinidade e transformação das fases. A seguir serão apresentados e analisados os difratogramas *das amostras sintetizadas que apresentaram o melhor desempenho na degradação fotocatalítica de RB*, bem como do catalisador comercial P25.

4.3.1 Efeito do pH da solução de lavagem

Conforme foi abordado no Capítulo 2, a etapa de lavagem ácida é determinante para obtenção de nanotubos com características favoráveis à atividade fotocatalítica. Além de o sódio, remanescente da etapa de síntese, ser prejudicial na fotocatalise, sua presença inibe a formação de anatase, fase com melhor fotoatividade.

A Figura 4.12 apresenta os difratogramas de duas amostras com diferentes valores de pH calcinadas a mesma temperatura, juntamente com o difratograma do catalisador comercial da Degussa.

No difratograma do P25 verifica-se a presença de anatase e rutilo, sendo que anatase é a fase encontrada em maior quantidade. Durante o tratamento hidrotérmico para obtenção dos nanotubos ambas as fases são convertidas em uma estrutura amorfa, sendo que a fase anatase volta a aparecer após calcinação das amostras.

De acordo com Xiao *et al* (2010), o ângulo de difração 28° , observado na amostra NTT-7-600, indica a presença de trititanatos de sódio no material. Os resultados de DRX apresentam os picos característicos em um ângulo 2θ de 25, 38, 48, 54, 55 e 63° , correspondentes à fase anatase. A Tabela 4.2 apresenta os picos padrões de anatase e rutilo retirados da base de dados da AMCSD.

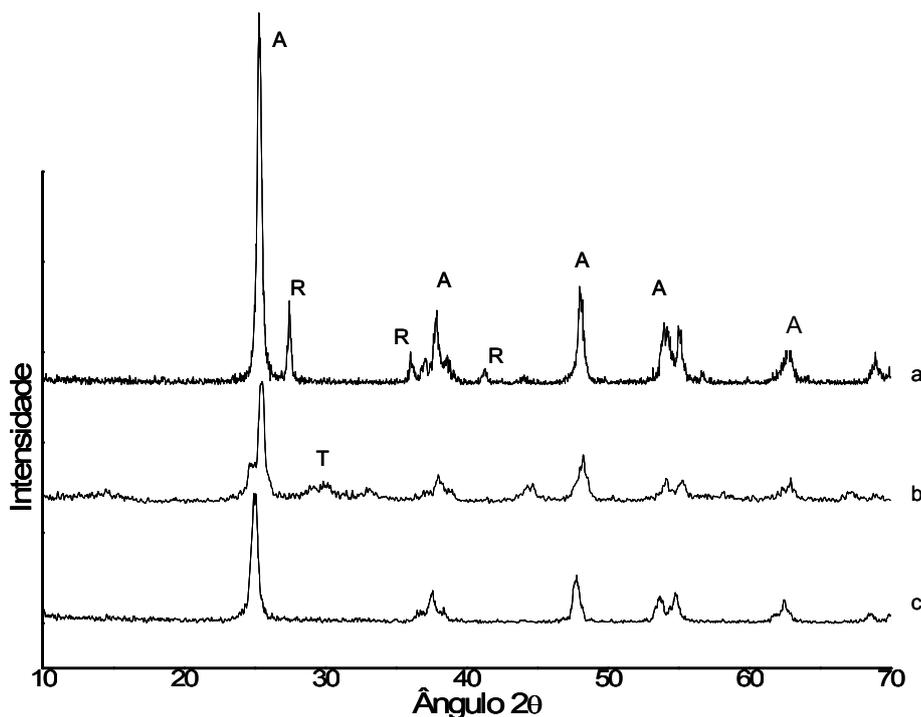


Figura 4.12 – Efeito do pH da solução de lavagem. a) TiO_2 P25, b) NTT-7-600, c) NTT-4-600. Sendo: A = anatase, R = rutile e T = titanatos de sódio

Tabela 4.2– Picos característicos dos padrões de anatase e rutile. (Fonte: AMCSD)

Anatase		Rutile	
Ângulo 2θ	Intensidade	Ângulo 2θ	Intensidade
25,23	100	27,45	100
37,72	20,20	36,10	44,71
47,89	28,21	41,27	19,12
53,77	17,94	54,36	55,50
54,89	17,65	56,66	16,59
62,51	13,73	69,05	19,68
74,83	10,28	62,80	7,86

4.3.2 Efeito da temperatura de calcinação

A Figura 4.13 apresenta os difratogramas de amostras tratadas no mesmo pH da solução de lavagem, porém, calcinadas a temperaturas diferentes. Observando-se o

difratograma da amostra que não foi calcinada, NTT-4, é notável a necessidade da calcinação para ordenação dos átomos no cristal, obtendo-se assim uma fase cristalina com picos bem definidos. Os difratogramas das amostras calcinadas a 500 e 600 °C são muito semelhantes, não indicando uma melhora significativa da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação.

Nas temperaturas verificadas não houve formação de rutilo, o que indica que é necessária uma temperatura superior a 600 °C para que haja a conversão da estrutura para rutilo.

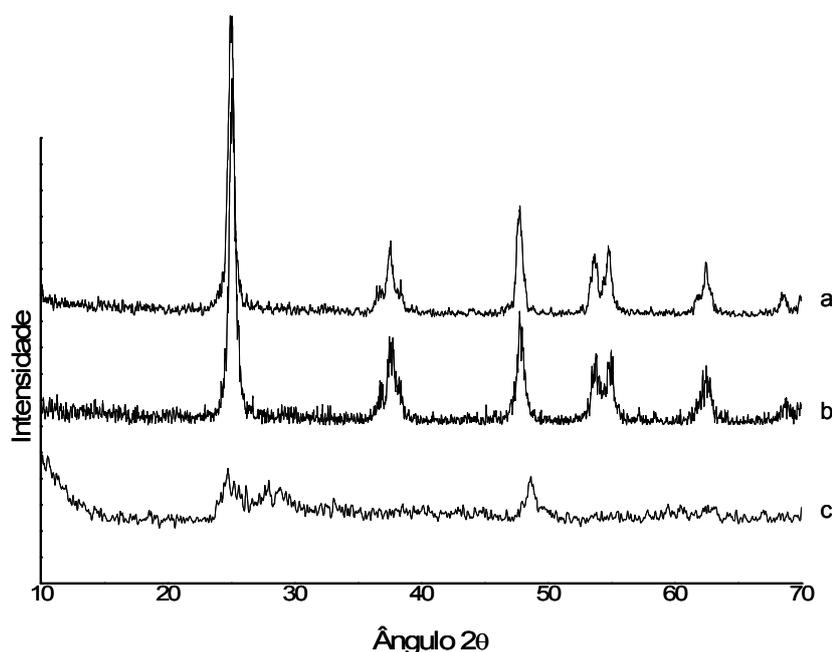


Figura 4.13 – Efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina de NTT. a) NTT-4-600, b) NTT-4-500, c) NTT-4.

4.3.3 Efeito do dopante

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas de algumas das amostras dopadas.

Huang *et al* (2007) avaliaram diferentes concentrações de dopantes e seu efeito na cristalinidade dos nanotubos. Verificaram que a intensidade dos picos de difração decresce com o aumento da concentração de dopante, possivelmente uma grande quantidade de nitrogênio dopada dificulta a formação de anatase. No presente estudo não foi possível mensurar a quantidade de nitrogênio que de fato foi incorporada à estrutura do nanotubo, logo não é possível afirmar nada sobre o efeito da concentração de dopante na cristalinidade do material. O que é possível verificar no difratograma da Figura 4.14 é que a amostra dopada

com uréia apresenta picos mais estreitos que as demais amostras. A pouca intensidade da amostra dopada com tiouréia pode ser atribuída à massa de material usada na análise.

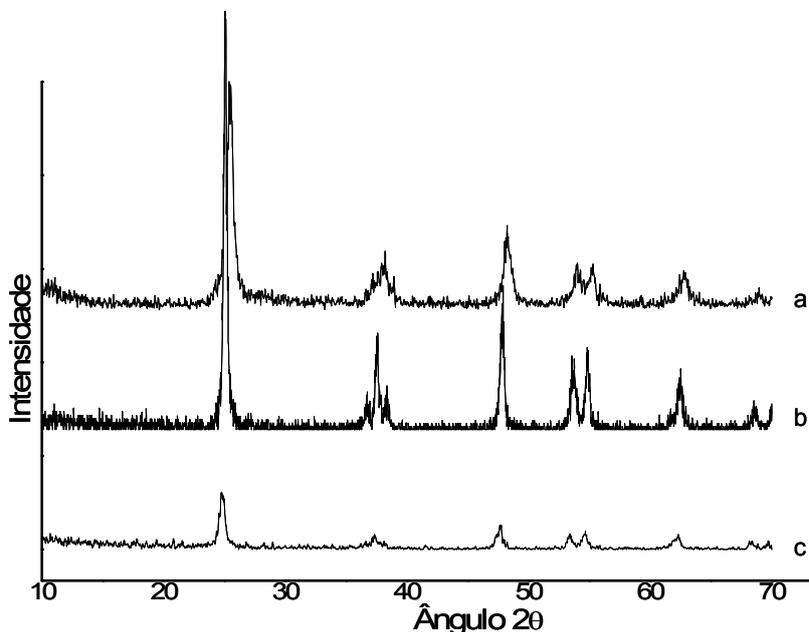


Figura 4.14 - Efeito do dopante na estrutura cristalina dos NTT. a) NTT-4-500/ NH_3^{II} , b) NTT-7-600/Uréia^I, c) NTT-4-500/Tiouréia^{II}.

De acordo com Lai *et al* (2010), a incorporação de átomos de nitrogênio na rede de TiO_2 através de ligações O-Ti-N pode inibir a transição de fases de anatase para rutilo. No presente trabalho não houve formação de rutilo, mesmo quando as amostras foram calcinadas a 600 °C. Os difratogramas apresentados na Figura 4.14 apresentam os mesmos picos característicos de anatase presentes nas amostras não dopadas.

4.4 Avaliação da morfologia

4.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 4.15 ilustra a imagem de MET de uma amostra de NTT obtida com pH de lavagem 7 e não calcinada. Pode-se constatar que a amostra apresenta estrutura cilíndrica, característica dos NTT. Constata-se que o diâmetro dos nanotubos está na ordem de 5 nm e o comprimento dos mesmos é superior a 100 nm.

Bavikin *et al* (2006) ressaltam que as paredes dos NTT são compostas por multicamadas, onde o número de camadas pode variar de duas a dez. Os NTT são formados pelo enrolamento de camadas de titanatos, obtendo-se assim um número diferente de camadas nas paredes. Quando calcinados, ocorre a desestruturação de parte dos NTT.

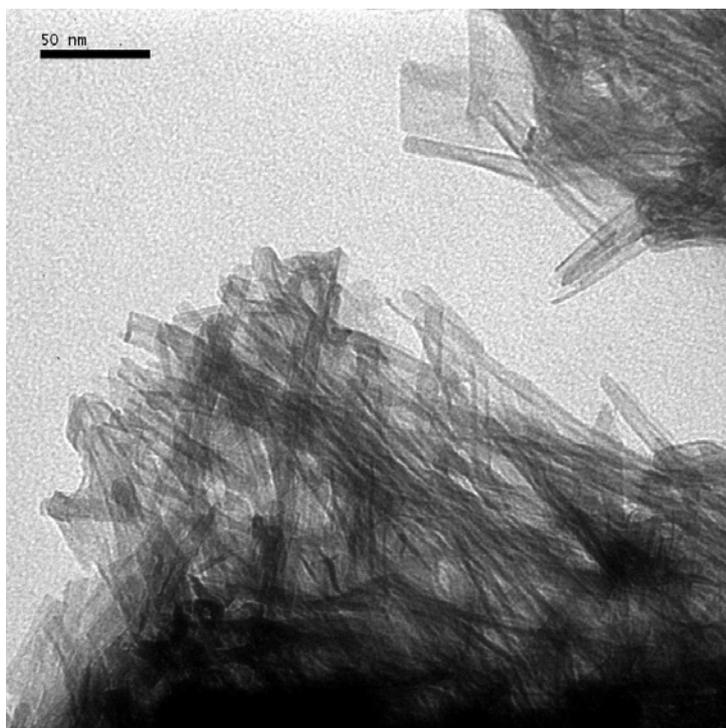


Figura 4.15 – Imagem de MET de uma amostra de NTT-7 não calcinada com aumento de 400 k.

4.4.2 Análise da área superficial específica

A Figura 4.16 apresenta algumas curvas de adsorção de N_2 , de modo a avaliar o efeito do pH da solução de lavagem e da temperatura de calcinação na área específica das amostras sintetizadas. De acordo com a classificação BDDT, as isotermas podem ser classificadas como tipo 3.

Observa-se que o fenômeno de histerese é mais acentuado na amostra não calcinada, o que indica a presença de mesoporos. As amostras calcinadas adsorvem uma quantidade menor de N_2 e a área correspondente à histerese se torna menor devido à diminuição do volume de poros de maior tamanho, como se pode observar na Figura 4.17.

Yu *et al* (2006)^a analisaram diferentes temperaturas de calcinação dos NTT e observaram que, quanto maior a temperatura de calcinação, maior é o deslocamento da zona de histerese para regiões de pressão relativa elevadas. No presente trabalho, além da

diminuição na área, observa-se o deslocamento da região de histerese com a calcinação, quando comparadas as amostras NTT-4 e NTT-4-600.

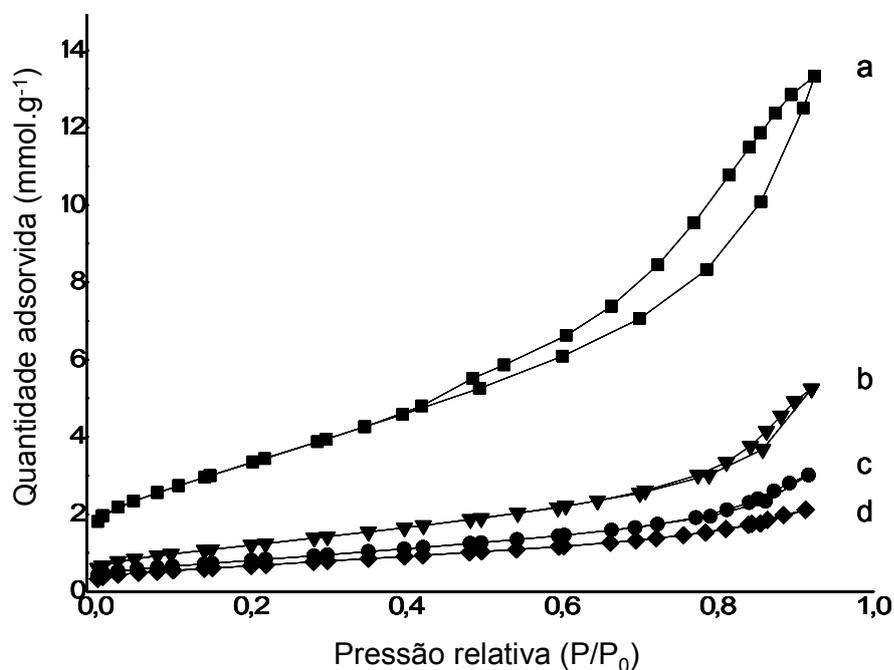


Figura 4.16 – Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para diferentes amostras. a) NTT-4, b) NTT-4-600, c) NTT-7-600, d) P25 Degussa.

Pode-se observar também que a amostra tratada a um pH 7 possui uma capacidade de adsorção menor do que a amostra tratada a pH 4.

A Figura 4.17 apresenta as curvas da distribuição de volume de poros. Observa-se que antes da calcinação os nanotubos apresentam uma larga distribuição de poros numa faixa de 20 a 100 Å. Quando calcinados, a distribuição de poros localiza-se próxima a 20 Å.

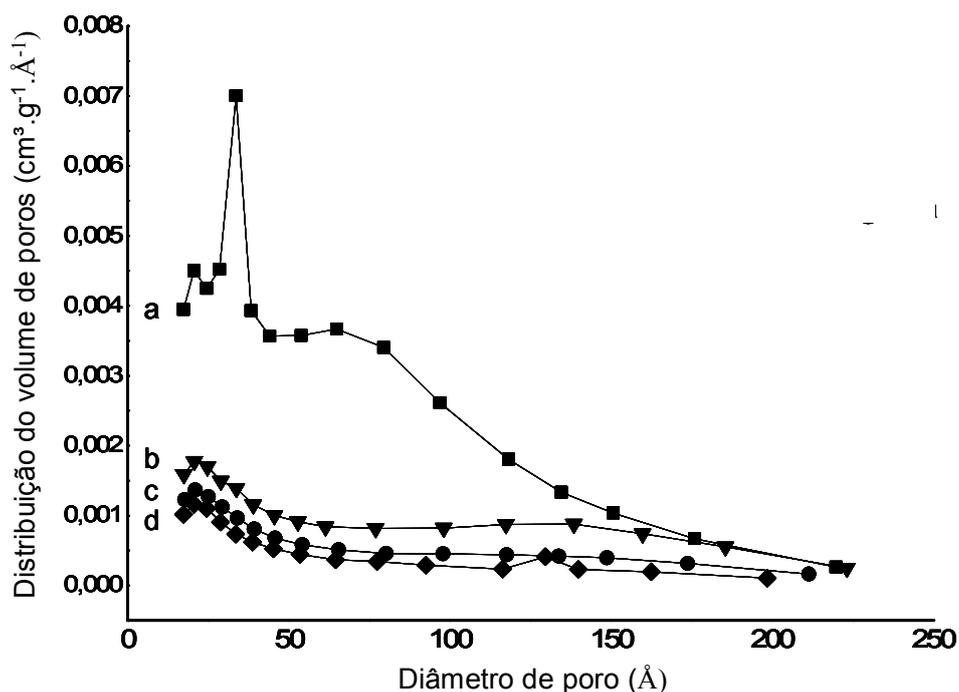


Figura 4.17 – Distribuição do tamanho de poros para diferentes amostras. a) NTT-4, b) NTT-4-600, c) NTT-7-600, d) P25 Degussa

A Tabela 4.3 apresenta os valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros de algumas amostras. Estes são parâmetros importantes que permitem inferir a respeito da atividade e seletividade de catalisadores sólidos.

Tabela 4.3 – Estrutura porosa dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V ($cm^3.g^{-1}$)	D (nm)
P25 Degussa	56	0,07	4,85
NTT-4	280	0,46	5,35
NTT-4-600	101	0,18	6,25
NTT-7-600	68	0,10	5,50
NTT-4-600/Uréia ^{II}	58	0,07	4,6
NTT-4-600/Tiouréia ^I	65	0,11	6,0
NTT-4-600/NH ₃ ^{III}	131	0,18	5,2

De acordo com as recomendações da IUPAC (2001), os sólidos com diâmetros de poros compreendidos entre 2 e 50 nm são denominados mesoporosos. Tanto o catalisador comercial como as amostras sintetizadas enquadram-se nesta classificação.

É notável o acréscimo no valor da área específica e do volume de poros do nanotubo em relação ao seu precursor P25, onde há um aumento de 56 para 280 $m^2.g^{-1}$. O tratamento

térmico empregado após a síntese causa a ruptura da estrutura tubular, diminuindo assim o valor da área específica. Isto pode ser observado comparando-se a amostra NTT-4 com NTT-4-600, cuja redução no valor da área é de 64%. Em relação ao pH da solução de lavagem, Lee *et al* (2007) citam que a remoção do íon sódio na etapa de lavagem proporciona o aumento da área específica, o que pode ser observado nas amostras NTT-4 e NTT-7, ambas calcinadas a 600 °C.

Em relação à dopagem, observa-se que uréia e tiouréia provocam uma diminuição no valor da área específica em relação à amostra não dopada, diferente do que acontece com a amostra dopada com amônia.

4.5 Determinação da energia de *band gap*

A seguir serão feitos alguns esclarecimentos de modo a facilitar a discussão do item 4.5. A Figura 4.18 apresenta uma curva característica de ERD, que será usada como modelo.

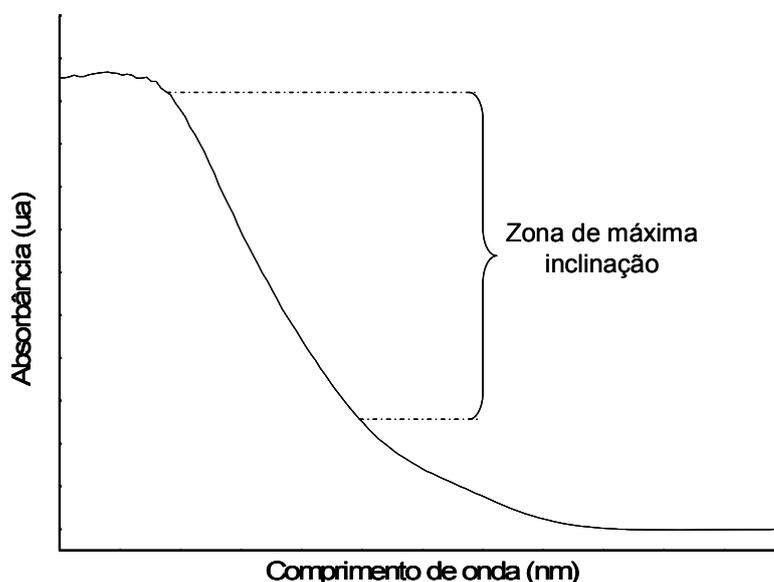


Figura 4.18 – Exemplo de uma curva de ERD.

A reta tangente é definida como a reta que melhor representa a zona da curva de máxima inclinação, indicada na Figura 4.18. O ponto onde a reta tangente intercepta o eixo x corresponde ao comprimento de onda característico do semiconductor, indicando a região onde ocorrerá a ativação do mesmo. Quando se aplica o valor do comprimento de onda característico na Equação (02), obtém-se o valor da energia de *band gap* do semiconductor.

A seguir são apresentados os resultados para determinação da energia de *band gap*. O procedimento para o cálculo de E_g está descrito no Apêndice B. A Figura 4.19 apresenta algumas curvas de absorção de amostras analisadas por ERD.

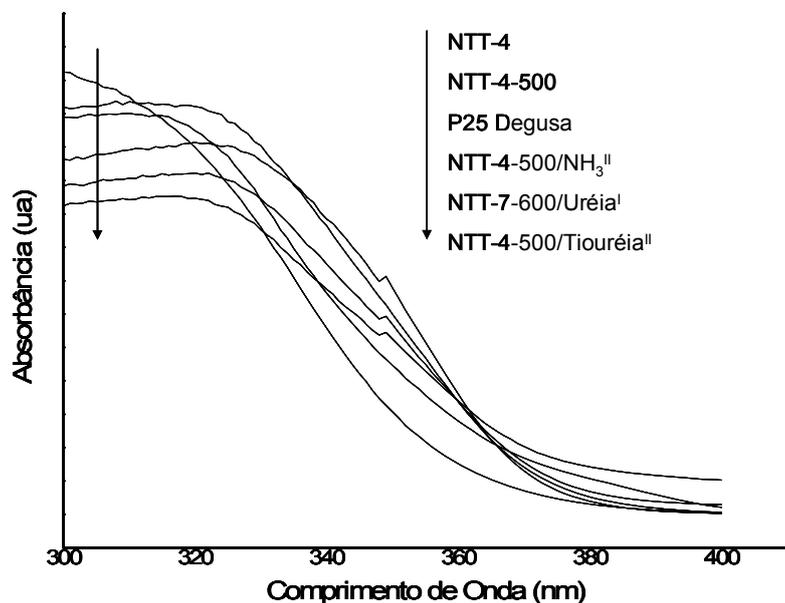


Figura 4.19 – Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras.

A calcinação promove o deslocamento na curva de absorção para uma região de maior comprimento de onda, deste modo, a amostra submetida à maior temperatura de calcinação possui a menor energia de *band gap*. O efeito deste deslocamento pode ser melhor visualizado na Figura 4.20. Os valores de E_g para diferentes amostras são apresentados na Tabela 4.4.

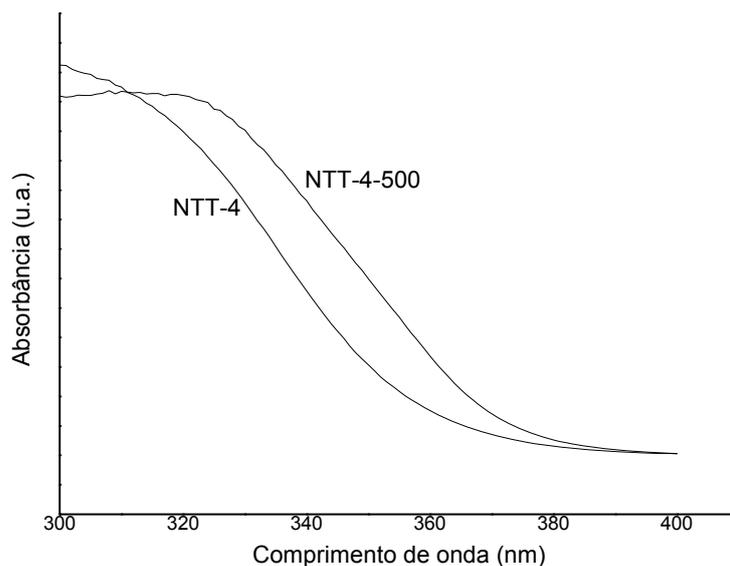


Figura 4.20 - Efeito da calcinação na curva de absorção dos NTT.

Tabela 4.4 – Valores de E_g (eV) para amostras não dopadas

Amostra	E_g (eV)
P25	3,33
NTT-4	3,40
NTT-4-500	3,28
NTT-4-600	3,19
NTT-7-600	3,15

A Figura 21 apresenta as curvas de absorção de um material dopado e não-dopado. Observa-se que as amostras dopadas apresentam uma maior inclinação da reta tangente, o que implica em um menor valor de E_g para estes catalisadores, possibilitando assim ativá-los com fótons de menor energia. A Tabela 4.5 apresenta os valores de E_g obtidos para as amostras dopadas.

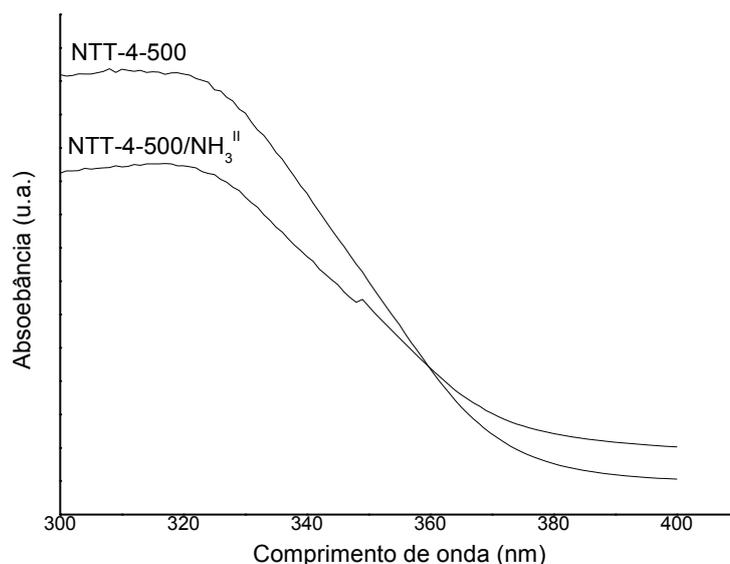


Figura 4.21 - Efeito da dopagem na curva de absorção dos NTT.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o menor valor de E_g corresponde à amostra de maior concentração de tiouréia, embora não se observe uma redução de E_g entre as amostras IV e II. Xiao e Ouyang (2011) avaliaram razões molares de tiouréia e titânio de 0 a 7 em amostras de NTT calcinadas a 350 °C. De acordo com sua pesquisa, quanto maior a concentração de tiouréia, maior o deslocamento da curva de absorção por ERD, devido à maior disponibilidade de átomos de nitrogênio que poderão ser incorporados à estrutura de TiO_2 , resultando num estreitamento da banda de *gap*

Tabela 4.5 – Valores de E_g (eV) para amostras dopadas

Amostra	Uréia		Tiouréia		Hid. Amônio	
	Ti:Uréia	E_g	Ti:Tiouréia	E_g	Ti:NH ₃	E_g
I	1:18	3,24	1:10	2,92	18:1	nd
II	1:10	3,04	1:8	3,21	6,2:1	3,27
III	1:5	nd	1:5	nd	1,8:1	3,11
IV	Lavado	3,22	Lavado	3,22	Lavado	3,33
V	Síntese*	nd	Síntese*	nd	6,2:1	2,98

nd = não determinada

* amostras que foram dopadas na etapa de síntese

A Tabela 4.5 mostra, também, que o aumento da razão molar de uréia não leva a diminuição de E_g dos NTT dopados.

Huang *et al* (2007) avaliaram o espectro de absorção de amostras de NTT dopadas com diferentes concentrações de amônia. Eles concluíram que a inclinação da curva é maior para concentrações maiores de dopante, o que também se observa no presente trabalho. Comparando-se as amostras II, III e V, dopadas com hidróxido de amônio, é possível verificar um decaimento no valor de E_g conforme há o aumento da concentração de dopante. O elevado valor de E_g da amostra IV pode estar relacionado ao fato de que esta foi submetida à filtração e lavagem antes da calcinação, o que ocasionou a remoção do excesso de dopante.

Deve-se ressaltar, entretanto, que as razões molares de dopantes aplicadas neste trabalho referem-se à solução do composto na qual os NTT foram mantidos por cinco dias, não sendo possível afirmar qual é a quantidade de nitrogênio que de fato incorporou-se à estrutura dos catalisadores.

4.6 Discussão dos resultados

A seguir será feita uma análise dos melhores resultados obtidos nos testes fotocatalíticos com radiação UV e visível, além do efeito da E_g na atividade fotocatalítica.

A Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos com as amostras que apresentaram maior degradação fotocatalítica sob radiação UV.

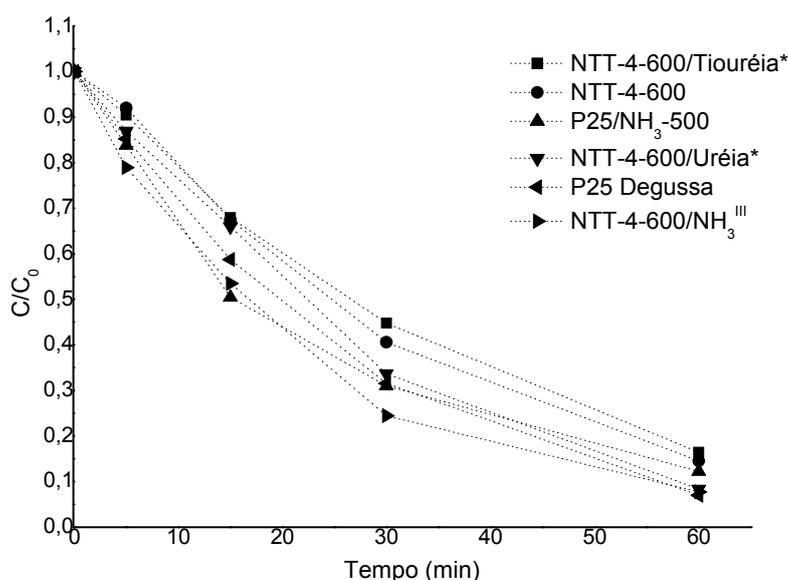


Figura 4.22 – Melhores resultados obtidos na fotodegradação de RB sob radiação UV ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Observa-se na Figura 4.22 que sob radiação ultravioleta as amostras apresentaram um bom desempenho na degradação fotocatalítica de RB, atingindo-se valores de degradação total (fotocatálise somada à fotólise) superiores a 85%. Considerando-se que nenhum catalisador sintetizado foi capaz de proporcionar uma fotodegradação sob radiação UV superior à do P25 Degussa, não é viável a síntese e dopagem de nanotubos de TiO_2 , pois estes não apresentaram uma melhora na atividade fotocatalítica para estas condições.

Na Figura 4.23 encontram-se os resultados obtidos com as amostras que apresentaram maior degradação fotocatalítica sob radiação visível. Todos os resultados consideram a ação do catalisador e fotólise.

É possível perceber o efeito positivo da dopagem na degradação com radiação visível comparando-se as curvas das amostras de NTT e P25 não dopadas. O composto nitrogenado que proporcionou a melhor atividade fotocatalítica ao NTT foi o hidróxido de amônio, onde foi possível atingir uma fotodegradação de 40% sob radiação visível com a amostra dopada $\text{NTT-7-600/NH}_3^{\text{V}}$, muito melhor que a amostra não dopada que apresenta apenas 10% de fotodegradação.

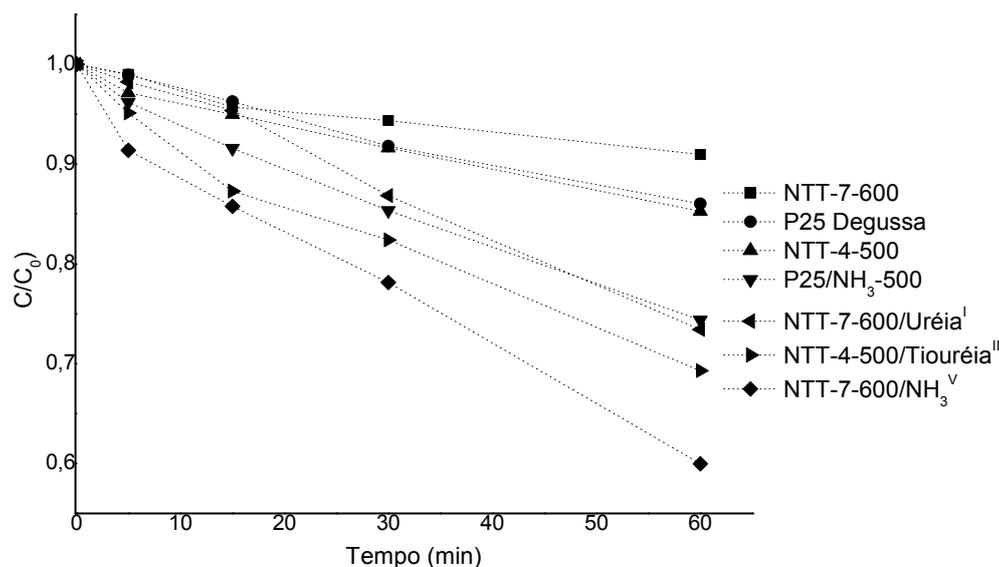


Figura 4.23 – Melhores resultados de degradação fotocatalítica de RB com radiação visível $C_{cat} = 0,70 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{RB} = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$).

De uma maneira geral, os catalisadores são mais ativos sob radiação UV do que sob radiação visível; para o P25, por exemplo, a relação k_{UV}/k_{VIS} é 16,7. A sua dopagem com amônia praticamente não altera o valor de k_{UV} , mas aumenta o de k_{VIS} , de tal maneira que a relação k_{UV}/k_{VIS} passa a ser 7,1. O catalisador NTT-7-600/NH₃^V, através da elevação do k_{VIS} deixou a relação k_{UV}/k_{VIS} em apenas 3,0. Ou seja, a diminuição do valor desta razão corresponde ao aumento da atividade fotocatalítica sob radiação visível.

Em relação à energia de *gap*, listada na Tabela 4.6, observa-se que, para as amostras dopadas que apresentaram melhor desempenho fotocatalítico sob radiação visível, a diminuição de E_g corresponde ao aumento da atividade fotocatalítica. Ou seja, a amostra NTT-7-600/NH₃^V apresenta um valor de E_g de 2,98 eV e uma constante cinética de $0,0086 \text{ min}^{-1}$, enquanto que as amostras NTT-4-500/Tiouréia^{II} e NTT-7-600/Uréia^I apresentaram valores de E_g de aproximadamente 3,2 eV e k de $0,0063$ e $0,0050 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Muitos autores citam o surgimento de um tom amarelado nas amostras dopadas (HUANG et al, 2007; GENG et al, 2009, PENG et al, 2010), o que também foi constatado neste trabalho, indicando que o material está absorvendo comprimentos de onda na região do visível. Porém, apenas a absorção na região do visível não significa que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica. Este fato pode estar relacionado à taxa de recombinação do par elétron-lacuna que não permite que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as espécies adsorvidas (IN et al, 2006).

Tabela 4.6 – Valores das constantes cinéticas e energia de *band gap* para as amostras com melhor desempenho fotocatalítico.

Amostra	k_{UV} (min^{-1})	$k_{vis.}$ (min^{-1})	E_g (eV)
P25	0,0434	0,0026	3,33
NTT-4-500	0,0300	0,0028	3,28
NTT-7-600	0,0176	0,0017	3,15
NTT-7-600/Uréia ^I	0,0269	0,0050	3,24
NTT-4-500/Tiouréia ^{II}	0,0238	0,0063	3,21
NTT-7-600/NH ₃ ^{IV}	0,0256	0,0086	2,98

Além da energia de *band gap*, outros fatores, tais como tamanho da partícula e defeitos superficiais, também influem no desempenho fotocatalítico dos materiais. A transição no espectro de absorção é sutil e muitos catalisadores apresentam seu comprimento de onda característico nesta região de transição. Deve-se, portanto, induzir a formação de bandas intermediárias, através de dopantes, diminuindo assim sua energia de *band gap*, mas tendo em vista que é necessário evitar a recombinação do par elétron-lacuna, aumentando assim sua atividade fotocatalítica.

Dentre as metodologias adotadas neste trabalho, foi possível constatar que o tratamento ácido seguido da dopagem dos NTT com hidróxido de amônio é a melhor técnica para obter catalisadores com boa atividade fotocatalítica sob radiação visível. A determinação da área superficial específica indica que a dopagem com hidróxido de amônio possibilita a manutenção de um grande valor de área específica, favorecendo assim a adsorção das moléculas orgânicas na superfície do catalisador.

De um modo geral, observa-se que as amostras que apresentaram boa cristalinidade e elevada área específica são as que apresentam melhor aplicação em fotocatalise. Somando-se estas características com a capacidade de adsorção de fótons de luz visível obtém-se um catalisador mais eficiente na degradação de moléculas orgânicas sob radiação de luz visível.

Em suma, a obtenção de nanotubos de titanatos e sua posterior dopagem com nitrogênio é uma técnica que permite a aplicação deste materiais como fotocatalisadores para atuar sob radiação visível, uma vez que os custos operacionais de uma célula fotocatalítica que emprega estes materiais podem ser reduzidos, através do aproveitamento da energia solar.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

Este trabalho apresenta o estudo da atividade fotocatalítica e características morfológicas de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio.

A análise da estrutura cristalina dos materiais sintetizados revelou a presença apenas da fase anatase, que possui atividade fotocatalítica, e as amostras dopadas não apresentaram alterações em sua cristalografia.

Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, é possível visualizar estruturas cilíndricas na amostra não calcinada, indicando uma conversão total das partículas de TiO₂ em nanotubos.

Os resultados obtidos através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ indicam que os nanotubos são estruturas mesoporosas, com uma área específica maior que o precursor P25. Verificou-se também a diminuição do valor da área específica e volume de poros com o aumento da temperatura de calcinação dos nanotubos.

O espectro de absorção UV/Vis, obtido através da técnica de espectroscopia de refletância difusa, mostra o deslocamento das curvas de absorção para as amostras dopadas, indicando assim sua redução na energia de *band gap*. Entretanto, a absorção de comprimentos de onda na região do visível não assegura um aumento na atividade fotocatalítica, pois, esta depende da taxa de recombinação das espécies fotogeradas.

A atividade fotocatalítica dos nanotubos foi verificada tanto sob radiação UV como sob radiação visível. Inicialmente foi feito um estudo para determinar a melhor condição das variáveis de pós-tratamento, sendo que a variação do pH da solução de lavagem demonstrou que uma quantidade intermediária de sódio remanescente é benéfica à atividade fotocatalítica. Nas diferentes temperaturas de calcinação avaliadas não houve formação de rutilo, sendo que o melhor resultado fotocatalítico foi para a amostra de pH 4 calcinada a 600 °C.

Como era esperado, sob radiação UV o catalisador comercial P25 apresentou o melhor desempenho, degradando 93% de rodamina B em uma hora de reação. Sob radiação visível, entretanto, algumas amostras de nanotubos dopados apresentaram boa atividade fotocatalítica, superando o P25. Dentre elas, as que apresentaram os melhores resultados foram NTT-7-600/NH₃^V, com uma constante cinética para radiação visível de 0,0086 min⁻¹ e NTT-4-500/Tiouréia^{II} com k igual a 0,0063 min⁻¹. Avaliando-se a dopagem do catalisador comercial, submetido ao mesmo processo de dopagem que a amostra NTT-4-500/NH₃^{II}, este apresentou uma eficiência fotocatalítica menor que o nanotubo dopado.

Foi proposto um novo procedimento para dopagem, que consistiu em adicionar o dopante durante o tratamento hidrotérmico. Os resultados dos ensaios fotocatalíticos mostraram que estes catalisadores não foram eficientes sob radiação visível, o que indica que a dopagem é mais bem sucedida após a síntese e lavagem ácida dos nanotubos.

O uso da energia solar para ativação dos nanotubos dopados deve ser estudado, pois é uma fonte de radiação luminosa que dispensa o uso de lâmpadas, tornando-se mais favorável ao meio ambiente por não consumir energia elétrica.

A possibilidade de imobilização do catalisador e diferentes arranjos para a fonte luminosa devem ser explorados, de modo a potencializar a reação fotocatalítica. Uma verificação interessante é a possibilidade de recuperação e reutilização dos nanotubos, avaliando-se a viabilidade deste processo e o tempo de desativação dos mesmos.

Referências bibliográficas

- AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist.
- Rutilo: SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C., American Mineralogist v. 80, p. 448-453, 1995.
- Anatase: HORN, M.; SCHWERDTFEGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Zeitschrift fur Kristallographie, v. 136, p. 273-281, 1972.
- AN, Huiqin; ZHOU, Jian; LI, Junxia; ZHU, Baolin; WANG, Shurong; ZHANG, Shoumin; WU, Shihua; HUANG, Weiping. **Deposition of Pt on the stable nanotubular TiO₂ and its photocatalytic performance.** Catalysis Communications, v. 11, p. 175–179, 2009.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxygen process (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis Today, v.53, p. 51-59, 1999.
- ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-Light **Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides.** Science, v. 293, p. 269-271, 2001.
- BAVYKIN, Dmitry V.; PARMON, Valentin N.; LAPKIN, Alexei A.; WALSH, Frank C. **The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes.** Journal of Materials Chemistry, v.14, p. 3370-3377, 2004.
- BAVYKIN, Dmitry V.; GORDEEV, Sergey N.; MOSKALENKO, Andriy V.; LAPKIN, Alexei A.; WALSH, Frank C. **Apparent two-dimensional behavior of TiO₂ nanotubes revealed by light absorption and luminescence.** Journal Phys. Chem. B, v. 109, N°. 18, p. 8565-8569, 2005.
- BAVYKIN, Dmitry V.; FRIEDRICH, Jens M.; WALSH, Frank C. **Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications.** Advanced Materials, v.18, p. 2807–2824, 2006.
- BAI, Y.; CAO, Y.; ZHANG, J.; WANG, M.; LI, R.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S.M.; GRAETZEL, M. **High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent free electrolytes produced from eutectic melts.** Nat. Mater., v.7, p. 626–630, 2008.
- BRUCE, Peter G.; ARMSTRONG, Graham; ARMSTRONG, A. Robert; CANALES, Jesús. **Nanotubes with the TiO₂-B structure.** Chem. Commun., p. 2454-2456, 2005.
- CARDOSO, Viviane de A.; SOUZA, Antonio G. de; SARTORATTO, Patrícia P. C.; NUNES, Liliane M. **The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates.** Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 248, p. 145-149, 2004.

CAVICCHIOLI, Andrea; GUTZ, Ivano G. R. **O Uso de Radiação Ultravioleta para o Pré-Tratamento de Amostras em Análise Inorgânica.** Quim. Nova, Vol. 26, Nº. 6, p. 913-921, 2003.

CHEN, Qing; ZHOU, Wuzong; DU, Gaohui; PENG, Lian-Mao. **Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment.** Advanced Materials, v. 14, p. 1208-1211, 2002.

CHEN, Weiping; GUO, Xinyong; ZHANG, Shunli; JIN, Zhensheng. **TEM Study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes.** Journal of Nanoparticle Research, v. 9, p. 1173–1180, 2007.

CHONG, Meng Nan; JIN, Bo; CHOW, Christopher W.K.; SAINT, Chris. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A Review.** Water Research, v. 44, p. 2997 – 3027, 2010.

COSTA, Leonardo L.; PRADO, Alexandre G.S. **TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 201, p. 45–49, 2009.

DONG, Fan; ZHAO, Weirong; WU, Zhongbiao; GUO, Sen. **Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition.** Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 763–770, 2009.

ESPINDOLA, Juliana da Silveira. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água.** 2010. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FENG, Caixia; WANG, Yan; JIN, Zhensheng; ZHANG, Jiwei; ZHANG, Shunli; WU, Zhishen; ZHANG, Zhijun. **Photoactive centers responsible for visible-light photoactivity of N-doped TiO₂.** New Journal of Chemistry, v. 32, p. 1038-1047, 2008.

FERREIRA, Odair P.; SOUZA FILHO, Antônio G.; MENDES FILHO, Josué; ALVES, Oswaldo L. **Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes.** J. Braz. Chem. Soc., v. 17, Nº 2, p. 393-402, 2006.

FORBES, Peter. **Surpreendentes materiais autolimpantes.** Scientific American Brasil, ano 6, nº 72. Setembro, p. 71-72, 2008.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.

GENG, Jiaqing; YANG, Dong; ZHU, Juhong; CHEN, Daimei; JIANG, Zhongyi. **Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method.** Materials Research Bulletin, v. 44, p. 146–150, 2009.

GHICOV, Andrei; MACAK, Jan M.; TSUCHIYA, Hiroaki; KUNZE, Julia; HAEUBLEIN, Volker; FREY, Lothar; SCHMUKI, Patrik. **Ion implantation and annealing for an efficient N-Doping of TiO₂ nanotubes.** Nano Letters, v. 6, Nº 5, p. 1080-1082, 2006.

- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- GONG, Dawei; GRIMES, Craig A.; VARGHESE, Oomman K.; HU, Wenchong; SINGH, R. S.; CHEN, Zhi; DICKEY, Elizabeth C. **Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation.** *Journal of Material Research*, v. 16, p. 3331-3334, 2001.
- HAUFFE, W.; DOERFLER, K. **Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces.** *Journal of Catalysis*, v. 3, p.156-170, 1964.
- HERRMANN, J. M. **Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HERRMANN, Jean-Marie. **Photocatalysis Fundamentals revisited to avoid several misconceptions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 461–468, 2010.
- HUANG, L. H.; SUN, C.; LIU, Y. L. **Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light.** *Applied Surface Science*, v. 253, p. 7029–7035, 2007.
- IHARA, T.; MIYOSHI, M.; IRIYAMA, Y.; MATSUMOTO, O.; SUGIHARA, S. **Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 403–409, 2003.
- IN, Suil; ORLOV, Alexander; GARCIA, Felipe; TIKHOV, Mintcho; WRIGHT, Dominic S.; LAMBERT, Richard M. **Efficient visible light-active N-doped TiO₂ photocatalysts by a reproducible and controllable synthetic route.** *Chem. Comm.* p. 4236-4238, 2006.
- IUPAC Recommendations. **Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts.** *Pure Appl. Chem.*, v. 73, N° 2, p. 381–394, 2001.
- JIANG, Zheng; Yang, Fan; Luo, Nianjun; CHU, Bryan T. T.; SUN, Deyin; SHI, Huahong; XIAO, Tiancun; Edwards, Peter P. **Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis.** *Chem. Commun.*, p. 6372–6374, 2008.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. **Formation of titanium oxide nanotube.** *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998.
- KASUGA, Tomoko; HIRAMATSU, Masayoshi; HOSON, Akihiko; SEKINO, Toru; NIIHARA, Koichi. **Titanium nanotubes prepared by chemical.** *Advanced Materials*, v. 11, N° 15, p. 1307-1311, 1999.
- KONGKANAND, A.; TVRDY, K.; TAKECHI, K.; KUNO, M.; KAMAT, P.V.; **Quantum dot solar cells: tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture.** *Journal of American Chemistry Society*, v. 130, p. 4007–4015, 2008.

LAI, Yue-Kun; HUANG, Jian-Ying; ZHANG, Hui-Fang; SUBRAMANIAM, Vishnu-Priya, TANG, Yu-Xin; GONG, Dang-Guo; SUNDAR, Latha; SUN, Lan; CHEN, Zhong; LIN, Chang-Jian. **Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources.** Journal of Hazardous Materials, v. 184, p. 855–863, 2010.

LEE, Chung-Kung; LYU, Meng-Du; LIU, Shin-Shou; CHEN, Huang-Chi. **The synthetic parameters for the preparation of nanotubular titanate with highly photocatalytic activity.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 40, p. 463–470, 2009.

LEE Chung-Kung; WANG, Cheng-Cai; LYU, Meng-Du; JUANG, Lain-Chuen; LIU, Shin-Shou; HUNG, Shui-Hung. **Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 316, p. 562–569, 2007.

LI, Wenjiang; FU, Tao; XIE, Fei; YU, Shaofeng; HE, Sailing. **The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability.** Materials Letters, v. 61, p. 730–735, 2007.

LIN, Chiu-Hsun; CHIEN, Shu-Hua; CHAO, Jiunn-Hsing; SHEU, Chyi-Yang; CHENG, Yu-Cheng; HUANG, Ya-Jean; TSAI, Chih-Hsiang. **The synthesis of sulfated titanium oxide nanotubes.** Catalysis Letters, v. 80, p. 153-159, 2002.

LIN, Dong; XI, Cao Guo-; YING, Ma; LIN, Jia Xiao-; TIAN, **Enhanced photocatalytic degradation properties of nitrogen-doped titania nanotube arrays.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 19, p. 1583-1587, 2009.

LIU, Gang; LI, Guangshe; QIU, Xiaoqing; LI, Liping. **Synthesis of ZnO/Titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation.** Journal of Alloys and Compounds, v. 481, p. 492–497, 2009.

LIU, Min; PIAO, Lingyu; JU, Siting; LU, Weiming; ZHAO, Lei; ZHOU, Chunlan; WANG, Wenjing. **Fabrication of micrometer-scale spherical titanate nanotube assemblies with high specific surface area.** Materials Letters, v. 64, p. 1204–1207, 2010.

LIU, Haijin; LIU, Guoguang; XIE, Guohong; ZHANG, Minli; HOU, Zehua; HE, Zhanwei. **Gd³⁺, N-codoped trititanate nanotubes: Preparation, characterization and photocatalytic activity.** Applied Surface Science, v. 257, p. 3728–3732, 2011.

MA, Renzhi; BANDO, Yoshio; SASAKI, Takayoshi. **Directly rolling nanosheets into nanotubes.** Journal of Physical Chemistry B, v.108, p. 2115-2119, 2004.

MA, Renzhi; FUKUDA, Katsutoshi; SASAKI, Takayoshi; OSADA, Minoru; BANDO, Yoshio. **Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations.** J. Phys. Chem. B, v. 109, p. 6210-6214, 2005.

MA, Yutao; LIN, Yuan; XIAO, Xurui; ZHOU, Xiaowen; LI, Xueping. **Sonication–hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors.** Materials Research Bulletin, v. 41, p. 237–243, 2006.

MA, H.; MA, G.H.; WANG, W.J.; GAO, X.X.; MA, H.L. **Size-dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots**. Chinese Phys. B, v. 17, p. 1280–1285, 2008.

MAZZARINO, Italo; PICCININI, Paola, SPINELLI, Luca. **Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors**. Catalysis Today, v. 48, p. 315-321, 1999.

MOZIA, Sylwia; BOROWIAK-PALEŃ, Ewa; PRZEPIÓRSKI, Jacek; GRZMIL, Barbara; TSUMURA, Tomoki; TOYODA, Masahiro; GRZECHULSKA-DAMSZEL, Joanna; MORAWSKI, Antoni W. **Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 71, p. 263–272, 2010.

NAKAHIRA, A.; KATO, W.; TAMAI, M.; ISSHIKI, T.; NISHIO, K.; ARITANI, H. **Synthesis of nanotube from a layered $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ in a hydrothermal treatment using various titania sources**. Journal of Materials Science, v. 39, p. 4239 – 4245, 2004.

NAKAMURA, Ryuhei; TANAKA, Tomoaki; NAKATO, Yoshihiro. **Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-Doped TiO_2 film electrodes**. J. Phys. Chem. B, v. 108, p. 10617-10620, 2004.

OHNO, Teruhisa; SARUKAWA, Koji; TOKIEDA, Kojiro; MATSUMURA, Michio. **Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases**. Journal of Catalysis, v. 203, p. 82–86, 2001.

OU, Hsin-Hung, LO, Shang-Lien. **Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application**. Separation and Purification Technology, v. 58, p. 179–191, 2007.

PANG, Yean Ling; BHATIA, Subhash; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. **Process behavior of TiO_2 nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution**. Separation and Purification Technology, doi:10.1016/j.seppur.2010.12.023, 2010.

PENG, L.-M.; DU, G. H.; CHEN, Q.; CHE, R. C.; YUAN, Z. Y.; **Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes**. Applied Physics Letters, v. 79, p. 3702-3704, 2001.

PENG, Yen-Ping; LO, Shang-Lien; OU, Hsin-Hung; LAI, Shiau-Wu. **Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-Doped titanate nanotubos for visible-light-responsive photocatalysis**. Journal of Hazardous Materials, v. 183, p. 754–758, 2010.

PERA-TITUS, Marc; GARCÍA-MOLINA, Verónica; BAÑOS, Miguel A.; GIMÉNEZA, Jaime; ESPLUGAS, Santiago. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 47, p. 219–256, 2004.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. Cerâmica, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANO, Taizo; PUZENAT, Eric; GUILLARD, Chantal; GEANTET, Christophe; MATSUZAWA, Sadao. **Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 284, p. 127–133, 2008.

SASAKI, Takayoshi; KOMATSU, Yu; FUJIKI, Yoshinori. **Rb⁺ and Cs⁺ incorporation mechanism and hydrate structures of layered hydrous titanium dioxide.** Inorganic Chemistry, v. 28, p. 2776-2779, 1989.

SHOKUH FAR, T.; GAO, Q.; ASHTANA, A.; WALZACK, K.; HEIDEN, P.; FRIEDRICH, C. **Structural instabilities in TiO₂ nanotubes.** Journal of Applied Physics, v. 108, 104310 p.1-5, 2010.

SKOOG, Douglas A.; WEST Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8ª ed. São Paulo: Thomson, 2006. p. 999.

SOARES, Edilberto Toscani. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis.** 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. **Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment.** Chem. Mater., v.16, p. 4352-4358, 2004.

TSAI, Chien-Cheng; TENG, Hsisheng. **Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments.** Chem. Mater., v. 18, p. 367-373, 2006.

TRISTAO, J.C.; MAGALHÃES, F.; CORIO, P.; SANSIVIEIRO, M.T.C.; **Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite,** J. Photochem. Photobiol., v. 181, p. 152–157, 2006.

VIRIYA-EMPIKULA, Nawin; CHARINPANITKUL, Tawatchai; SANO, Noriaki; SOOTTITANTAWAT, Apinan; KIKUCHI, Takeyuki; FAUNGNAWAKIJ, Kajornsak; TANTHAPANICHAKOON, Wiwut. **Effect of preparation variables on morphology and anatase–brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures.** Materials Chemistry and Physics, v. 118, p. 254–258, 2009.

VITIELLO, R.P.; MACAK, J.M.; GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; DICK, L.F.P.; SCHMUKI, P. **N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes heat treatment in ammonia.** Electrochemistry Communications, v. 8, p. 544–548, 2006.

WANG, Yan; FENG, Caixia; JIN, Zhensheng; ZHANG, Jiwei; YANG, Jianjun; ZHANG, Shunli. **A novel N-doped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 260, p. 1-3, 2006.

WANG, Yan; FENG, Caixia; ZHANG, Min; YANG, Jianjun; ZHANG, Zhijun. **Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-**

trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, p. 84–90, 2010.

WEI, Mingdeng; KONISHI, Yoshinari; ZHOU, Haoshen; SUGIHARA, Hideki; ARAKAWA, Hironori. **Formation of nanotubes TiO₂ from layered titanate particles by a soft chemical process.** Solid State Communications, v. 133, p. 493–497, 2005.

XIAO, Ning; LI, Zhonghua; LIU, Jiawen; GAO, Yuan. **Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotube thin films.** Thin Solid Films, v. 519, p. 541–548, 2010.

XIAO, Qi; OUYANG, Linli. **Photocatalytic photodegradation of xanthate over C,N,S-Tridoped TiO₂ nanotubes under visible light irradiation.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 72, p. 39–44, 2011.

YANG, Shaogui; LIU, Yazhi; SUN, Cheng. **Preparation of anatase TiO₂/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution.** Applied Catalysis A: General, v. 301, p. 284–291, 2006.

a) YU, Jiaguo; YU, Huogen; CHENG, Bei; TRAPALIS, C. **Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 249, p. 135–142, 2006.

b) YU, Jiaguo; YU, Huogen; CHENG, Bei; ZHOU, Minghua; ZHAO, Xiujian. **Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 253, p. 112–118, 2006.

ZHENG, Shourong; YIN, Daqiang; MIAO, Wei; ANDERSON, George K. **Cr(VI) photoreduction catalysed by ion-exchangeable layered compounds.** J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 117, p. 105–109, 1998.

Apêndice A

A seguir são apresentados os dados experimentais obtidos durante a realização dos ensaios fotocatalíticos. Para obtenção do valor da constante cinética da reação, k , utiliza-se a equação da reta formada pelos pontos $\ln(C_0/C)$, provenientes da Equação (05). Utilizando como exemplo a equação obtida na Condição E01 pelo software Excel 2007:

$$\text{Equação da reta: } y = 0,024x \quad (R^2 = 0,9911)$$

Sendo y o valor de $\ln(C_0/C)$ e x o tempo, o coeficiente angular da equação fornece o valor de k .

Tabela A1 – Dados experimentais fotocatalise com radiação UV

Condição E01				Condição E02			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,7846	---	---	-60	0,7925	---	---
0	0,6960	1	0	0	0,4821	1	0
5	0,6464	0,9287	0,0739	5	0,4430	0,9190	0,0844
15	0,5165	0,7421	0,2982	15	0,3588	0,7443	0,2952
30	0,3627	0,5211	0,6517	30	0,2606	0,5405	0,6151
60	0,1568	0,2253	1,4901	60	0,1373	0,2847	1,2559
Condição E03				Condição E04			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3826	---	---	-60	0,3744	---	---
0	0,25125	1	0	0	0,1977	1	0
5	0,1924	0,7657	0,26682	5	0,1561	0,7895	0,2362
15	0,1395	0,5552	0,5883	15	0,1058	0,5351	0,6252
30	0,0808	0,3215	1,1344	30	0,0483	0,2443	1,4093
60	0,02445	0,0973	2,3298	60	0,0153	0,0773	2,5588
Condição E05				Condição E06			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3455	---	---	-60	0,3422	---	---
0	0,17875	1	0	0	0,2709	1	0
5	0,1607	0,8990	0,1064	5	0,259	0,9177	0,0858
15	0,14865	0,8316	0,1843	15	0,219	0,8036	0,2185
30	0,11495	0,6430	0,4414	30	0,1816	0,6394	0,4470
60	0,07235	0,4047	0,9044	60	0,1292	0,4291	0,8459

Condição E07				Condição E08			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3572	---	---	-60	0,3799	---	---
0	0,1587	1	0	0	0,2214	1	0
5	0,1486	0,9363	0,0657	5	0,1966	0,8877	0,1190
15	0,1231	0,7757	0,2539	15	0,1445	0,6525	0,4269
30	0,1009	0,6359	0,4527	30	0,0954	0,4307	0,8421
60	0,0720	0,4535	0,7906	60	0,0421	0,1901	1,6601
Condição E09				Condição E10			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3975	---	---	-60	0,3870	---	---
0	0,2081	1	0	0	0,2167	1	0
5	0,1747	0,8392	0,1751	5	0,1994	0,9201	0,0832
15	0,1300	0,6247	0,4703	15	0,1461	0,6744	0,3938
30	0,0812	0,3903	0,9407	30	0,0879	0,4058	0,9017
60	0,0354	0,1700	1,7715	60	0,0315	0,1453	1,9285
Condição E11				Condição E12			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3932	---	---	-60	0,3958	---	---
0	0,2734	1	0	0	0,1551	1	0
5	0,2272	0,8308	0,1852	5	0,1394	0,8988	0,1066
15	0,1797	0,6571	0,4198	15	0,1232	0,7943	0,2301
30	0,129	0,4717	0,7513	30	0,0810	0,5223	0,6493
60	0,0887	0,3245	1,1252	60	0,0509	0,3280	1,1145
Condição E13				NTT-7-600/Uréia^I			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3941	---	---	-60	0,3764	---	---
0	0,2484	1	0	0	0,2810	1	0
5	0,2039	0,8208	0,1973	5	0,2176	0,7742	0,2558
15	0,1813	0,7299	0,3148	15	0,1704	0,6064	0,5000
30	0,1393	0,5606	0,5786	30	0,1178	0,4191	0,8695
60	0,0905	0,3642	1,009	60	0,0598	0,2127	1,5475
NTT-4-600/Uréia^{II}				NTT-4-600/Uréia^{III}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3751	---	---	-60	0,3703	---	---
0	0,333	1	0	0	0,3367	1	0
5	0,3202	0,9617	0,0390	5	0,3183	0,9455	0,0560
15	0,2793	0,8387	0,1758	15	0,2684	0,7972	0,2265
30	0,2393	0,7186	0,3304	30	0,2079	0,6176	0,4818
60	0,1650	0,4954	0,7021	60	0,1249	0,3709	0,9916
NTT-4-600/Uréia^{IV}				NTT-4-600/Uréia[*]			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3643	---	---	-60	0,3651	---	---
0	0,3278	1	0	0	0,3324	1	0
5	0,3193	0,9740	0,0262	5	0,2888	0,8689	0,1404
15	0,2945	0,8984	0,1071	15	0,2192	0,6594	0,4163
30	0,2705	0,8250	0,1922	30	0,1118	0,3363	1,0896
60	0,2299	0,7013	0,3546	60	0,0278	0,0836	2,4813

NTT-4-600/Tiouréia ^I				NTT-4-500/Tiouréia ^{II}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3694	---	---	-60	0,3740	---	---
0	0,3384	1	0	0	0,2200	1	0
5	0,3124	0,9233	0,0797	5	0,2026	0,9211	0,0821
15	0,2613	0,7723	0,2583	15	0,1504	0,6836	0,3803
30	0,1935	0,5719	0,5586	30	0,1161	0,5279	0,6387
60	0,1162	0,3435	1,0684	60	0,0508	0,2309	1,4657
NTT-4-600/Tiouréia ^{III}				NTT-4-600/Tiouréia ^{IV}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3824	---	---	-60	0,3757	---	---
0	0,3542	1	0	0	0,3511	1	0
5	0,3210	0,9062	0,0984	5	0,3403	0,9692	0,0312
15	0,2649	0,7480	0,2903	15	0,3107	0,8849	0,1222
30	0,1969	0,5560	0,5869	30	0,2954	0,8413	0,1727
60	0,1020	0,2879	1,2448	60	0,2302	0,6557	0,4219
NTT-4-600/Tiouréia*				NTT-4-600/NH ₃ ^I			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3690	---	---	-60	0,3762	---	---
0	0,3298	1	0	0	0,3410	1	0
5	0,2982	0,9041	0,1007	5	0,2984	0,8749	0,1335
15	0,2240	0,6790	0,3869	15	0,2095	0,6144	0,4870
30	0,1476	0,4476	0,8037	30	0,1212	0,3553	1,0345
60	0,0542	0,1644	1,8050	60	0,0366	0,1073	2,2319
NTT-4-500/NH ₃ ^{II}				NTT-4-600/NH ₃ ^{III}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3806	---	---	-60	0,3789	---	---
0	0,1945	1	0	0	0,3495	1	0
5	0,1700	0,8740	0,1345	5	0,2978	0,8520	0,1600
15	0,1384	0,7116	0,3401	15	0,2052	0,5871	0,5324
30	0,0945	0,4859	0,7215	30	0,1103	0,3155	1,1534
60	0,0401	0,2061	1,5793	60	0,0243	0,0695	2,6661
NTT-4-600/NH ₃ ^{IV}				NTT-7-600/NH ₃ ^V			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3779	---	---	-60	0,3674	---	---
0	0,3619	1	0	0	0,2917	1	0
5	0,3542	0,9785	0,0216	5	0,2523	0,8651	0,1449
15	0,3324	0,9184	0,0850	15	0,1845	0,6324	0,4580
30	0,3161	0,8733	0,1354	30	0,1327	0,4549	0,7876
60	0,2710	0,7487	0,2893	60	0,0645	0,2211	1,5090

P25/NH₃-500			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3773	---	---
0	0,2921	1	0
5	0,2448	0,8380	0,1766
15	0,1474	0,5047	0,6837
30	0,0905	0,3097	1,1719
60	0,0358	0,1225	2,0993

Fotocatálise visível

Tabela A2 – Dados experimentais fotocatalise com radiação visível

Condição E04				Condição E09			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3598	---	---	-60	0,3710	---	---
0	0,3136	1	0	0	0,3407	1	0
5	0,3103	0,9894	0,0105	5	0,3310	0,9715	0,0288
15	0,3019	0,9626	0,0380	15	0,3235	0,9496	0,0516
30	0,2879	0,9180	0,0854	30	0,3121	0,9160	0,0876
60	0,2698	0,8602	0,1505	60	0,2905	0,8526	0,1593
Condição E10				Condição E13			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3538	---	---	-60	0,3604	---	---
0	0,3389	1	0	0	0,3416	1	0
5	0,3331	0,9828	0,0172	5	0,3382	0,9899	0,0101
15	0,3303	0,9746	0,0257	15	0,3270	0,9571	0,0438
30	0,3244	0,9573	0,0435	30	0,3224	0,9436	0,0579
60	0,3091	0,9122	0,0918	60	0,3107	0,9095	0,0947
NTT-7-600/Uréia^I				NTT-4-600/Uréia^{II}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3748	---	---	-60	0,3788	---	---
0	0,2815	1	0	0	0,3515	1	0
5	0,2765	0,9822	0,0179	5	0,3447	0,9806	0,0195
15	0,2685	0,9538	0,0472	15	0,3424	0,9741	0,0262
30	0,2444	0,8682	0,1412	30	0,3264	0,9287	0,0739
60	0,2067	0,7341	0,3090	60	0,3136	0,8923	0,1139
NTT-4-600/Uréia^{III}				NTT-4-600/Uréia^{IV}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3745	---	---	-60	0,3667	---	---
0	0,3643	1	0	0	0,3361	1	0
5	0,3539	0,9715	0,0288	5	0,3319	0,9873	0,0127
15	0,3453	0,9479	0,0534	15	0,3284	0,9770	0,0231
30	0,3431	0,9418	0,0599	30	0,3245	0,9654	0,0351
60	0,3296	0,9048	0,0999	60	0,3168	0,9425	0,0591

NTT-4-600/Uréia*				NTT-4-600/Tiouréia ^I			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	3678	---	---	-60	0,3745	---	---
0	0,3545	1	0	0	0,3525	1	0
5	0,3515	0,9915	0,008499	5	0,3414	0,9685	0,0319
15	0,3511	0,9904	0,009637	15	0,3313	0,9398	0,0620
30	0,3446	0,9720	0,028324	30	0,3303	0,9371	0,0648
60	0,3298	0,9303	0,072222	60	0,3202	0,9085	0,0959
NTT-4-500/Tiouréia ^{II}				NTT-4-600/Tiouréia ^{III}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3668	---	---	-60	0,3631	---	---
0	0,2832	1	0	0	0,3542	1	0
5	0,2694	0,9511	0,0501	5	0,3517	0,9929	0,007082
15	0,2472	0,8727	0,1361	15	0,3411	0,9630	0,0376
30	0,2334	0,8240	0,1935	30	0,3343	0,9438	0,0578
60	0,1963	0,6930	0,3666	60	0,3153	0,8901	0,1163
NTT-4-600/Tiouréia ^{IV}				NTT-4-600/Tiouréia*			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3645	---	---	-60	0,3614	---	---
0	0,3359	1	0	0	0,3365	1	0
5	0,3306	0,9842	0,0159	5	0,3358	0,9979	0,002
15	0,3254	0,9688	0,0316	15	0,3314	0,9848	0,0152
30	0,3159	0,9406	0,0612	30	0,3230	0,9598	0,0409
60	0,3000	0,8931	0,1130	60	0,3120	0,9271	0,0755
NTT-4-600/NH ₃ ^I				NTT-4-500/NH ₃ ^{II}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3723	---	---	-60	0,3741	---	---
0	0,3531	1	0	0	0,3046	1	0
5	0,3479	0,9852	0,0148	5	0,2809	0,9222	0,0809
15	0,3454	0,9783	0,0219	15	0,2748	0,9020	0,1031
30	0,3314	0,9385	0,0634	30	0,2618	0,8595	0,1513
60	0,3205	0,9076	0,0968	60	0,2221	0,7290	0,3160
NTT-4-600/NH ₃ ^{III}				NTT-4-600/NH ₃ ^{IV}			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3793	---	---	-60	0,3757	---	---
0	0,3499	1	0	0	0,3612	1	0
5	0,3462	0,9894	0,0106	5	0,3566	0,9871	0,0129
15	0,3446	0,9848	0,0152	15	0,3512	0,9723	0,0280
30	0,3341	0,9547	0,0463	30	0,3440	0,9522	0,0489
60	0,3139	0,8969	0,1087	60	0,3270	0,9051	0,0996
NTT-7-600/NH ₃ ^V				P25/NH ₃ -500			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3847	---	---	-60	0,3571	---	---
0	0,2921	1	0	0	0,3212	1	0
5	0,2669	0,9138	0,0900	5	0,3089	0,9618	0,0388
15	0,2505	0,8577	0,1534	15	0,2941	0,9157	0,0879
30	0,2282	0,7814	0,2466	30	0,2741	0,8535	0,1583
60	0,1752	0,5997	0,5111	60	0,2388	0,7436	0,2962

A seguir são apresentados os valores das constantes cinéticas obtidos durante a realização deste trabalho.

Tabela A3 – Constantes cinéticas (min^{-1}) com radiação UV para amostras dopadas

Dopante/Amostra	Uréia	Tiouréia	Hidr. de amônio
I	0,0269	0,0179	0,0364
II	0,0116	0,0238	0,0257
III	0,0163	0,0205	0,0428
IV	0,0061	0,0068	0,0048
V	0,0397*	0,0292*	0,0256

*dopadas na etapa de síntese

Tabela A4 - Constantes cinéticas (min^{-1}) com radiação visível para amostras dopadas

Dopante/Amostra	Uréia	Tiouréia	Hidr. de amônio
I	0,0050	0,0019	0,0017
II	0,0020	0,0063	0,0054
III	0,0018	0,0020	0,0017
IV	0,0011	0,0019	0,0017
V	0,0013*	0,0013*	0,0086

*dopadas na etapa de síntese

Apêndice B

Determinação da energia de band gap

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de E_g . Como exemplo, será considerada a amostra NTT-4-500/Tiouréia^{II}, cuja curva de absorção está demonstrada na Figura B1.

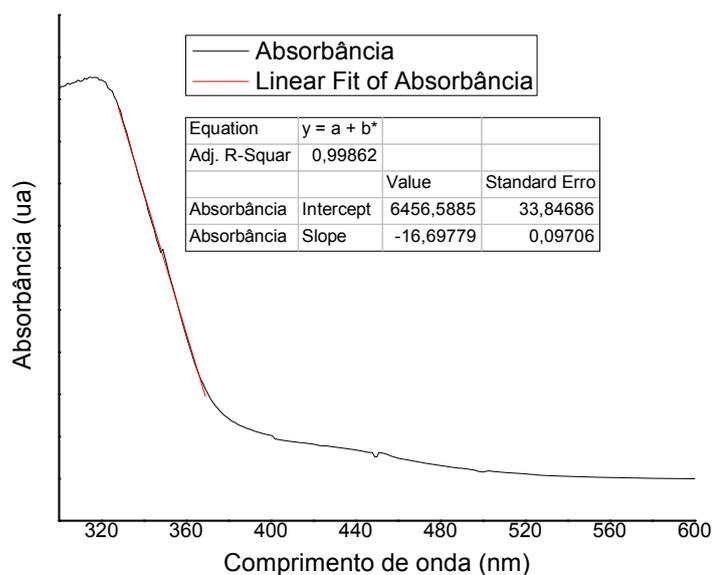


Figura B1– Espectro de absorção UV-visível da amostra NTT-4-500/Tiouréia^{II}.

Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na figura acima, gerando a Equação.

$$y = a + b^*$$

Sendo y a absorbância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. A Equação apresenta o cálculo para a amostra NTT-4-

500/Tiouréia^{II}, O valor negativo apenas indica que a reta é decrescente e pode ser desconsiderado.

$$\lambda = \frac{6456,5885}{16,69779} = 386,67 \text{ nm}$$

Aplicando-se este comprimento de onda na Equação 02 (ver item 2.2.2), obtém-se o valor da energia de *band gap*.

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{386,67 \text{ nm}} = 3,21 \text{ eV}$$

A Tabela B1 apresenta os valores de E_g com os respectivos coeficientes de correlação das retas.

Tabela B1 – Valores de E_g e seus respectivos valores de R^2		
Amostra	E_g (eV)	R^2
P25 Degussa	3,33	0,9972
NTT-4	3,40	0,9974
NTT-4-500	3,28	0,9995
NTT-4-600	3,19	0,9932
NTT-7-600	3,15	0,9931
NTT-7-600/Uréia ^I	3,24	0,9984
NTT-4-600/Uréia ^{II}	3,04	0,998
NTT-4-600/Uréia ^{IV}	3,22	0,9984
NTT-4-600/Tiouréia ^I	2,92	0,9921
NTT-4-500/Tiouréia ^{II}	3,21	0,9986
NTT-4-600/Tiouréia ^{IV}	3,22	0,9912
NTT-4-500/NH ₃ ^{II}	3,27	0,9940
NTT-4-600/NH ₃ ^{III}	3,11	0,9931
NTT-4-600/NH ₃ ^{IV}	3,22	0,9913
NTT-7-600/NH ₃ ^V	2,98	0,9913