



X Oktoberfórum – PPGEQ

4, 5, 6 e 7 de outubro de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO_2 DOPADOS COM METAIS

William Leonardo da Silva¹, Celso C. Moro², Marla A. Lansarin¹

¹ Laboratório de Reatores – LARET
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL,
E-MAIL: {william, marla}@enq.ufrgs.br

² Laboratório de Sólidos e Superfícies - LSS
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: celso@iq.ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio (TiO_2) dopados com metais (Ag, Au, Cu e Zn) a fim de diminuir a energia de band-gap e promover um aumento da atividade fotocatalítica dos mesmos sob radiação de luz ultravioleta e visível. Utilizando a fotodegradação do corante rodamina B (RhB) em ensaios fotocatalíticos foi possível avaliar a atividade fotocatalítica das amostras sobre a irradiação ultravioleta e visível. A Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), determinação da área específica pelo método BET e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram as técnicas utilizadas para caracterização dos fotocatalisadores dopados e dos nanotubos de TiO_2 (NTTs). Os resultados experimentais mostraram que o NTT-4-600 apresentou a melhor condição entre pH de lavagem e temperatura de calcinação entre os NTTs; nos ensaios de fotodegradação a amostra dopada com prata (NTT-4-600/Ag+escuro) apresentou maior percentagem de degradação sob radiação ultravioleta e visível.

Palavras-chave: fotocatalise, nanotubos de dióxido de titânio, dopagem com metais, atividade fotocatalítica

1. Introdução

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), vêm atraindo interesse por apresentarem características voltadas para diminuição dos impactos ambientais a longo prazo, além da simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes. (CHIRON *et al.*, 2000). Nesses processos ocorre a formação de um radical não-seletivo altamente reativo (radical hidroxila, $\cdot OH$) como indicador de degradação oxidativa (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002), capaz de reagir rapidamente com as moléculas orgânicas presentes podendo ser aplicado como polimento do tratamento de efluentes, a fim de eliminar microrganismos patogênicos e degradar possíveis componentes recalcitrantes do efluente. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores, vem sendo amplamente estudada (CHEN e RAY, 1998; DANESHVAR *et al.*, 2004; QAMAR e MUNEEER, 2009)

O catalisador mais empregado para o estudo e

desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO_2) sob sua forma alotrópica de anatase, por apresentar uma alta área superficial, alta densidade de sítios ativos superficiais, baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH, ser inerte biologicamente e quimicamente, resistente à corrosão física e química e, insolúvel em água. (CHEN *et al.*, 2002; KATAOKA, 2003; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2003; LATHASREE *et al.*, 2004; PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; ZIOLLI & JARDIM, 1998).

Dentro deste contexto, a utilização de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo destaque em pesquisas visto seu potencial interesse ambiental pela sua ação fotocatalítica, juntamente com as suas propriedades fotoelétricas e trocadoras de íons, além de não serem tóxicos e apresentarem elevada área superficial.

O processo fotocatalítico tem início quando na superfície do material do semicondutor ocorre a absorção de fótons com energia igual ou superior à diferença entre

as energias das bandas de valência e de condução do material, assim a absorção destes fótons promove a passagem de elétrons da banda de valência (bv) para a banda de condução (bc) do material gerando a formação de lacunas positivas nas bandas de valência. Estas espécies portadoras de cargas geradas (e_{bc}^- e h_{bv}^+) formam sítios redutores e oxidantes que podem reagir com as espéciesceptoras/doadoras de elétrons adsorvidas no semicondutor. Para evitar a recombinação é necessário que haja o consumo de elétrons por uma espécie aceptoras a fim de manter o balanço de cargas no processo fotocatalítico (o aceptor de elétrons mais utilizado é o oxigênio, o qual é injetado no meio reacional) (OLLIS *et al.*, 1991; HERRMANN *et al.*, 1999; MAZZARINO *et al.*, 1999). A reação mais importante do processo é a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que é produzido como resultado da oxidação de moléculas de H_2O adsorvidas no semicondutor. Assim sendo, a degradação fotocatalítica ocorre ou por meio da reação direta de oxidação entre o composto orgânico e a vacância fotogerada (h_{bv}^+) ou pela reação destes compostos com os radicais $\cdot\text{OH}$. A Figura 1 consiste numa representação esquemática da partícula do semicondutor.

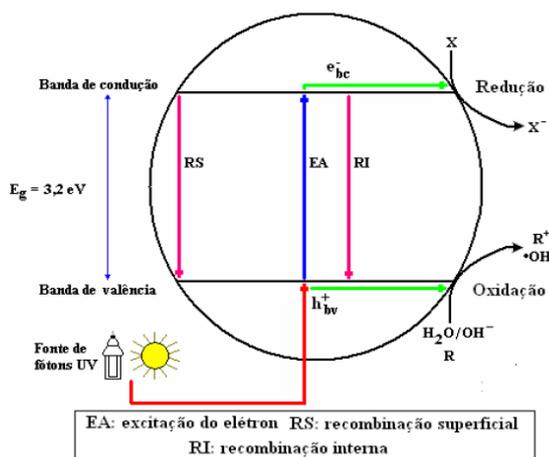


Figura 1. Esquema da partícula de um semicondutor
(Fonte: NOGUEIRA e JARDIM, 1998)

A desvantagem deste processo é o alto tempo de recirculação necessário para se atingir uma eficiência satisfatória no tratamento de efluentes, além do fator energético, uma vez que, menos de 5% da energia solar que chega até a Terra é do comprimento de onda necessário para ativar o fotocatalisador (pela elevada energia de *band-gap*, aproximadamente 3,2 eV), sendo necessário o uso de lâmpadas especiais. Desse modo, existem estudos a fim de aumentar a atividade fotocatalítica dos nanotubos de dióxido de titânio através da redução da energia de *band-gap* fazendo com que seja necessária uma energia menor para que os elétrons se desloquem da banda de valência para a banda de condução do sólido, podendo ser utilizado comprimentos de onda na região do visível.

Uma estratégia para aumentar esta eficiência é a utilização de nanocompostos de TiO_2 juntamente com outros semicondutores (CAO *et al.*, 2004; HODOS *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2008) ou a dopagem com metais

(EINAGA *et al.*, 2004; KOZLOVA *et al.*, 2006; YOU *et al.*, 2005). A dopagem com metais nobres, como Au, Pd, Ag e Pt, facilita a transferência dos fotoelétrons no dióxido de titânio, diminuindo a recombinação entre os fotoelétrons /vacâncias e elevando o rendimento quântico (CANDAL *et al.*, 2001).

O objetivo deste trabalho foi elevar a atividade fotocatalítica de nanocompostos de dióxido de titânio através da dopagem com metais (Au, Ag, Zn e Cu) com o intuito de utilizar nos comprimentos de onda da região do visível. Por meio de ensaios fotocatalíticos de degradação do corante rodamina B, foi possível verificar a fotoatividade dos catalisadores nanoestruturados sob a radiação ultravioleta e visível.

2. Materiais e Métodos

2.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2

Os nanotubos de dióxido de titânio (NTT) foram sintetizados via processo hidrotermal (KASUGA *et al.*, 1998). Inicialmente, 6,0 g de TiO_2 comercial (P-25 Degussa) foram adicionados em 80 g de NaOH, dissolvidos em 200 mL de água deionizada e sobre agitação magnética por cerca de 1 h, na faixa de temperatura de 50 – 60 °C, a fim de formar uma suspensão.

Em seguida, esta suspensão foi colocada em um banho ultra-sônico por 30 min para sua melhor homogeneização. Após, transferiu-se a suspensão para 6 autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon de 35 mL cada. As autoclaves foram colocadas em estufa à 145°C por 72 horas. Após deixar resfriar na temperatura ambiente, o sólido obtido foi lavado com HNO_3 0,3 M e água destilada até as águas de lavagem alcançarem o valor de pH desejado.

Em seguida o material foi secado em estufa a 80 °C por cerca de 24 h e posteriormente calcinados a temperaturas variadas. Foram utilizadas três temperaturas de calcinação (400°C, 500°C e 600°C), bem como três valores de pH (1, 4 e 7). Os materiais obtidos antes da calcinação são titanatos de fórmula geral $\text{Na}_x\text{H}_2\text{-xTi}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O teor de Na depende do pH final depois da lavagem. Com o aumento da temperatura de calcinação o material é convertido inicialmente em anatase e posteriormente em rutilo. Nesse trabalho usaremos a denominação de NTT-X-Y onde X é o pH e Y a temperatura de calcinação.

2.2 Sínteses dos catalisadores nanoestruturados dopados com metais

Foram preparados 6 (seis) catalisadores nanoestruturados dopados com metais, sendo utilizados cobre (Cu), prata (Ag), ouro (Au) e zinco (Zn), visto a existência de muitas informações sobre a performance dos mesmo na literatura especializada, bem como a disponibilidade de reagentes destes metais.

2.2.1 Síntese do catalisador nanoestruturado dopado com cobre (Cu)

1,0 g do NTT-4 foi dissolvido em uma solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com HNO_3 0,3 M sob forte agitação magnética. Em seguida, deixou a solução por 15 h estagnada para facilitar contato entre os reagentes. Após o material foi filtrado a vácuo, secado por 24 h à 80°C e calcinado por 1 h e 30 min à 600°C (amostra NTT-4-600/Cu) (HAN *et al.*, 2009).

2.2.2 Síntese dos catalisadores nanoestruturados dopados com prata (Ag)

Para a dopagem com prata foram usados dois métodos de síntese (C. SAHOO, A.K. GUPTA, ANJALI PAL, 2005). No primeiro procedimento adicionou-se 0,5 g de NTT (pH 4) em 1,3 mL de AgNO_3 0,0728 mol/L completando com água deionizada até a marcação de 5 mL, deixando-se por 24 h a solução no escuro, em seguida secando-a por cerca de 24 h a 80°C e calcinando a 600°C por 1 h e 30 min (amostra NTT-4-600/Ag+escuro). O segundo procedimento se assemelha ao primeiro, porém a solução de NTT-4 e AgNO_3 foi deixada por 1 h sob agitação magnética em um reator batelada encamisado irradiado por uma lâmpada emitindo irradiação na região do ultravioleta para promover a redução da prata (amostra NTT-4-600/Ag+UV). Ao final, filtrou-se a vácuo, secando e calcinando nas mesmas condições do primeiro procedimento. A quantidade de prata calculada, para ambos os procedimentos, foi de 0,1% (m/m) em relação à massa de TiO_2 .

2.2.3 Síntese dos catalisadores nanoestruturados dopados com ouro (Au)

Foram sintetizados dois catalisadores dopados com nanopartículas de ouro. No primeiro procedimento, adicionou-se 0,5 g de NTT 7 500 em 2,5 mL de uma solução de ouro coloidal na concentração de 0,005 mol/L. A suspensão foi sonicada por 30 min, filtrada e lavada com água destilada. O material resultante foi seco em estufa (24 h a 80°C) e finalmente calcinado (2 h a 600°C) (amostra NTT-7-600/Au). No segundo procedimento, adicionou-se 0,750 g de NTT 7 não calcinado em 4 mL da mesma solução coloidal de ouro. O material foi submetido ao mesmo procedimento que o anterior até a etapa de secagem. Uma parte da amostra seca foi separada e calcinada por 600 °C por 2 horas (amostra NTT-7/Au).

2.2.4 Síntese dos catalisadores nanoestruturados dopados com zinco (Zn)

A síntese do catalisador dopado com zinco baseou-se nos estudos de GANG LIU *et al.* (2009). Desse modo, 0,5 g de acetato de zinco foram dissolvidos em 100 mL de etanol absoluto sob alta agitação magnética por meia hora na temperatura ambiente para formação de uma suspensão transparente. Em seguida, adicionou-se 1 g de NTT (pH 4) sobre forte agitação magnética. Então, distribuiu-se a suspensão obtida em 3 autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon e colocadas em autoclave por 2 h à 130°C. Após, filtrou-se a vácuo e lavou-se com água

destilada. Ao final, secou-se por 24 h à 80°C e calcinou-se na temperatura de 600°C por 2 horas (amostra NTT-4-600/Zn).

2.3 Caracterização

A fim de verificar a composição e estrutura cristalina dos catalisadores e nanotubos (NTTs) utilizou-se a difração de raios X (DRX) em um difratômetro da marca Bruker e modelo D2 Phaser com radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda=1,5418$ Å) escaneados na faixa de 2θ de 5° a 70°.

A estrutura dos NTT também foi examinada por um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM 1200 EX II empregando aumentos de 200 K e 400 K.

A determinação da área específica, diâmetro de poros e volume de poros das amostras foram possíveis por meio das análises BET realizadas num equipamento TriStar® II 3020 da Micrometrics®.

Para a determinação da energia de *band-gap* utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (DRS) onde foi possível determinar o comprimento de onda característico da amostra via análise do gráfico absorvância versus comprimento de onda fornecido pelo espectrofotômetro UV-Visível (Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian).

2.4 Sistema Fotocatalítico

Os ensaios foram realizados em um reator batelada encamisado, irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (G E). No caso dos ensaios realizados no ultravioleta, a lâmpada foi modificada tendo seu bulbo externo cortado e lavado para que fosse possível retirar a camada de fósforo impregnada em seu interior, entretanto para os ensaios na faixa do visível, a lâmpada não foi modificada, porém foi utilizado um filtro de policarbonato para assegurar apenas a passagem de radiação visível para a solução.

O sistema de aeração e agitação do meio reacional foi feito respectivamente por um compressor de 15 W de potência e um agitador magnético. A câmara de irradiação é formada por uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio e um sistema seringa-cateter foi utilizado para a coleta das amostras líquidas nos respectivos tempos estabelecidos. Além disso, a temperatura do meio reacional foi mantida constante em 30°C por meio de um banho termostático sendo a mesma monitorada por um termopar tipo K acoplado a um mostrador digital. O volume reacional utilizado foi de 25 mL sendo a radiação ajustada pra 120 W/m² para o visível (Piranômetro Tipo SL 100, Skilltech Instruments) e 54,2 W/m² (Radiometer Series 9811, Cole-Parmer Instrument) para o ultravioleta.

Um esquema do reator fotocatalítico utilizado por ser visto na Figura 2, sendo que todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicados quando necessário e as concentrações do corante rodamina B e do fotocatalisador foram de 20 ppm e 0,7 g/L,

respectivamente.

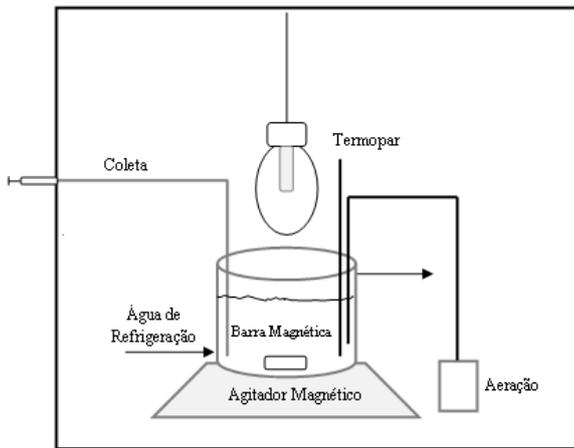


Figura 2. Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de fotodegradação

2.5 Ensaios de Atividade Fotocatalítica

Para avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores foram realizados ensaios baseados na fotodegradação do corante rodamina-B tanto para a radiação ultravioleta como para na faixa visível, sendo estes constituídos de duas etapas de duração de 1 h cada. A primeira chamada de etapa de escuro onde na ausência de radiação ocorre o equilíbrio adsorção-dessorção da rodamina-B sobre a superfície do catalisador ou dos NTTs, enquanto a segunda etapa na presença de radiação (visível ou UV). O acompanhamento da fotodegradação foi feito por meio de coletas de 1 mL de solução em eppendorfs nos tempos de 0, 5, 15, 30 e 60 minutos, sendo o tempo zero após 1 h de escuro. Em seguida, as amostras eram centrifugadas (centrífuga refrigerada Cientec CT-5000R) por 20 minutos com rotação de 5.000 rpm, temperatura de 25°C e 1 minuto de aceleração/desaceleração. Ao final, as amostras foram diluídas (0,5 mL da amostra em 5 mL de água destilada) em um frasco de vidro âmbar para depois serem lidas as suas respectivas absorbâncias no espectrofotômetro UV (Espectrofotômetro de duplo feixe marca Varian Modelo Carry 1E). Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata, tendo a média dos resultados utilizados pra elaboração dos resultados e discussões.

3. Resultados e Discussões

3.1 Caracterização dos NTTs e fotocatalisadores dopados

3.1.1 Energia de band-gap (E_g)

Para determinação das propriedades de fotoabsorbância foram realizadas análises de DRS (Espectroscopia de Reflectância Difusa) na faixa de comprimento de onda de 200-600 nm. Através do tratamento via função Kubelka-Munk foi possível determinar os respectivos valores da energia de *band-gap* (E_g) por meio da equação: $E = hc\lambda^{-1}$, sendo h corresponde a Constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^{17}$ nm s⁻¹) e λ o comprimento de onda característico da amostra (em nm) obtido pela extrapolação da parte linear da curva absorbância versus energia do

fóton. A Tabela 1 apresenta os valores de E_g onde foi possível verificar que para as amostras dos NTTs quanto menor foi o pH da água de lavagem menor ficou o valor de E_g e que, para um mesmo pH, quanto maior a temperatura de calcinação menor E_g . Ligado a isso, nos fotocatalisadores dopados foi possível verificar que o efeito do metal dopante promove uma redução sobre a energia do *band-gap* e assim um aumento sobre a atividade fotocatalítica, conforme esperado e verificado na literatura (BAMYKIN *et al.*, 2006) Por conseguinte, todas as amostras (NTTs e fotocatalisadores dopados) apresentaram um valor de E_g menor ou igual ao precursor P-25 Degussa.

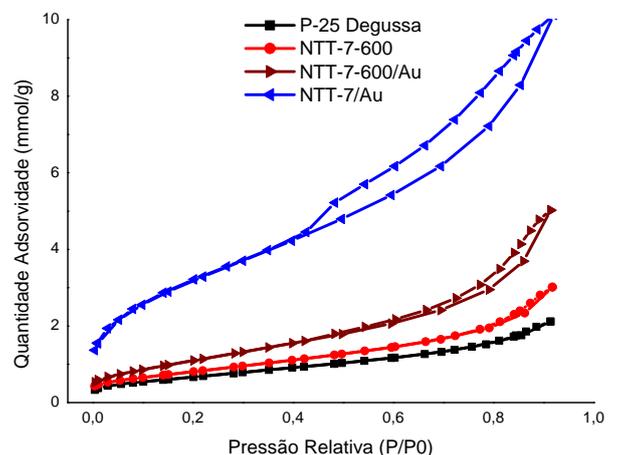
Tabela 1. Energias do fóton determinadas pelos espectros de absorção UV-Visível

Catalisador	E_g (eV)
P-25 Degussa	3,26
NTT-4	3,41
NTT-4-500	3,29
NTT-4-600	3,19
NTT-7	3,49
NTT-7-500	3,33
NTT-7-600	3,15
NTT-4-600/Zn	3,13
NTT-4-600/Cu	3,11
NTT-7/Au	3,49
NTT-7-600/Au	3,26
NTT-4-600/Ag+escuro	3,16

3.1.2 Análises de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A área superficial (S_{BET}), diâmetro de poros e volume de poros das amostras foram obtidos por meio do método BET e encontram-se ilustradas na Tabela 2, além que as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras NTT-7-600/Au e NTT-7/Au estão ilustradas na Figura 3.

(a)



(b)

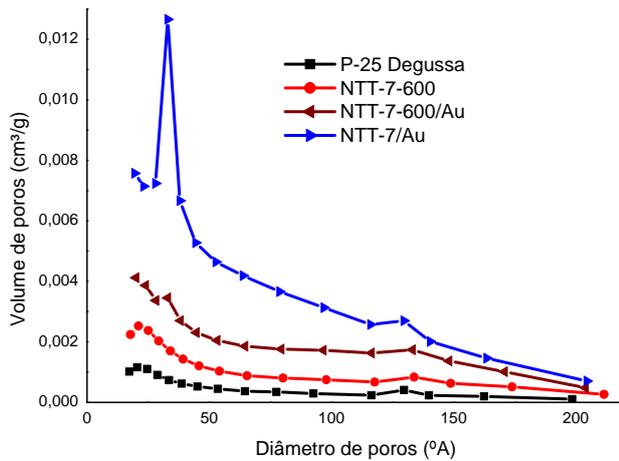


Figura 3. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição dos poros das amostras P-25 Degussa, NTT-7-600, NTT-7/Au e NTT-7-600/Au

As isotermas são do tipo IV com curvas de histerese H3 de acordo com a classificação de Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) e pelo diâmetro de poros permite afirmar que são estruturas com mesoporos (de acordo com a União Internacional de Química Aplicada – IUPAC). Além disso, pela distribuição de poros foi possível verificar que NTT-7/Au apresenta um maior volume de poros, seguido das amostras NTT-4-600.

Tabela 2. Área Superficial, Diâmetro de Poros e Volume de Poros dos NTTs e fotocatalisadores dopados

Catalisador	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de Poros (nm)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)
P25	56	4,8	0,07
NTT-4	281	5,3	0,45
NTT-4-600	101	6,3	0,18
NTT-4-600/Zn	59	5,8	0,09
NTT-4-600/Cu	89	7,2	0,18
NTT-7	287	4,8	0,41
NTT-7-600	68	5,5	0,10
NTT-7/Au	264	4,9	0,31
NTT-7-600/Au	141	6,5	0,23
NTT-4-600/Ag+escuro	117	5,6	0,17
NTT-4-600/Ag+UV	84	5,4	0,12

Através da Tabela 2, verifica-se que as áreas superficiais dos NTTs como também dos fotocatalisadores dopados são maiores dos que o precursor P-25. Além disso, a temperatura de calcinação nos NTTs promove uma sinterização dos microporos o que reflete em uma diminuição nos volumes total dos poros e um aumento sobre o diâmetro médio dos poros. O efeito do metal dopante sobre os NTTs ainda não pode ser avaliado uma vez que faltam os dados de várias amostras.

3.1.3 Análises de DRX

A Figura 4 representa as análises de difração raios X realizadas para as amostras do P-25 Degussa, NTT-4, NTT-4-500, NTT-4-600, NTT-7-500, NTT-7-600, NTT-4-600/Ag+UV, NTT-4-600/Ag+escuro, NTT-4-600/Cu e NTT-4-00/Zn. O precursor P-25 Degussa apresentou um difratograma onde foi possível observar uma estrutura bicristalina compreendida nas fases anatase e rutilo, tendo uma predominância da fase anatase em relação à fase rutilo. Com relação a amostra de NTT-4, esta apresentou uma estrutura amorfa, enquanto para as demais encontraram-se picos tanto de anatase como de rutilo, porém com anatase predominante.

Além disso, foi possível verificar que para amostras de mesmo pH de lavagem nos NTTs, porém com temperaturas de calcinação distintas, quanto maior a temperatura de calcinação, maior a presença de picos da fase rutilo, assim sendo, maior conversão da fase anatase em rutilo e assim uma menor atividade fotocatalítica, visto que é a anatase a fase fotoativa. Comparando as amostras de NTTs com mesma temperatura de calcinação, porém com diferentes valores de pH da água de lavagem, foi possível verificar que a amostra com maior pH apresentou uma maior quantidade da fase rutilo em relação amostra mais ácida, isso devido ao fato de apresentar uma maior concentração de íons Na⁺ que ajudam na formação de rutilo, prejudicando na atividade fotocatalítica (CHEN *et al.* 2002).

Por conseguinte, dos fotocatalisadores dopadas, a amostras dopadas com prata apresentaram difratogramas bastante semelhantes entre si e com o NTT-4-600.

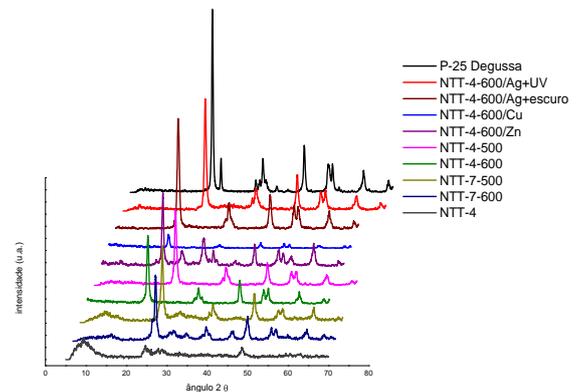


Figura 4. Análises de DRX das amostras P-25 Degussa, NTT-4, NTT-4-500, NTT-4-600, NTT-7-500, NTT-7-600, NTT-4-600/Ag+UV, NTT-4-600/Ag+escuro, NTT-4-600/Cu e NTT-4-600/Zn

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e a microestrutura das amostras NTT-4-500, NTT-7/Au e NTT-7-600/Au foram determinadas por meio das imagens obtidas pelo MEV empregando aumento de 400K.

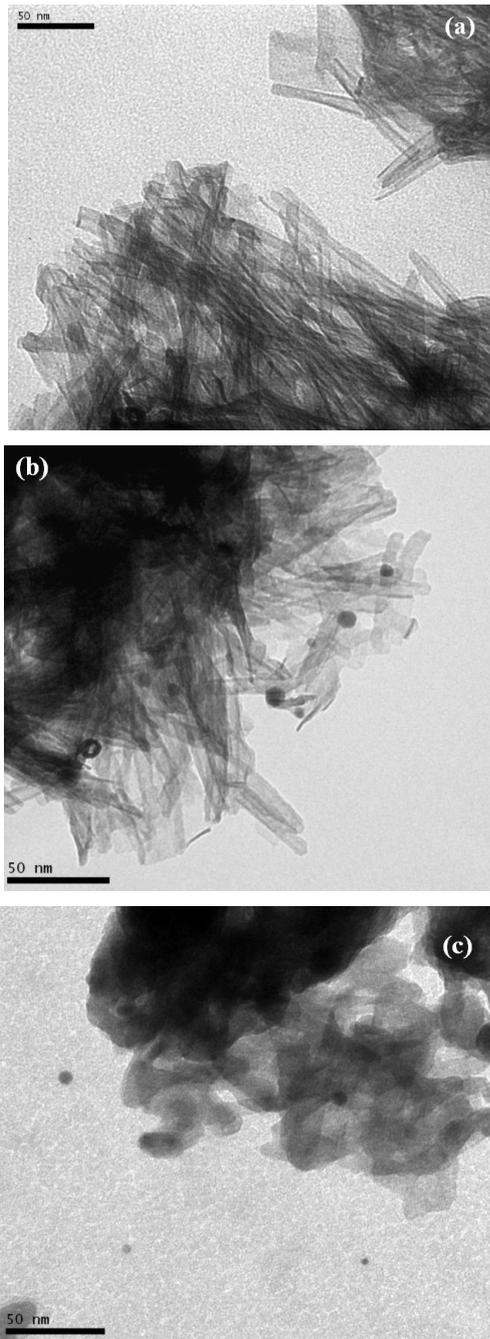


Figura 5. Imagens da MEV das amostras: (a) NTT-4-500, (b) NTT-7/Au, e (c) NTT-7-600/Au

A Fig. 5a fornece uma imagem onde é possível visualizar nitidamente uma distribuição uniforme dos nanotubos com um diâmetro interno na faixa de 3-5 nm. Além disso, as aberturas ocas em ambas as extremidades dos tubos também pode ser observada. Com relação a dopagem com ouro no NTT-7 não calcinado, observa-se a presença das nanopartículas de ouro aparentemente aglomeradas sobre os nanotubos numa morfologia esférica com um diâmetro de aproximadamente 5 nm. Enquanto na Fig. 5c com a calcinação dos NTTs e posterior dopagem com as nanopartículas de ouro, ocorreu uma dispersão das partículas de ouro.

3.2 Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO_2 depende do método de preparo e condições de pós-tratamento, pois, alteram significativamente as propriedades químicas e físicas. A calcinação aumenta significativamente a atividade fotocatalítica (YU et al, 2006).

Quatro fatores principais determinam a ação fotocatalítica de NTT: área superficial específica, volume de poro, quantidade de anatase e íons sódio 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 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).

3.2.1 Ensaios Preliminares com os NTTs

Inicialmente foram realizados ensaios de fotodegradação do corante rodamina B (20 ppm) sob radiação ultravioleta dos com os diferentes NTTs (0,7 g/L), a fim de estabelecer a melhor condição de pH da água de lavagem e da temperatura de calcinação para os NTTs. A Figura 6 apresenta os resultados destes ensaios obtidos sob a radiação ultravioleta., destacando que todos estes foram realizados em duplicata.

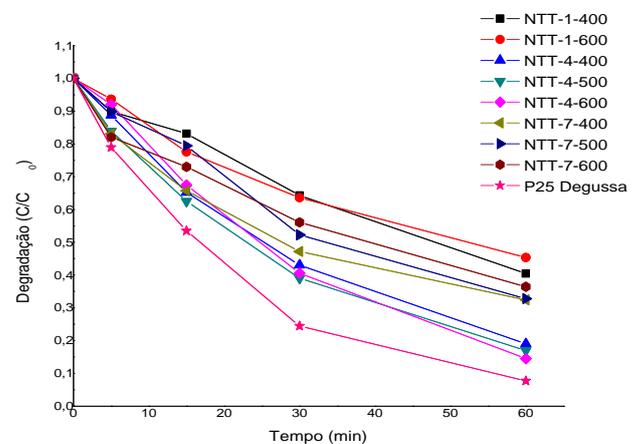


Figura 6. Degradação fotocatalítica do corante rodamina B para diferentes valores de pH (1,4 e 7) da água de lavagem e temperaturas de calcinação (400.500 e 600°C) dos NTTs na radiação ultravioleta

É possível verificar que a amostra de NTT-4-600 apresentou uma maior fotodegradação em uma hora de reação (85,5%) do corante rodamina-B no ultravioleta, porém o precursor P-25 ainda apresentou uma maior fotodegradação (92,23%) em relação aos NTTs para as mesmas condições.

3.3.2 Ensaios de degradação com os fotocatalisadores

A atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores foi avaliada pela degradação da rodamina B (20 ppm), tendo a concentração de 0,7 g/L adotada para os mesmos. A Fig. 7a ilustra a degradação do corante rodamina B no

ultravioleta, enquanto a Fig. 7b na faixa do visível. Na radiação ultravioleta, a fotólise representou 13,65% da degradação e a amostra de NTT-4-600 (85,5 %) maior degradação do que NTT-7-600 (63,6 %) fato que pode ser justificado que as águas de lavagem mais ácidas apresentam maior concentração de íons H^+ para troca iônica com os íons Na^+ proporcionando uma maior redução na energia de *band gap* e, assim uma melhor atividade fotocatalítica. Observa-se que, sob a radiação UV, a amostra de NTT-4-600/Ag+escuro apresentou maior porcentagem de degradação (71,6 %) sobre os demais fotocatalisadores dopados. Enquanto que na radiação visível, a fotólise representou 4,26% de degradação além de que as amostras de NTT-4-600 e NTT-7-600 (com valores de degradação de 8,8% e 9,0% respectivamente) apresentaram um aumento na sua atividade fotocatalítica após a dopagem com cobre, prata e ouro mostrado pelos catalisadores NTT-4-600/Cu (13,1%), NTT-4-600/Ag+UV (16,5%), NTT-7/Au (21,8%) e NTT-4-600/Ag+escuro (22,1%), destacando para o catalisador NTT-4-600/Ag+escuro que assim como no ultravioleta, também no visível foi que apresentou maior atividade fotocatalítica. Em todos os processos de degradação as reações seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem. A Tabela 3 mostra os respectivos valores da velocidade específica de reação (k).

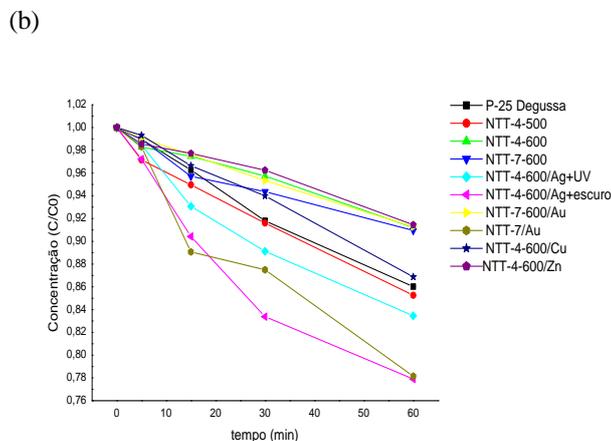
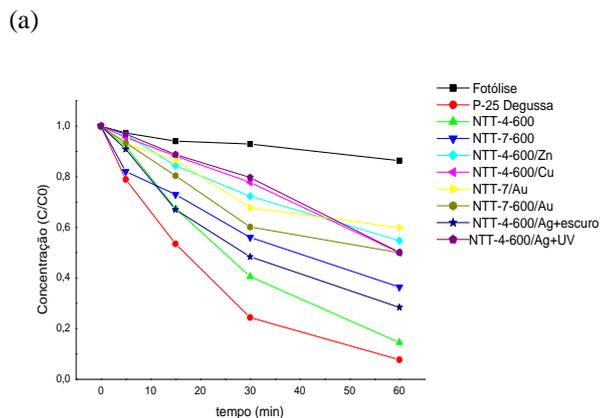


Figura 7. Degradação fotocatalítica do corante rodamin B para radiação UV (a) e a faixa do visível (b)

Tabela 3. Constantes de velocidades específicas de reação dos ensaios com rodamin B com NTTs na radiação UV e Visível

Catalisador	k (min ⁻¹) UV	k (min ⁻¹) vis
P25	0,0434	0,0026
NTT-4-600	0,0314	0,0015
NTT-7-600	0,0176	0,0017
NTT-4-600/Zn	0,0102	0,0015
NTT-4-600/Cu	0,0108	0,0023
NTT-7/Au	0,0095	0,0043
NTT-7-600/Au	0,0127	0,0015
NTT-4-600/Ag+escuro	0,0218	0,0046
NTT-4-600/Ag+UV	0,0106	0,0033

4. Conclusão

Com bases nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- a cinética de fotodegradação do corante rodamin B pode ser aproximada para um modelo de pseudopriemeira ordem;

- o NTT-4-600 foi dos NTTs que apresentou a melhor relação ótima estabelecida entre o pH da água de lavagem e a temperatura de calcinação;

- a dopagem com os metais promoveu uma redução na energia de *band-gap* (E_g) nos fotocatalisadores, refletindo um aumento na atividade fotocatalítica, sobre a radiação visível;

- pela análise de BET, tantos os NTTs com os fotocatalisadores dopados apresentaram áreas superficiais maiores do que o precursor P-25, além do que com a calcinação foi possível verificar uma sinterização dos poros nos NTTs;

- via DRX foi possível verificar que nos NTTs com mesmo pH de lavagem, o aumento da temperatura de calcinação promove a presença de maiores picos de rutilo; enquanto para com a mesma temperatura de calcinação porém com distintos valores de pH da água de lavagem, os NTT-7-500 e NTT-7-600 apresentaram maiores picos de rutilo do que os NTT-4-500 e NTT-4-600;

- Para as condições de reação fotocatalítica, o fotocatalisador dopado com prata pela técnica do escuro (NTT-4-600/Ag+escuro) apresentou maior atividade fotocatalítica na radiação UV e visível. Além disso, as amostras NTT-7/Au, NTT-4-600/Ag+UV e NTT-4-600/Ag+escuro apresentaram maior constante de velocidade específica de reação do que P-25 na radiação visível.

5. Agradecimentos

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro pra realização do presente trabalho.

6. Referências

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 18, p. 2807–2824, 2006.

CHUANG, H.; CHEN, D. Fabrication and photocatalytic activities in visible and UV light regions of AgTiO₂ e NiAgTiO₂ nanoparticles. *Nanotechnology*, v.20, p.105704, 2009.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption Surface Area and Porosity. *Academic Press*, Second Edition, Londres, 1982.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present application. *Topics in Catalysis*, v. 34, p. 49-65, 2005.

HERRMANN, J.M.; TAHIRI, H.; GUILLARD, C. Photocatalytic Degradation of Aqueous Hydroxy-Butandioic Acid (Malic Acid) in contact with powdered and supported titania in water. *Catalysis Today*, v. 54, p. 131-141, 1999.

HONG, J.; WEI, C.; CHEN, M. Preparation of novel titania supported palladium catalysis for selective hydrogenation of acetylene to ethylene. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 593-597, 2007.

LIU, G.; LI, G.; QIU, X.; LI, L. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly activity under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, v.481, p. 492-497.

MORALES, E. A.; MORA, S. E.; PAL, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of un-supported Nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, v.53(5), p.18-22, 2006.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, v.203, p.82–86, 2001.

OU, H.; LO, S. Review of Titania Nanotubes Synthesized Via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, v.58, p.179–191, 2007.

SANO, T.; KUTSUNA, S.; NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K. Effect of Pd-photodeposition over TiO₂ on product selectivity in photocatalytic degradation of vinyl chloride monomer. *Journal Molecular Catalysis A:Chem*, v.189, p.263-270, 2002.

SUN, L.; LI, J.; WANG, C.; LI, S.; LAI, Y.; CHEN, H.; LIN, C. Ultrasound aided photochemical synthesis of Ag

loaded TiO₂ nanotube arrays to enhance photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p.1045-1050, 2009.

WANG, L.S.; XIAO, M.W.; HUANG, X.J.; WU, Y.D. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, p.49-54.

WU, Y.; LIU, H.; ZHANG, J.; CHEN, F. Enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by deposited with gold. *Journal Phys. Chem. C*, v.113, p. 14689-14695, 2009.

XIE, B.; XIONG, Y.; CHEN, R.; CHEN, J.; CAI, P. Catalytic activities of Pd-TiO₂ film towards the oxidation of formic acid. *Catalysis Communications*, v.6, p.699-704, 2005.

YOGI, C.; KOJIMA, K.; TAKAI, T.; WADA, N. Photocatalytic degradation of methylene blue by Au-deposited TiO₂ film under UV irradiation. *Journal Materials Science*, v.44, p.821-827, 2009.

ZHANG, F.; CHEN, J.; ZHANG, X. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed Pd/TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v.93, p. 201-208, 2004.