

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

**Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica
de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂
Dopados com Metais**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

William Leonardo da Silva

Porto Alegre, RS

2012

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

**Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica
de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂
Dopados com Metais**

William Leonardo da Silva

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

Orientador:

Prof^o. Dr^o. Celso Camilo Moro

Co-orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, RS

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE 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 *Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais*, elaborada por William Leonardo da Silva como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Martins Alves

Prof^o. Dr^o. João Henrique Zimnoch dos Santos

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estar no mundo.

Ao meu orientador Prof^o Celso Camilo Moro e a minha co-orientadora, Prof^a Marla Azário Lansarin, pelo apoio, ensinamentos, paciência e dedicação durante a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química (DEQ), em especial aos do Laboratório de Reatores (LARET) pelo auxílio e convívio.

Ao Instituto de Química da UFRGS, em especial ao Laboratório de Sólidos e Superfície (LSS), pelo apoio e pela disponibilidade de utilização da sua infra-estrutura e equipamentos

Aos meus amigos por todo carinho e suporte que me deram durante estes anos.

À minha família, especialmente meus pais, por acreditarem e não medirem esforços para me ajudar e por me auxiliarem nos momentos de dificuldade.

A todos, MUITO OBRIGADO.

Resumo

No presente trabalho foi realizado o estudo do desempenho de catalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio, TiO_2 , dopados com diferentes metais (prata, ouro, cobre, paládio e zinco), a fim de promover um aumento da atividade fotocatalítica sob radiação visível. Os experimentos foram realizados em um reator batelada de vidro, com controle de temperatura e catalisador em suspensão, sob radiação UV e visível, usando-se rodamina B (RhB) como molécula teste. Além disso, foram avaliadas as condições de reação, como as concentrações de catalisador e de corante, e do catalisador comercial P-25 Degussa. Para síntese dos nanotubos de TiO_2 utilizou-se o método hidrotérmico, que consiste na reação de partículas de TiO_2 com uma solução aquosa de NaOH sob temperatura e pressão elevadas, seguida de lavagem ácida e calcinação. Foram determinadas as melhores condições de obtenção dos nanotubos, variando-se o pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação, antes da dopagem com metais. Além da avaliação da atividade fotocatalítica, a difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a determinação da área específica e volume de poros foram utilizadas para caracterização dos fotocatalisadores dopados e dos nanotubos de TiO_2 (NTTs). Pelos ensaios fotocatalíticos observou-se que os tratamentos a que foram submetidos os materiais tiveram grande influência na sua atividade catalítica. Sob radiação UV apenas o catalisador dopado com paládio foi mais ativo que o P 25, com uma degradação de 93%. Sob radiação visível, as amostras dopadas com prata (NTT-4-600/Ag+UV e NTT-4-600/Ag+escuro), paládio (NTT-4-500/Pd) e ouro (NTT-4-500/Au¹) apresentaram os melhores resultados, em relação às amostras não dopadas, com degradação de 19%, 11%, 17% e 16% respectivamente.

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

Abstract

The performance of nanostructured titanium dioxide catalysts doped with different metals was studied (silver, gold, copper, palladium and zinc), in order to promote an increase in the photocatalytic activity under visible light. The experiments were performed in a glass batch reactor with controlled temperature and catalyst in suspension under UV and visible radiation for rhodamine B (RhB) degradation. In addition, was evaluated the reaction conditions such as catalyst and dye concentration, and the performance of the commercial catalyst TiO₂ Degussa P-25. TiO₂ nanotubes were synthesized by hydrothermal method, which consists of the reaction of TiO₂ particles with aqueous NaOH solution under elevated temperature and pressure, followed by acid washing and calcining. Before the doping metals were determined the best conditions for to obtain nanotubes, by varying the pH of the wash and calcination temperature. In addition to the evaluation of photocatalytic activity, the X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), transmission electron microscopy (TEM) and determine the specific area and pore volume were the techniques used for characterization of doped photocatalysts and TiO₂ nanotubes (NTTs). The photocatalytic tests showed that the treatments had a great influence on its catalytic activity. Under UV radiation only doped with palladium catalyst was more active than the P 25, with a 93% degradation. Under visible light, the samples doped with silver (NTT-4-600/Ag+UV e NTT-4-600/Ag+dark), palladium (NTT-4-500/Pd) and gold (NTT-4-500/ Au^l) showed the best results, with a degradation 19%, 11%, 17% e 16% respectively.

Keywords: titania nanotubes, doping with metals, photocatalysis.

Sumário

INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	4
1.2 Fotocatálise heterogênea	7
1.2.1 Catalisador	9
1.2.2 Mecanismo fotocatalítico	10
1.2.3 Fotocatálise direta	10
1.2.4 Fotocatálise indireta	12
1.2.5 Cinética das reações fotocatalíticas	13
1.3 Fotocatalisador TiO ₂	14
1.4 Catalisadores nanoestruturados de TiO ₂	17
1.4.1 Processos de síntese.....	18
1.4.2 Parâmetros significativos de síntese no processo hidrotérmico	20
1.4.3 Atividade fotocatalítica	23
1.5 Dopagem dos nanotubos de TiO ₂	24
1.5.1 Dopagem com metais.....	25
MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
2.1 Materiais e reagentes	28
2.2 Sistema fotocatalítico.....	29
2.3 Metodologias analíticas	31
2.3.1 Caracterização dos catalisadores	31
2.3.2 Fluxo de radiação UV/Visível.....	32
2.3.3 Medidas de pH	32
2.3.4 Espectrofotometria no UV/Visível.....	33
2.4 Procedimento experimental	33
2.4.1 Preparação dos catalisadores nanoestruturados de TiO ₂	33
2.4.2 Preparação dos catalisadores dopados	34
2.4.3 Preparação da solução de corante rodamina B	35
2.4.4 Ensaios de degradação.....	36
2.4.5 Análises das amostras do corante	36
2.5 Ensaios preliminares.....	37
2.5.1 Ensaios para avaliar a concentração de catalisador e do corante...37	
2.5.2 Ensaios de determinação das condições de pós-tratamento	37
2.5.3 Experimentos cinéticos de fotólise	38

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 Ensaio preliminares.....	39
3.1.1 Avaliação da concentração de catalisador e do corante RhB	39
3.1.2 Experimentos cinéticos de fotólise	40
3.1.3 Efeito do pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação..	42
3.2 Condições de dopagem	44
3.3 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados	45
3.3.1 Área Específica (BET)	45
3.3.2 Difração de raios X (DRX)	49
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)	54
3.4 Atividade fotocatalítica sob radiação UV.....	56
3.4.1 Ensaio com amostras dopadas	57
3.5 Atividade fotocatalítica sob radiação visível.....	62
3.5.1 Ensaio com amostras não dopadas	62
3.5.2 Ensaio com amostras dopadas	63
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXOS	82
APÊNDICE A.....	82
A.1 Ensaio de degradação do corante rodamina B	82
APÊNDICE B.....	86
B.1 Determinação da energia de <i>band gap</i>	86

Lista de Figuras

1.1 Mecanismo simplificado para fotoativação do semicondutor TiO_2	7
1.2 Estruturas cristalinas da anatase e rutilo.....	15
2.1 Reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de degradação.....	31
3.1 Degradação de RhB devido à fotólise ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH natural e 54 W m^{-2} , sob radiação UV).....	41
3.2 Degradação de RhB devido à fotólise ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH natural e 120 W m^{-2} , sob radiação visível).....	42
3.3 Velocidade específica para as condições de síntese dos NTTs ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, sob radiação UV).....	43
3.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras NTT-4, NTT-4-600, NTT-7-600 e P25 Degussa	46
3.5 Distribuição do volume de poros para as amostras NTT-4, NTT-4-600, NTT-7-600 e P25 Degussa.....	47
3.6 Difractogramas dos catalisadores P25-Degussa, NTT-7-600 e NTT-4-600 (A= anatase; R= rutilo e T = tritinos de sódio).....	50
3.7 Difractogramas dos catalisadores NTT-4-600, NTT-4-500 e NTT-4.....	51
3.8 Difractogramas dos catalisadores NTT-4-600/Zn, NTT-4-600/Ag+escuro e NTT-4-600/Ag+UV.....	52
3.9 Imagem de MET de uma amostra de NTT-7 não calcinada.....	53
3.10 Imagem de MET dos NTTs dopados com ouro.....	54
3.11 Imagem de MET do catalisador dopado com ouro e calcinado (500°C) após dopagem.....	54
3.12 Degradação de RhB usando-se os catalisadores dopados com prata sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2}).....	57

3.13 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com ouro sob radiação UV ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2}).....	58
3.14 Degradação de RhB com o catalisador dopado com cobre sob radiação UV ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2}).....	59
3.15 Degradação de RhB com o catalisador dopado com paládio sob radiação UV ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2}).....	60
3.16 Degradação de RhB com o catalisador dopado com zinco sob radiação UV ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2}).....	61
3.17 Degradação de RhB com os catalisadores não dopados sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2}).....	63
3.18 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com prata sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})	64
3.19 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com ouro sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})	65
3.20 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com cobre sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})	66
3.21 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com paládio sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2}).....	67
3.22 Degradação de RhB com os catalisadores dopados com zinco sob radiação visível ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2}).....	68
B1 Espectro de absorção UV-visível do catalisador P25 Degussa.....	86

Lista de Tabelas

1.1 Potencial de oxidação de vários agentes oxidantes em água.....	5
1.2 Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	6
1.3 Energia de <i>band gap</i> e comprimentos de onda de semicondutores empregados na fotocatalise.....	16
1.4 Principais métodos de dopagem com metais.....	26
3.1 Constante cinética de reação dos testes para as variáveis concentração de catalisador P-25 e de corante RhB.....	40
3.2 pH de água de lavagem e temperatura de calcinação para diferentes NTTs.....	43
3.3 Catalisadores dopados e suas condições de dopagem.....	45
3.4 Área específica, Diâmetro de Poros e Volume de Poros dos NTTs e fotocatalisadores dopados	48
3.5 Padrão de difração de fase do TiO ₂ (Fonte: AMCSD database).....	50
3.6 Padrão de difração de fase zínite do ZnO (Fonte: AMCSD database)	52
3.7 Energias do fóton determinadas pelos espectros de absorção UV-Visível com os respectivos comprimentos de onda.....	55
3.8 Constantes de velocidades específicas de reação dos ensaios com rodamina B com todos os catalisadores na radiação UV e Visível.....	69
A.1 Dados experimentais da degradação do corante RhB na radiação UV	82
A.2 Dados experimentais da degradação do corante RhB na radiação visível.....	84

Lista de Símbolos

bc	Banda de condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
bv	Banda de valência
C_i	Concentração do reagente i
C_{i0}	Concentração Inicial do reagente i
Dp	Diâmetro de poro
DRX	Difração de raios-X
DS	Defeitos na superfície catalítica
DS^+	Estado excitado do defeito na superfície catalítica
E	Energia
e^-_{bc}	Elétron da banda de condução
Eg	Diferença entre a energia da banda de valência e a banda de condução
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
eV	Elétron-volt
E^o	Potencial de oxidação
h^+_{bv}	Vacância (lacuna) positiva fotogerada na banda de valência
$h\nu$	Energia do fóton
I	Intensidade de radiação
K	Constante cinética da reação
K	Constante de equilíbrio de adsorção
K_s	Constante cinética da reação superficial
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO	Molécula orgânica a ser degradada
MO_{ads}	Molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador

MO_{ads}^+	Estado excitado da molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador
$NTTs$	Nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2)
HO^\bullet	Radical hidroxila
HO^-	Íon hidroxila
$O_2^{\bullet-}$	Radical superóxido
$POAs$	Processos Oxidativos Avançados
r_i	Taxa de consumo do reagente
RhB	Corante rodamina B
RX	Composto halogenado
S_{BET}	Área específica
SC	Semicondutor (catalisador)
T	Tempo de reação
US	Ultrassom
UV	Radiação ultravioleta
V_p	Volume de poro
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
σ	Condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (nm)

INTRODUÇÃO

Os padrões não sustentáveis de produção aliados ao crescimento populacional têm graves consequências para o meio ambiente, como a geração e o descarte de resíduos em quantidades cada vez maiores, que atinge principalmente as reservas de águas.

A fim de preservar os recursos naturais, bem como atender às normas e a legislação sobre padrões de emissão de efluentes, busca-se a prevenção da poluição por meio de diferentes tecnologias avançadas de tratamento.

Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias com potencial de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos complexos (CHIRON *et al.*, 2000). Estes se baseiam na ação de uma espécie altamente oxidante e não seletiva (o radical hidroxila, HO[•]), que reage com os diversos compostos orgânicos, mineralizando-os em formas não tóxicas, como CO₂ e H₂O (SURI *et al.*, 1993).

A grande vantagem dos POAs é que, durante o tratamento dos compostos orgânicos, estes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns processos de tratamento convencionais. Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, BiO₃ e Fe₂O₃.

Como vantagens do uso de reações heterogêneas é possível citar: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, receptores adicionais de elétrons podem não ser necessários, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI *et al.*, 1993).

O catalisador mais empregado para o estudo e desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO₂) na sua forma alotrópica de anatase, por apresentar uma alta área específica, 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). Entretanto, o semicondutor TiO₂ apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, o que faz com que seja eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível.

Uma estratégia para aumentar sua eficiência é a utilização de nanocompostos de TiO₂ juntamente com outros semicondutores (YANG *et al.*, 2004; GOU *et al.*, 2007) ou por meio da modificação na superfície do fotocatalisador com metais (EINAGA *et al.*, 2004; KOZLOVA *et al.*, 2006; YOU *et al.*, 2005). Estas pequenas partículas de metais facilitam a transferência dos fotoelétrons do TiO₂, diminuindo a recombinação entre os fotoelétrons e as vacâncias e elevando o rendimento quântico (SAKTHIVEL *et al.*, 2004).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização de catalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio (TiO₂) dopados com metais, a fim de elevar a sua atividade fotocatalítica e proporcionar a utilização sob a radiação visível. Primeiramente foram sintetizados os nanocompostos de dióxido de titânio e realizados ensaios fotocatalíticos, a fim de determinar a melhor relação entre o pH de lavagem e a temperatura de

calcinação. Na sequência, doparam-se estes catalisadores com algumas partículas de metais e novos testes fotocatalíticos foram realizados para verificar a influência do dopante sobre a atividade fotocatalítica, principalmente sob luz visível. Por fim, os materiais foram caracterizados quanto a estrutura cristalina, morfologia, microestrutura, área específica, diâmetro de poros, volume de poros e energia de *band gap*.

Esta dissertação apresenta-se estruturada em quatro capítulos. No primeiro capítulo encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), com destaque ao processo de fotocatalise heterogênea, os principais componentes fotocatalíticos e parâmetros mais relevantes do processo. Também apresenta uma ampla revisão sobre a utilização de compostos nanoestruturados de dióxido de titânio (TiO_2), com ênfase na síntese e dopagem destes com metais.

O segundo capítulo apresenta a metodologia experimental utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho, bem como os materiais empregados.

No terceiro capítulo é apresentada a análise dos resultados, juntamente com a sua discussão. Por conseguinte, o quarto capítulo apresenta as conclusões sobre o trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

O Apêndice A apresenta os dados experimentais dos ensaios de degradação fotocatalítica do corante rodamina B, enquanto no Apêndice B a determinação a energia de *band gap* dos catalisadores estudados.

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo se apresentam informações encontradas na literatura a respeito dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial sobre a Fotocatálise Heterogênea, com seus respectivos princípios e mecanismos fotocatalíticos, juntamente com os principais parâmetros relevantes ao processo fotocatalítico. Além disso, uma breve revisão bibliográfica sobre a síntese dos fotocatalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio (TiO₂), dopagem com metais e atividade fotocatalítica destes.

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs consistem em processos que englobam a utilização do radical livre hidroxila (HO[•]) com função de agente oxidante nos tratamentos de efluentes. Em síntese, todos apresentam uma seletividade baixa, relativa simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (CHIROS *et al.*, 2000), tendo como umas das principais vantagens a utilização no tratamento de efluentes.

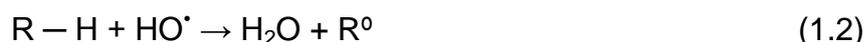
A elevada reatividade do radical hidroxila ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) faz com que a sua produção seja necessária no próprio meio reacional, justificando o seu grande potencial para utilização em tratamentos biológicos de substâncias tóxicas e refratárias (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A Tabela 1.1 apresenta os potenciais de oxidação de algumas espécies oxidantes, mostrando que o radical hidroxila encontra-se como segundo maior potencial (EPA, 1998).

Tabela 1.1: Potencial de oxidação de vários agentes oxidantes em água (Tabela adaptada de EPA, 1998, NOGUEIRA e JARDIM, 1998)

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
F ₂	3,08
HO [•]	2,80
O(¹ D) (oxigênio singlete)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical hidropéroxido (HO ₂ [•])	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,57
HClO	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Desse modo, este radical hidroxila reage rapidamente com as distintas moléculas orgânicas presentes no efluente, por meio de reações de adição eletrofílica (Equação 1.1), abstração de hidrogênio (Equação 1.2) ou transferência de elétrons, gerando outros agentes oxidativos de menor atividade redox (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Nas presentes equações, *Ar* representa um composto aromático, *R* representa um composto orgânico de cadeia aberta e *R*^o o composto oxidado.



Estas degradações fazem com que as moléculas orgânicas dos contaminantes se transformem em moléculas mais simples, tais como CO₂, H₂O e sais inorgânicos (mineralização).

Os POAs são divididos em dois sistemas: homogêneo e heterogêneo. Os sistemas heterogêneos caracterizam-se pela presença de catalisadores semicondutores e as reações realizadas na presença destes são denominadas reações catalíticas. Enquanto nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores sólidos e a degradação do composto orgânico pode acontecer via presença de irradiação ultravioleta (fotólise direta) com oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio, H_2O_2 e ozônio, O_3) com ou sem irradiação (TEIXEIRA e JARDIM 2004).

A Tabela 1.2 apresenta os principais sistemas dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Tabela 1.2: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (Tabela adaptada de HUANG, *et al.*, 1993)

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	<p style="text-align: center;">com irradiação</p> <p style="text-align: center;">UV (fotólise) UV/vácuo (vácuo ultravioleta) O_3/UV (ozonação fotocatalítica) H_2O_2/UV feixe de elétrons US H_2O_2/US H_2O_2/Fe^{+2} (Fe^{+3})/UV (foto-fenton)</p> <p style="text-align: center;">sem irradiação</p> <p style="text-align: center;">O_3/H_2O_2 O_3/OH^- H_2O_2/Fe^{+2} (reagente fenton) H_2O_2/Fe^{+3} (fenton like)</p>
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	<p style="text-align: center;">com irradiação</p> <p style="text-align: center;">semicondutor/O_2/UV (fotocatálise) semicondutor/H_2O_2/UV (fotocatálise)</p> <p style="text-align: center;">sem irradiação</p> <p style="text-align: center;">eletro-fenton</p>

1.2 Fotocatálise heterogênea

A descoberta da fotocatalise heterogênea ocorreu em 1972 por Fujishima e Honda, quando realizaram experimentos de foto-oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desse então, mais estudos foram e estão sendo realizados a fim de compreender melhor e desenvolver este processo.

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza fótons para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores (DEZOTTI, 2003), envolvendo a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial.

As propriedades ópticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas com base no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies (átomos ou íons) nos retículos cristalinos característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjuntos de níveis de energia que recebem o nome de bandas. Em particular, os materiais cristalinos possuem uma banda de valência (bv) e uma banda de condução (bc) e a diferença entre as duas bandas, denominada região da banda proibida (E_g , em inglês, *band gap*) determinará quão facilmente uma corrente de elétrons passará pelo material (SHALÍMOVA, 1975).

A Figura 1.1 mostra o esquema de excitação, pela radiação luminosa, de uma partícula de semicondutor.

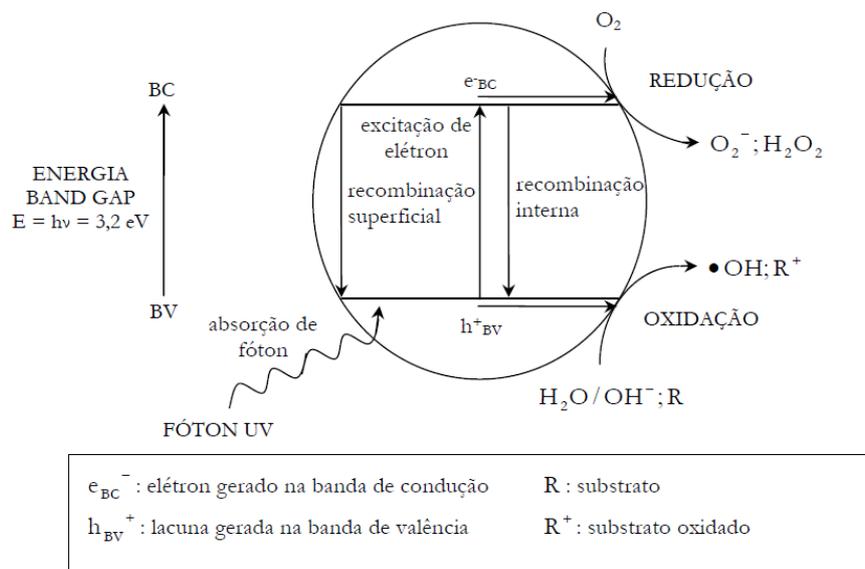


Figura 1.1: Mecanismo simplificado para fotoativação do semicondutor TiO_2 (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

O processo de fotocatalise inicia-se quando na superfície do material do semicondutor ocorre a absorção de fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior a energia do seu *band gap*, promovendo a absorção destes fótons e a excitação destes elétrons da banda de valência (bv) para a banda de condução (bc), formando vacâncias positivas na banda de valência (h^+_{bv}).

As espécies portadoras de cargas geradas (e^-_{bc} e h^+_{bv}) formam sítios redutores e oxidantes e a eficiência do processo está diretamente relacionada com as possíveis recombinações entre elas. Desse modo, estas espécies podem tanto (i) reagir com as espécies aceptoras/doadoras de elétrons adsorvidas no semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica); ou (ii) recombinar-se com a utilização de uma espécie aceptora e dissipando energia (MAZZARINO e PICCININI, 1999; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

As reações de separação e recombinação dos pares elétron/vacância são representadas pelas Equações 1.3 e 1.4, respectivamente. (HERRMANN, 1999).



1.2 1 Catalisador

Os catalisadores podem ser classificados quanto a sua condutividade elétrica em três tipos distintos: (a) *os condutores*: são aqueles que na sua estrutura de bandas apresentam níveis de energia contínuos, não havendo distinção entre a banda de valência (bv) e a banda de condução (bc); (b) *os semicondutores*: são os catalisadores que apresentam uma descontinuidade entre as bandas, onde pode acontecer a promoção dos elétrons formando um par elétron /lacuna; (c) *os não condutores*: apresentam uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas (aproximadamente 6 eV), sendo muito difícil a promoção eletrônica.

Para fotocatalise heterogênea, o catalisador deve apresentar características de um semicondutor, ou seja, apresentar capacidade de promoção de elétrons, além de ser um sólido cristalino com condutividade elétrica situado entre um material condutor e um isolante ($\sigma = 10^{-8} - 10^6 \text{ S m}^{-1}$).

Além disso, para ser considerado um bom catalisador o semicondutor deve apresentar as seguintes características: elevada área específica, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas na forma esférica e ausência de porosidade interna, não toxicidade, insolubilidade em água, e possibilidade de excitação fotoinduzida por luz (HERRMANN, 1999).

Assim, diversos óxidos como TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 e alguns sulfetos com ZnS , CdS são utilizados como semicondutores no processo fotocatalítico (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

1.2.2 Mecanismo fotocatalítico

A degradação fotocatalítica de um poluente pode acontecer a partir da reação direta de oxidação entre estes compostos e a vacância fotoegerada (h^+_{bv}) ou da reação com os radicais oxidantes (HO^*) formados pela reação entre estas vacâncias e as moléculas de água ou íons hidroxila (OH^-) na superfície do semicondutor (POZZO; BALTANÁS e CASSANO, 1997). Essa primeira rota reacional é denominada fotocátalise direta, enquanto essa segunda indireta, que serão tratadas individualmente a seguir.

1.2.3 Fotocatálise direta

A fotocátalise heterogênea direta sugere dois mecanismos pelo qual ocorre a degradação dos compostos orgânicos: o processo de Langmuir-Hinshewood e o processo de Eley-Rideal (SERPONE e EMELINE, 2002).

No processo de Langmuir-Hinshewood a vacância é aprisionada por uma molécula adsorvida sobre o catalisador (MO_{ads}), ficando em um estado excitado (MO_{ads}^+). Esta espécie reativa pode sofrer uma neutralização por um elétron oriundo da banda de valência (bv) do semicondutor; ou pode sofrer uma reação química fazendo com que esta molécula orgânica se degrade em produtos mais simples, restaurando o catalisador ao seu estado inicial. Estas etapas descritas estão mostradas nas reações a seguir:



No mecanismo de Eley-Rideal não ocorre a adsorção da matéria orgânica e as vacâncias são aprisionadas por defeitos na superfície da partícula do catalisador (DS), produzindo centros ativos na superfície (DS⁺)



O decaimento do estado excitado do defeito superficial pode seguir qualquer uma das etapas mostradas nas Equações 1.10, 1.11 e 1.12. A Equação 1.10 apresenta um decaimento físico, onde ocorre a restauração do defeito superficial ao seu estado inicial e a liberação de calor.

As Equações 1.11 e 1.12 mostram o decaimento térmico, sendo a primeira um decaimento de primeira ordem onde a carga positiva se desprende do defeito superficial pelo aumento da temperatura, enquanto o segundo decaimento é de segunda ordem, com desprendimento ocasionado por uma excitação foto induzida.



Os defeitos que permanecem no seu estado excitado (DS⁺) participam do processo de degradação das substâncias orgânicas (MO) por quimissorção, conforme Equação 1.13. Após este processo, a matéria orgânica pode ser degradada por duas reações. Na primeira ocorre o consumo da carga positiva e, assim os defeitos são restaurados ao seu estado inicial (Equação 1.14). A segunda é catalisada por fótons e os defeitos permanecem no seu estado excitado (Equação 1.15).



1.2.4 Fotocatálise indireta

A fotocatalise indireta caracteriza-se pela formação do radical HO•, o qual apresenta um grande potencial de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$). Desse modo, a degradação da maioria das moléculas orgânicas é realizada por meio deste mecanismo. A fotocatalise indireta apresenta uma complexa série de reações que ilustram a disponibilidade destes radicais de forma indireta, ao invés do ataque direto da vacância.

As principais equações deste mecanismo são apresentadas a seguir, adaptadas de trabalhos publicados (PERA-TITUS *et al.*, WONG e CHU, 2003).



Pela Equação 1.16, a vacância é aprisionada pela molécula de água, formando os radicais HO^*_{ads} e H^+_{ads} ; enquanto a Equação 1.17 mostra o mecanismo de formação do radical ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$), por meio da reação de um elétron promovido da banda de condução do semicondutor com a molécula de água adsorvida. Esta reação permite a remoção dos elétrons do semicondutor, impedindo a recombinação do par elétron/vacância indesejada.

A oxidação da matéria orgânica (Equação 1.20) ocorre pelos radicais gerados durante o mecanismo (Equações 1.18 e 1.19), promovendo a síntese de compostos intermediários mais simples ou mineralizando estes. A grande concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, o que proporciona um número maior de radicais hidroxilas no meio reacional, faz com que o mecanismo de oxidação indireta dos contaminantes predomine sobre o direto.

Algumas estratégias são adotadas a fim de promover o aumento na eficiência do processo fotocatalítico e torná-lo mais vantajoso e aplicável, como: a correta escolha do sistema catalisador/radiação luminosa para minimizar possíveis recombinações e favorecer as reações mais desejadas; a deposição de metais na superfície do semicondutor para separação efetiva das cargas fotogeradas, pois esta dopagem altera as propriedades elétricas do catalisador, podendo criar novas interfaces do tipo metal-catalisador.

1.2 5 Cinética das reações fotocatalíticas

A cinética das reações fotocatalíticas se ajusta ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, com a taxa de degradação variando com a concentração, conforme a Equação 1.21 (GOGATE & PANDIT, 2004; HERRMANN, 2005; KONSTANTINOOU & ALBANIS, 2003).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{\kappa_s \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (1.21)$$

Onde:

$-r_i$: taxa de degradação do composto i ;

κ_s : constante cinética da reação superficial;

K : constante de equilíbrio adsorção na superfície do catalisador;

C_i : concentração do substrato orgânico;

t : tempo de reação

Para soluções diluídas (com concentração inferior a 10^{-3} mol L⁻¹), o termo $K C_i$ no denominador da Equação 1.21 pode ser desprezado por ser muito menor do que 1 e a cinética se torna de pseudoprimeira ordem, de acordo com a Equação 1.22 (KONSTANTINOOU & ALBANIS, 2003).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \kappa_s \cdot K \cdot C_i \quad (1.22)$$

Integrando a equação acima é possível determinar a constante cinética aparente da reação (κ) pelo agrupamento das constantes da reação superficial (κ_s) e de equilíbrio de adsorção (K) (Equação 1.23). Pelo gráfico $\ln C_{i0}/C_i$ versus tempo apresenta um comportamento linear, sendo a inclinação desta reta corresponde à κ .

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = \kappa_s \cdot K \cdot t = \kappa \cdot t \quad \text{ou} \quad C_i = C_{i0} \cdot e^{-\kappa t} \quad (1.23)$$

1.3 Fotocatalisador TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é o catalisador com maior rendimento e aplicabilidade no processo de fotocatalise heterogênea. Isto pode ser justificado por algumas características, como: insolubilidade em água, baixo custo, foto-estabilidade, não tóxico, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (OU e LO, 2007).

Ligado a isso, é considerado o mais vantajoso comparado aos demais catalisadores quando se trata de processos de alta escala e para tratamento de efluentes (PIRKANNIEMI e SILLAMPÄÄ, 2002; TOPALOV *et al.*, 2000) e em processos tecnológicos de degradação de cianotoxinas e inativação de bactérias (KU e JUNG, 2001; SENOGLES *et al.*, 2001).

O TiO_2 apresenta-se na forma de um pó ultrafino, com tamanho de partículas variando de 50-100 nm e pode se apresentar em três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (romboédrica). A Figura 1.2 representa as estruturas das duas principais geometrias cristalinas do TiO_2 .

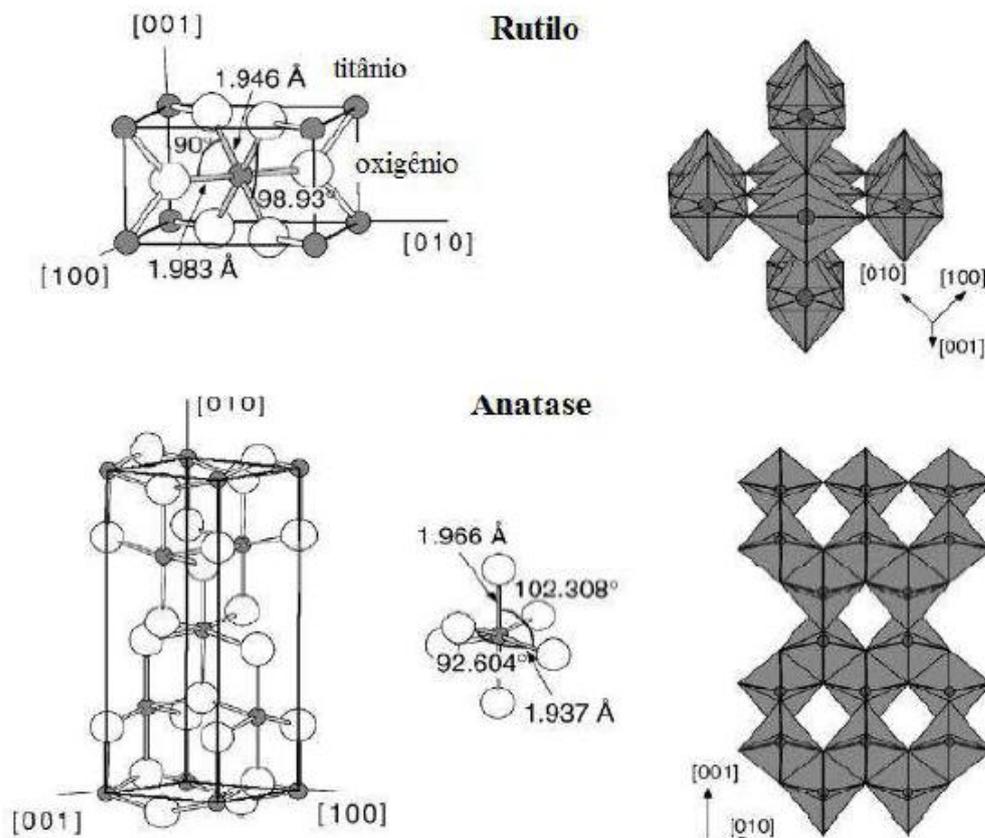


Figura 1.2: Estruturas cristalinas da anatase e rutilo

O anatase e brookita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável), porém a forma anatase é considerada mais ativa, visto que apresenta uma taxa de formação de HO^\bullet maior do que as formas rutilo e brookita (TANAKA, HIRANAGA e RIVERA; 1993), enquanto as demais configurações não conseguem absorver o oxigênio, promovendo uma elevada taxa de recombinação dos elétrons com a vacância.

Além disso, a anatase é formada em temperaturas menores do que 600°C, favorecendo a formação de partículas com grande área específica e elevada densidade de sítios ativos na sua superfície e, assim, apresentando um maior rendimento quântico (HERMANN, 1999). 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).

Conforme a Tabela 1.3, a energia de *band gap* da forma anatase é maior do que a forma rutilo, o que contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e probabilidade na fase rutilo, tendo com principal motivo a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (LITTER, 1999).

Tabela 1.3: Energia de *band gap* e comprimentos de onda de semicondutores empregados na fotocatalise

Semicondutor	Eg (eV)	λ (nm)
CdS	2,4	517
Fe ₂ O ₃	2,3	539
MoS ₂	1,75	709
SrTiO ₃	3,2	388
TiO ₂ (rutilo)	3,0	413
(anatase)	3,2	388
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	344

De uma forma geral, fatores que podem afetar a atividade fotocatalítica são: (a) a área específica, (b) a fase cristalina, (c) presença de defeitos na superfície, (d) a presença de dopantes e impurezas e (e) o tamanho das partículas agregada. Desse modo, algumas estratégias podem ser utilizadas a

fim de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , principalmente por meio de alterações na superfícies específica da partícula e a utilização de substâncias dopantes com íons metálicos ou substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL *et al.*, 2001).

SURI *et al.* (1993) avaliaram alguns catalisadores comercialmente disponíveis e outros sintetizados em laboratório (Pt-TiO_2 , SrTiO_3 , NiO-SrTiO_3) para degradação de diferentes poluentes orgânicos. A deposição da platina e do óxido de níquel sobre a superfície externa do semicondutor teve como objetivo a redução das possíveis recombinações do par elétron/vacância. No experimento realizado de degradação de uma solução de tricloroetileno sob luz solar, o tempo necessário para degradar 90% desta solução foi aproximadamente cinco vezes menor quando se utilizou Pt-TiO_2 em relação ao TiO_2 , comprovando um aumento na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio após a dopagem.

1.4 Catalisadores nanoestruturados de TiO_2

Com o advento da nanotecnologia, que é a ciência de materiais no domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros, tem-se procurado desenvolver materiais nano estruturados com propriedades fotocatalíticas.

Assim, com a descoberta dos nanotubos de carbono nos anos 90 surgiu uma nova área para pesquisa de materiais nanométricos como: nanopartículas, nanotubos, nanoesferas, nanofibras as quais podem apresentar novas propriedades, como a habilidade catalítica a nível micro e macro.

Neste contexto, catalisadores nanoestruturados de TiO_2 (NTTs) apresentam destaque para sua utilização na fotocatalise heterogênea. COSTA e PRADO (2009) relatam que a grande vantagem da utilização dos nanotubos de titanatos, em relação ao TiO_2 tradicional, é a facilidade de recuperação dos mesmos em solução, pois os NTTs 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.

A seguir serão descritos os principais processos para síntese dos catalisadores nanoestruturados de dióxido de titânio, destacando o principal método utilizado e os parâmetros que afetam diretamente neste método.

1.4.1 Processos de síntese

Para a síntese dos nanotubos de titanatos (NTTs), a literatura apresenta três principais métodos que são: o molde químico, a oxidação anódica eletroquímica e o tratamento hidrotérmico. A seguir serão descritos cada um destes, demonstrando as vantagens/desvantagens e as respectivas características funcionais particulares.

- **Molde químico**

Método que se baseia nas propriedades morfológicas de um material conhecido e caracterizado (denominado molde) para construir materiais com uma morfologia semelhante por deposição ou dissolução.

A síntese dos nanotubos de TiO_2 (NTTs) ocorre pela hidrólise sol-gel de soluções com compostos de titânio em presença de agentes que atuam com a função de moldes, seguida da polimerização do dióxido de titânio sob a superfície destes agentes. Em seguida, remove-se este molde para posterior calcinação, sendo que em alguns casos necessita-se destruir o material constituinte do molde após a síntese, causando maiores custos de materiais (BAVYKIN *et al.*, 2006).

Como vantagem deste processo tem-se que a escala dos nanotubos pode ser moderadamente controlada de acordo com o molde utilizado, porém é considerado um processo de síntese complicado e a morfologia dos nanotubos pode ser destruída durante o processo de fabricação (BAVYKIN *et al.*, 2006; OU e LO, 2007).

- **Oxidação anódica eletroquímica**

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 espessura desses filmes, ou comprimento dos nanotubos foi de 200 nm e o diâmetro interno médio era superior à 50 nm. Uma das extremidades era sempre aberta enquanto a outra, em contato com o eletrodo, era fechada (BAVYKIN *et al.*, 2006).

A produção em massa e o elevado custo com equipamentos de fabricação são limitações deste método, entretanto é o mais aconselhável para aplicações práticas; além da orientação dos nanotubos sintetizados seguir a mesma direção perpendicular à superfície do eletrodo, formando um filme contínuo.

- **Tratamento hidrotérmico**

KASUGA *et al.* (1998) foram os pioneiros nos estudos relacionado com a preparação de nanotubos de dióxido de titânio a partir de uma amostra amorfa de TiO₂ em solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH 10 mol L⁻¹). Para isso, utilizaram um reator batelada revestido com politetrafluoretileno sob elevadas temperaturas.

Neste processo ocorre uma conversão praticamente total de todas as fases de TiO₂ em nanotubos (BAVYKIN *et al.*, 2006) para temperaturas de 110°C a 150°C. Após estes NTTs passam pela lavagem com água destilada e uma solução diluída de HCl 0,1 mol L⁻¹.

Por se tratar de um método realizado em etapa simples, não requer equipamentos especiais e apresenta custo relativamente baixo, o tratamento hidrotérmico tem maior destaque para a síntese destes NTTs. Porém, o longo tempo de reação, as altas concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) necessárias e a dificuldade na uniformidade no tamanho dos NTTs são algumas desvantagens presentes neste método.

1.4.2 Parâmetros significativos de síntese do processo hidrotérmico

A seguir serão descritos os principais parâmetros na síntese dos nanotubos de TiO₂ pelo método do processo hidrotérmico.

- **Lavagem ácida**

O objetivo principal da etapa de lavagem ácida durante a síntese dos NTTs pelo processo hidrotérmico é a remoção dos íons Na⁺ presentes na estrutura de trititanatos de sódio (Na₂Ti₃O₇).

CHEN *et al.* (2002) verificaram que os NTTs com pH de água de lavagem elevado, quando calcinados, apresentaram uma maior quantidade da fase rutilo em comparação aos com pH mais ácidos, fato atribuído por apresentar maior concentração de íons Na⁺ que ajudam na formação de rutilo; prejudicando na atividade fotocatalítica.

A área específica dos NTTs apresenta um decréscimo conforme aumento da concentração da solução ácida utilizada no processo de lavagem. Para KASUGA *et al.* (1998), a remoção rápida das cargas eletrostáticas conduz ao dobramento das lâminas de TiO₂ formando grânulos e não a morfologia de tubos esperada, podendo justificar o decréscimo da área específica com o aumento da concentração de HCl.

TSAI e TENG (2004) verificaram uma redução de 397 para 97 m² g⁻¹ na área específica em NTTs quando o processo de lavagem com uma solução de HCl passou de uma concentração de 0,2 mol L⁻¹ para 1,0 mol L⁻¹.

▪ Calcinação

A calcinação consiste num tratamento térmico que proporciona o aumento da concentração da fase cristalina fotoativa (anatase), em benefício da atividade fotocatalítica. Porém a temperatura a ser utilizada influencia diretamente na morfologia, área específica e volume de poro dos NTTs.

Estudos mostram que para temperaturas acima de 600 °C, a morfologia tubular dos NTTs é substituída por nanobastões, enquanto para temperaturas iguais ou inferiores a 450 °C é mantida o aspecto tubular nos NTTs (MA *et al.*, 2006).

Com relação à área específica, ocorre uma diminuição significativa a medida que a temperatura de calcinação aumenta, indicando sinterização dos nanotubos. NTTs calcinados a temperaturas superiores a 600 °C apresentaram valores de área específica inferiores ao do precursor P-25, pois a estrutura de nanotubos é destruída quando calcinados a temperaturas superiores a 400 °C (TSAI e TENG, 2004).

YU *et al.* (2006) utilizaram distintas temperaturas para calcinação dos NTTs (300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) pelo período de duas horas. As amostras calcinadas entre 300 °C e 600 °C apresentaram picos predominantes da fase cristalina anatase, enquanto na temperatura de 700 °C houve uma transição entre a fase de anatase para rutilo e para temperaturas acima de 800 °C apenas rutilo é verificado. Além disso, observaram que quando P-25 é convertido em NTT verifica-se um aumento sobre a área específica 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.

- **Tempo de reação**

Aspectos morfológicos e propriedades físico-químicas são afetados diretamente com o parâmetro tempo de reação durante a síntese dos NTTs pelo processo hidrotérmico.

CHEN *et al.* (2007) verificaram que a partir de treze minutos de reação as camadas de titanatos começam a descamar e enrolar, formando estruturas multicamadas. Enquanto para tempo de 1,5 h, observaram a presença de poucas partículas de TiO₂, sendo que em 20h ocorre a conversão total em nanotubos, com número de camadas variando de dois a nove.

Além disso, a área específica 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).

- **Temperatura de reação**

TSAI e TENG (2004) avaliaram o efeito da temperatura da reação na área específica dos nanotubos. Para isso, utilizaram uma faixa de temperatura de 110 °C a 150 °C para uma reação de P25 com NaOH por 24 horas. Pelos resultados do método BET, verificaram que para temperaturas de síntese inferiores a 130 °C, o aumento área específica acompanha o aumento da temperatura, sendo que a maior área 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. Isto fato pode ser atribuído ao aumento do rompimento das ligações Ti-O-Ti das partículas para a formação das ligações Ti-O-Na e Ti-OH, onde por meio da repulsão eletrostática das cargas do íon sódio, ocorre a descamação das partículas e proporciona o aumento na área específica.

Além disso, para temperaturas de reação superiores a 130 °C, a área específica e o volume de poro diminuem com o aumento da temperatura, superficial e o volume de poro diminuem com o aumento da temperatura, devido ao rompimento das lâminas de TiO₂.

Por conseguinte, a combinação da temperatura e tempo de reação pode resultar numa maior produção e pureza de nanotubos. Para baixas temperaturas (110 °C) e período de reação curto (12 h) ocorre a presença de partículas não reagidas, enquanto com o aumento da temperatura, acima de 170 °C, favorece a formação de nanofibras (MA *et al.*, 2005).

1.4.3 Atividade fotocatalítica

A eficiência da ação fotocatalítica dos nanotubos de TiO₂ depende de alguns fatores, como: (i) a área específica específica, onde quanto maior a área específica do catalisador, maior a quantidade do poluente a ser degradado será adsorvido na superfície do mesmo; (ii) o volume de poros, sendo que poros com alto volume proporcionam uma difusão mais efetiva dos produtos das reações fotocatalítica; (iii) quantidade da forma anatase, por ser a fase considerada fotoativa, a sua quantidade relaciona-se diretamente com a atividade fotocatalítica; e (iv) presença de íons de sódio, sendo que a maior concentração de íons Na⁺ ajudam na formação de rutilo (CHEN *et al.*, 2002). Assim os fatores (i), (ii) e (iii) contribuem para o aumento da atividade fotocatalítica dos NTTs, enquanto o (iv) prejudica a ação fotocatalítica dos mesmos.

Além disso, a presença de oxigênio molecular (O₂) dissolvido é de suma importância para aumentar a eficiência nas reações fotocatalíticas, visto que proporciona a formação de radicais HO[•], além de atuar com um acceptor de elétrons evitando possíveis recombinações dos pares elétron/vacância.

PANG *et al.* (2011) observaram que a presença de um fluxo de ar (1 L mim^{-1}) no meio reacional proporcionou um aumento de 11% no processo de degradação do corante Rodamina B na presença de peróxido de hidrogênio e ultrassom.

1.5 Dopagem dos nanotubos de TiO_2

O processo de dopagem consiste em dissolver quantidades moderadas de um elemento heterovalente em locais da rede de Ti^{4+} para aplicar uma valência induzida.

O efeito dos dopantes envolve a soma de três fatores: *(i)* a mudança na capacidade de absorção da luz solar, no caso do TiO_2 a tentativa é induzir uma absorção na região do visível; *(ii)* alterar a interação da superfície do material fotocatalítico com as moléculas do meio, no caso da fotocatalise seria aumentar a adsorção de moléculas poluentes pela superfície; *(iii)* alterar a taxa de transferência de carga interfacial.

A rota sintética utilizada para a síntese dos catalisadores dopados de TiO_2 influencia diretamente na 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 (IN *et al.*, 2006).

Os dopantes podem ser introduzidos através de vários métodos, tais como: impregnação, coprecipitação e dopagem no processo sol-gel. A escolha

da rota sintética para a preparação dos fotocatalisadores dopados de TiO₂ apresenta um papel significativo na atividade fotocatalítica, visto que é possível que a amostra dopada tenha uma boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica (IN *et al.*, 2006).

1.5.1 Dopagem com metais

Na dopagem com íons metálicos, a incorporação destes íons tem grande influência no tempo de recombinação dos portadores, alterando o tempo de vida dos portadores de 30 ns, no material não dopado, para minutos e até horas. Estes íons são incorporados na matriz cristalina substituindo íons de Ti⁴⁺ e introduzem níveis no gap próximos da banda de valência (NOWOTNY *et al.*, 2008), permitindo que sejam absorvidos fótons com energias menores que o UV na região de 400 nm a 650 nm (CARP *et al.*, 2004).

A co-dopagem de metais com valência M⁵⁺ e M³⁺, como Sb⁵⁺ e Cr³⁺, estão sendo estudadas como alternativa para aprimorar as características elétricas e óticas simultaneamente e, como alguns trabalhos indicam, este tipo de co-dopagem propicia a melhor incorporação de dopantes nas valências corretas devido ao balanço de cargas (IKEDA *et al.*, 2008; KATO *et al.*, 2002).

A Tabela 1.4 mostra os principais métodos de dopagem com metais encontrados na literatura. LIU *et al.* (2009) utilizaram acetato de zinco hidratado dissolvido em 100 mL de etanol absoluto para a síntese de nanocompostos de TiO₂ dopados com zinco. Verificaram que ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica através de ensaios de degradação com corante RhB sobre a radiação visível, atribuindo ao efeito sinérgico das nanopartículas de óxido de zinco com os nanotubos de titanato. Observaram também um deslocamento da curva de absorção para a região do visível para as amostras dopadas em relação aos nanotubos não dopados.

ZHU *et al.*(2005) pesquisaram o efeito da dopagem com nanopartículas de ouro sobre nanotubos de dióxido de titânio. Para isso, preparação uma dispersão coloidal de ouro 10^{-3} mol L⁻¹ e para deposição testaram métodos diferentes de dopagem. Pelas imagens da microscopia eletrônica de transmissão constataram a presença das nanopartículas de ouro impregnadas sobre os nanotubos, além de um aumento na área específica das amostras dopadas e um aumento na eficiência fotocatalítica, em virtude de que as nanopartículas de ouro atuaram como aceptoras de elétrons evitando as possíveis recombinações elétron/vacância.

Tabela 1.4: Principais métodos de dopagem com metais

Fonte de Metal	Método	Referência
Acetato de cobre	Acetato de cobre dissolvido em água destilada. Tetrabutyl titanato dissolvido em álcool absoluto e adicionado a solução com acetato.	HAN <i>et al.</i> , 2009
Solução aquosa de 15 mM de AgNO ₃	NTT dispersos na solução de AgNO ₃ sobre agitação. Após, deixado em contato por cerca de 5 h com irradiação UV.	KO <i>et al.</i> , 2010
Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O	NTT dispersos em uma solução de Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O e etanol absoluto. Após esta suspensão foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno por 2 h na temperatura de 130°C. Por final, filtração a vácuo e lavagem com água destilada.	LIU <i>et al.</i> , 2009
Dispersão coloidal de ouro (HAuCl ₄)	Impregnação-Redução: NTT dispersos em água e HAuCl ₄ (0,21 mg mL ⁻¹). Ajuste do pH para 7 (NH ₃ .H ₂ O). Agitação por 1 h, centrifugação e secagem.	ZHU <i>et al.</i> , 2005
Dispersão coloidal de ouro (HAuCl ₄)	Deposição: NTT imersos em 5 mL de uma solução coloidal 10 ⁻³ M. Por fim, banho ultrassônico foi utilizado para melhor homogeneização.	ZHU <i>et al.</i> , 2005
PdCl ₂	Método de redução com glicol. NTT foram misturados com glicol, PdCl ₂ e água Milli até sua dispersão. Após lavagem com água deionizada e secagem a vácuo.	WANG <i>et al.</i> , 2005

HAN *et al.* (2009) pesquisaram a degradação de um surfactante (dodecil-benzosulfonato - DBS) na radiação visível na presença de $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$. Para isto, promoveram a hidrólise do butóxido de titânio e a redução do acetato de cobre com hidrazina. Concluíram que o aumento significativo da atividade fotocatalítica de degradação do DBS foi em virtude do efeito sinérgico entre o Cu_2O e o TiO_2 , isto é, o pares gerados (e^- / h^+) pela radiação visível no Cu_2O podem rapidamente serem transferidos para o TiO_2 , aumentando o tempo de vida destas cargas geradas e, assim um aumento na atividade fotocatalítica.

KO *et al.* (2010) estudaram a deposição de prata em nanotubos de dióxido de titânio. Para isto, utilizaram uma solução aquosa de 15 mM de AgNO_3 na presença dos nanotubos. Esta mistura foi deixada em contato com uma lâmpada UV por cerca de 5 horas a fim de promover a fotoredução do nitrato de prata na superfície dos NTT. Identificaram uma boa distribuição das partículas de Ag com tamanho menor do que 3 nm na forma de Ag^0 e Ag_2O de acordo com XPS. Além disso, a amostra dopada apresentou uma larga e intensa capacidade de absorção na região do visível, bem como o íon prata assumiu um papel de acceptor de elétrons, evitando recombinações entre as cargas geradas, promovendo um aumento sobre a atividade fotocatalítica da amostra dopada.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se à descrição da metodologia experimental e dos meios materiais utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. As sínteses dos fotocatalisadores foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies – LSS – no Instituto de Química, enquanto os ensaios de degradação foram realizados no Laboratório de Reatores – LARET – no Departamento de Engenharia Química – DEQUI, ambos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

2.1 Materiais e reagentes

O precursor de dióxido de titânio foi o P25 da empresa Degussa. Este material é um pó branco e inodoro, com área específica de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tamanho médio de partículas de 30 nm, com uma relação das estruturas cristalinas anatase:rutilo de 70:30.

Para síntese dos nanotubos pelo método hidrotérmico preparou-se uma solução com hidróxido de sódio (Vetec) com água destilada e deionizada, enquanto para o processo de lavagem ácida dos nanotubos utilizou-se ácido nítrico.

Sulfato de cobre (Merck), nitrato de prata (Vetec), acetato de zinco (Merck) foram utilizados como fontes de cobre, prata e zinco para dopagem. Como fonte de ouro se utilizou uma solução coloidal de HAuCl_4 (Merck) reduzida com KBH_4 (Synth) que produziu nanopartículas de Au na ordem de 5 nm de diâmetro. Como a fonte de paládio se utilizou uma solução de PdCl_2 (Merck) reduzida com NaBH_4 (Synth) produzindo nanopartículas de Pd de cerca 5 nm de diâmetro.

Ácido nítrico (Merck), hidróxido de amônio (Synth) e álcool etílico absoluto 99,5 GL (Nuclear) foram reagentes utilizados, em algum momento, durante a dopagem dos nanotubos com metais.

Toda a água utilizada para preparação de soluções, na dopagem dos nanotubos e para limpeza final de vidrarias foi previamente destilada e deionizada.

Banho de ultrassom (Ultracleaner 800 A) com uma frequência de 40 kHz foi utilizado para o pré-tratamento das amostras e 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.

2.2 Sistema fotocatalítico

Os ensaios de degradação foram realizados em um reator batelada encamisado, com catalisador em suspensão (slurry). Um esquema do reator fotocatalítico utilizado por ser visto na Figura 2.1.

O aparato experimental é constituído por:

- reator batelada encamisado e isolado externamente com papel alumínio, de 400 mL de volume;
- compressor de 15 W de potência (CX-1000) para manter aeração do meio reacional constante;
- termopar tipo K acoplado um mostrador digital para medida de temperatura do meio, fixo no reator e imerso na solução reacional;
- barra magnética e agitador magnético (marca Fisatom);
- banho termostático (Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46) com volume de 40 litros e controle automático de temperatura, a fim de manter a temperatura de reação em 30 °C;
- câmara de irradiação formada por uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio, para evitar dissipação de radiação para o exterior;
- sistema seringa-cateter para a coleta das amostras líquidas nos tempos estabelecidos;
- lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (G E). No caso dos ensaios realizados sob ultravioleta, a lâmpada foi modificada tendo seu bulbo externo cortado e lavado para retirar a camada de fósforo impregnada em seu interior. 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 volume reacional utilizado foi de 25 mL sendo a radiação ajustada pra 120 W m^{-2} para o visível (Piranômetro Tipo SL 100, Skilltech Instruments) e $54,2 \text{ W m}^{-2}$ (Radiometer Series 9811, Cole-Parmer Instrument) para o ultravioleta.

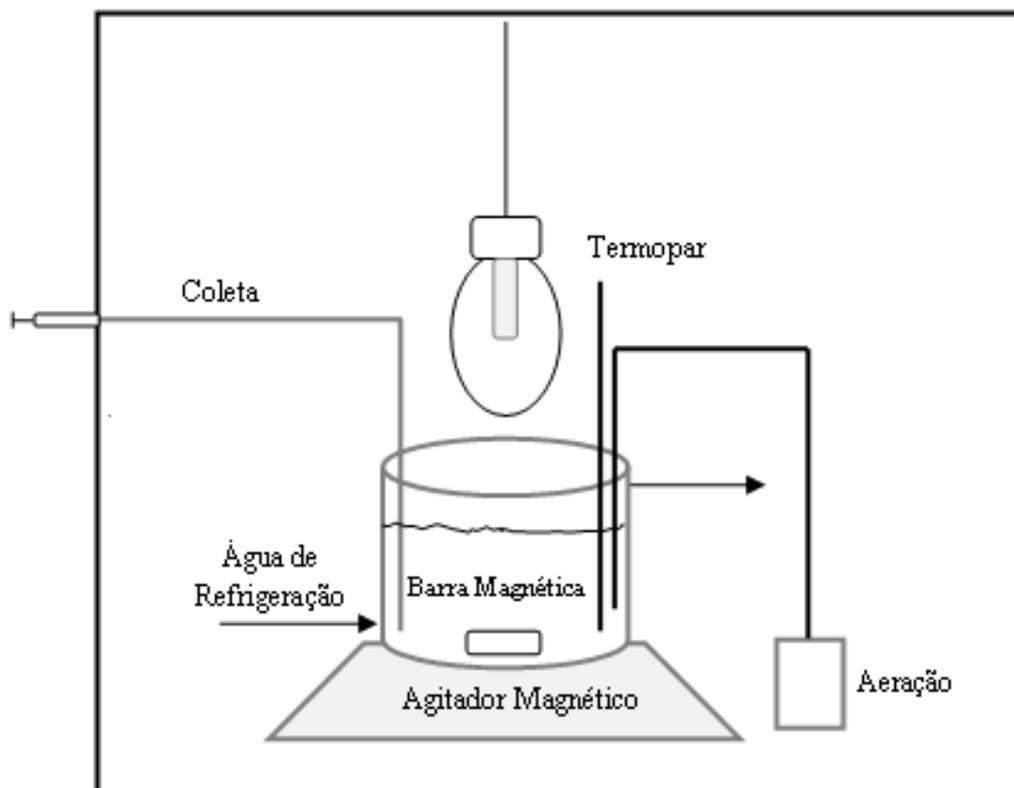


Figura 2.1: Reator fotocatalítico utilizado nos ensaios de degradação

2.3 Metodologias analíticas

2.3.1 Caracterização dos catalisadores

Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) e determinação da área específica e volume de poros através de isotermas de absorção/dessorção de N_2 foram técnicas utilizadas para caracterização dos catalisadores sintetizados.

Para as análises de difração de raios X utilizou-se um difratômetro da marca Bruker e modelo D2 Phaser, com radiação $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), onde as amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 5° a 70° , com uma tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente.

As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JOEL JEM 1200 EX II, empregando-se um aumento de 200K e 400 K, para obter as imagens dos nanotubos como de um catalisador dopado.

A determinação da energia de *band gap* das amostras foi possível através das medidas de ERD realizadas em um espectrofotômetro UV-visível Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian, com um acessório para medidas de reflectância difusa.

O equipamento utilizado para determinação da área específica e volume de poros foi o TriStar[®] II 3020 da Micrometrics[®], sendo que a área específica determinada pelo método BET e o diâmetro e volume de poros estimados pelo método BJH.

2.3.2 Fluxo de radiação UV/Visível

O fluxo de radiação ultravioleta da lâmpada utilizada neste trabalho (lâmpada de mercúrio modificada) foi determinado por um radiômetro digital modelo EW-09811-50 (série) da marca Cole-Parmer Instrument Co. O aparelho está programado para uma banda de medição de 354 a 376 nm com uma precisão de $\pm 7\%$

Para o fluxo de radiação visível da lâmpada de vapor de mercúrio GE 125 W utilizou-se piranômetro modelo SL100 da marca Kimo[®] Instruments, onde a faixa de comprimento de onda detectável é de 400 a 1100 nm com precisão de $\pm 5\%$.

2.3.3 Medidas de pH

O pH do meio foi medido potenciométricamente utilizando um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O equipamento (MB-10 Marte[®] de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 6,8 e 4,0 (marca Synth).

2.3.4 Espectrofotometria no UV/Visível

As medidas de absorvâncias foram realizadas em um espectrofotômetro de feixe duplo da marca Varian e modelo Cary 100 localizada na Central Analítica do PPGEQ/UFRGS, no comprimento de onda de 553 nm. As cubetas utilizadas foram de quartzo com 1 cm de caminho óptico, sendo uma preenchida com água destilada e deionizada e a outra preenchida com a amostra a ser analisada.

2.4 Procedimento experimental

Os passos descritos a seguir foram realizados durante a síntese dos catalisadores e nos experimentos de degradação fotocatalítica.

2.4.1 Preparação dos catalisadores nanoestruturados de TiO₂

Os catalisadores nanoestruturados de TiO₂ (NTTs) foram sintetizados via método hidrotérmico. Inicialmente, 80 g de NaOH foram dissolvidos em cerca de 200 mL de água destilada e deionizada e mantido sob agitação até dissociação completa do sólido, obtendo uma solução de concentração 10 mol L⁻¹. Após, 6 g de TiO₂ foram adicionados a esta solução, que foi mantida sob agitação por 1 hora na faixa de temperatura de 50 - 60 °C, formando uma suspensão. Em seguida, esta suspensão foi transferida para um banho ultrassônico por 30 minutos, para sua melhor homogeneização, e, após, distribuída igualmente em seis autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno de 60 mL cada. As autoclaves foram colocadas em uma estufa a 140 °C por 72 h. O material coletado das autoclaves foi transferido para um béquer e lavado com água destilada e HNO₃ 0,3 mol.L⁻¹ até o valor de pH desejado. Por final, o material foi filtrado e secado em uma estufa a 80 °C por aproximadamente 15 horas.

2.4.2 Preparação dos catalisadores dopados

Foram preparados 7 (sete) catalisadores nanoestruturados dopados com metais ou soluções com a presença de metais, sendo utilizados cobre (Cu), prata (Ag), ouro (Au), zinco (Zn) e paládio (Pd), visto a existência de informações sobre a performance dos mesmos na literatura especializada.

O procedimento utilizado para dopagem com cobre baseou-se na metodologia proposta por HAN *et al.* (2009). Para isso, dissolveu-se os nanotubos em uma solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com HNO_3 0,3 mol L^{-1} 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.

Para a dopagem com prata foram usados dois métodos de síntese (SAHOO, C.; GUPTA, A.K.; ANJALI PAL, 2005). No primeiro procedimento adicionou-se os nanotubos em 1,3 mL de AgNO_3 0,0728 mol L^{-1} 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. O segundo procedimento se assemelha ao primeiro, porém a solução de nanotubos 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. Ao final, filtrou-se a vácuo, secando e calcinando nas mesmas condições do primeiro procedimento.

Dois catalisadores foram dopados com nanopartículas de ouro, baseado nos estudos de ZHU *et al.* (2006). No primeiro procedimento, adicionou-se 0,750 g de NTT em 4 mL de uma solução de ouro coloidal na concentração de $5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . A suspensão foi sonicada por 30 min e lavada com água destilada. O material resultante foi seco em estufa (24 h a 80 °C) e finalmente calcinado (2 h a 500 °C). No segundo procedimento, adicionou-se 0,500 g de

NTT-4-500 em 2,5 mL da mesma solução coloidal de ouro. O material foi submetido ao mesmo procedimento que o anterior até a etapa de secagem. A diferença entre os métodos é que no primeiro procedimento uma parte da amostra seca foi separada e novamente calcinada pós dopagem (500 °C por 2 horas), enquanto no segundo procedimento após a dopagem não aconteceu a calcinação.

A síntese do catalisador dopado com zinco baseou-se nos estudos de 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, adicionaram-se os nanotubos sobre forte agitação magnética. Então, distribuiu-se a suspensão obtida em 3 autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno 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.

Na dopagem com nanopartículas de paládio baseou-se nos estudos de SAKTHIVEL *et al.* (2004). Assim, adicionaram-se os nanotubos em 2,5 mL de uma solução de paládio coloidal na concentração de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi sonicada por 30 min e deixada em repouso por 48 horas. O material resultante foi seco em estufa (24 h a 80 °C) e finalmente calcinado (2 h a 500 °C).

2.4.3 Preparação da solução do corante rodamina B

A solução do corante rodamina B (RhB) utilizada nos ensaios fotocatalíticos de degradação foi preparada partindo do reagente sólido padrão analítico (Próton Química). Para isso, dissolveu-se o corante em pó em água destilada e, a solução foi agitada até completa dissolução da rodamina. A solução foi armazenada em um frasco âmbar e, quando necessário, o pH da rodamina foi ajustado com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.4 Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação do corante rodamina B consistem na dispersão de determinada quantidade de catalisador em 25 mL da solução de corante. Estes ensaios foram realizados em duas etapas com 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. A segunda etapa onde na presença de radiação (visível ou UV).

O acompanhamento da degradação foi feito por meio de amostragem, utilizando-se um sistema seringa-cateter acoplado ao reator. Foram coletadas amostras de 1 mL, armazenadas em *eppendorfs*, nos tempos de -60, 0, 5, 15, 30 e 60 minutos, sendo -60 antes da adição do catalisador e 0 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. Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata, tendo a média dos resultados utilizados pra elaboração dos resultados e discussões.

2.4.5 Análises das amostras do corante

As medidas de absorbâncias das amostras coletadas durante os ensaios fotocatalíticos foram realizadas no espectrofotômetro UV/Visível. Para isso foram utilizadas duas cubetas de quartzo, sendo uma preenchida com água destilada e deionizada, e a outra preenchida com a amostra ser analisada. As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 553 nm, característico do corante.

A cinética da reação de degradação fotocatalítica do corante é obtida pela linearização dos dados de decaimento da concentração da RhB, seguindo um modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

2.5 Ensaios preliminares

A seguir serão descritos alguns testes preliminares que se fizeram necessários antes de serem iniciados os ensaios de degradação fotocatalíticos com os catalisadores.

2.5.1 Ensaios para avaliar concentração de catalisador e do corante

Foram realizados testes fotocatalíticos com o catalisador comercial P25 Degussa sob irradiação UV para avaliar a concentração do catalisador (0,55 e 0,70 g L⁻¹) e concentração de rodamina (20 e 40 mg L⁻¹), sendo todos os ensaios realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário. Parâmetros como temperatura de operação, pH do meio reacional e intensidade de radiação foram mantidos constantes.

2.5.2 Ensaios de determinação das condições de pós-tratamento

A fim estabelecer a melhor condição de pós tratamento dos nanotubos (NTTs) antes do processo de dopagem, ensaios de degradação com corante sob radiação UV foram realizados para avaliar o pH da solução, de lavagem e temperatura de calcinação. Para isso, foram testados valores de pH de 1, 4 e 7 e temperatura de calcinação de 400, 500 e 600 °C, todos realizados em duplicada. Os demais parâmetros, tais como temperatura, concentração de catalisador, concentração de corante e intensidade de radiação foram mantidos constantes.

2.5.3 Experimentos cinéticos de fotólise

Estes experimentos foram realizados no reator fotocatalítico descrito no item 2.2, à temperatura de 30 °C, sem a presença de catalisador, pH natural do corante e concentração inicial de corante de 20 mg L⁻¹. O procedimento utilizado segue o descrito no item 2.4.4, com amostras coletadas nos tempos determinados de 0, 5, 15, 30 e 60 minutos.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo se destina à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos durante o estudo da dopagem de nanotubos de TiO_2 com metais. Serão ainda apresentados os resultados referentes à caracterização dos catalisadores empregados. Informações adicionais sobre os ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B e a metodologia para o cálculo da determinação de E_g estão disponíveis nos Apêndices A e B, respectivamente.

3.1 Testes preliminares

Antes de serem realizados os experimentos de degradação dos catalisadores, foram realizadas alguns testes preliminares, as quais serão relatados a seguir.

3.1.1 Avaliação da concentração de catalisador e de corante RhB

A Tabela 3.1 ilustra os experimentos realizados para avaliar a concentração do catalisador P-25 Degussa e do corante rodamina B, a fim de determinar a melhor condição de reação. Os ensaios foram feitos sob radiação UV, com pH natural do corante e temperatura de operação em torno de 30 °C, sendo realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário.

Tabela 3.1: Constante cinética de reação dos testes para as variáveis concentração de catalisador P-25 e de corante RhB

Grupo	C_{cat} (g L ⁻¹)	C_{RhB} (mg L ⁻¹)	κ (min ⁻¹)	R ²
1	0,55	40	0,0241	0,9911
2	0,55	20	0,0389	0,9982
3	0,70	40	0,0206	0,9992
4	0,70	20	0,0433	0,9966

Os grupos representados correspondem aos ensaios de degradação fotocatalíticos realizados que se encontram no Apêndice A.

Como pode ser observado na Tabela 3.1, a melhor condição para os ensaios de degradação é de 0,70 g L⁻¹ de catalisador e 20 mg L⁻¹ para o corante. Embora seja conhecida a influência do pH sobre a velocidade desta reação, optou-se por realizar os experimentos em pH natural da RhB, pois a possível adição de novos íons na solução, necessários para ajuste de pH, poderia interferir na estrutura dos NTT.

3.1.2 Experimentos cinéticos de fotólise

O processo de fotólise direta é aquele onde a degradação dos poluentes é realizada unicamente pela presença da luz. Assim, a fim de avaliar a influencia da fotólise durante a fotocatalise na degradação do corante RhB, foram realizados ensaios, na ausência de catalisador, sob radiação UV e visível, cujos resultados são apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2.

No caso dos experimentos realizados sobre a radiação UV, usou-se 54 W m⁻², concentração inicial de RhB de 20 mg L⁻¹, pH natural da solução, temperatura de 30 °C. Enquanto nos ensaios realizados no visível utilizou-se uma radiação de 120 W m⁻², um filtro de policarbonato para permitir que apenas comprimentos de onda superiores a 385 nm incidissem sobre o meio reacional e as mesmas condições anteriores.

Observou-se que após 60 minutos de reação, sob radiação UV, o valor de C/C_0 caiu para 0,86, o que indica que 14% do corante foi degradado por fotólise UV. Nos experimentos realizados na radiação visível, a fotólise ocasionou 4% de degradação após 60 minutos de reação, conforme ilustrado na Figura 3.2.

Salienta-se que os resultados de degradação apresentados nos itens 3.4 e 3.5 incluem os efeitos de fotólise e de fotocatalise.

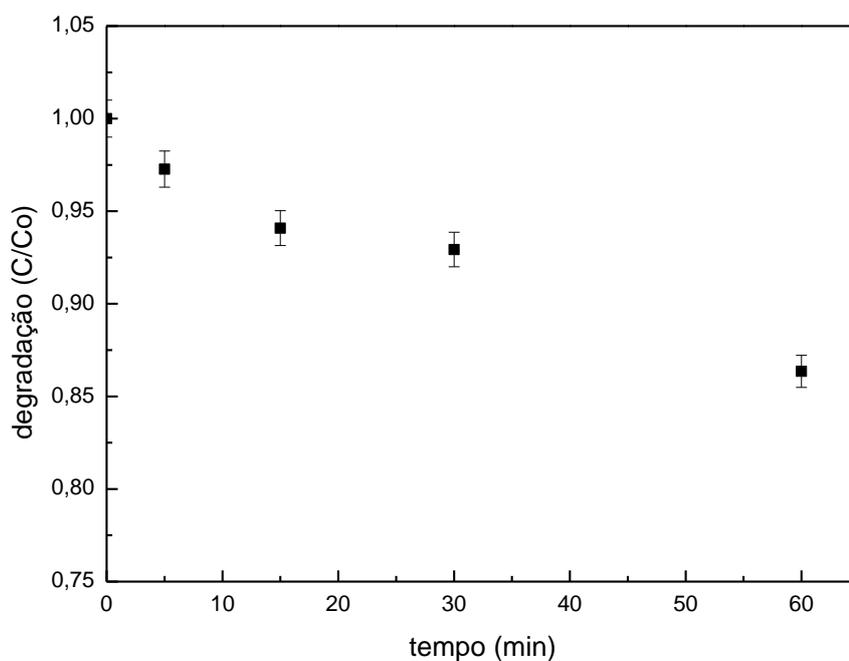


Figura 3.1: Degradação de RhB devido à fotólise ($C_{RhB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural e 54 W m^{-2} , sob radiação UV)

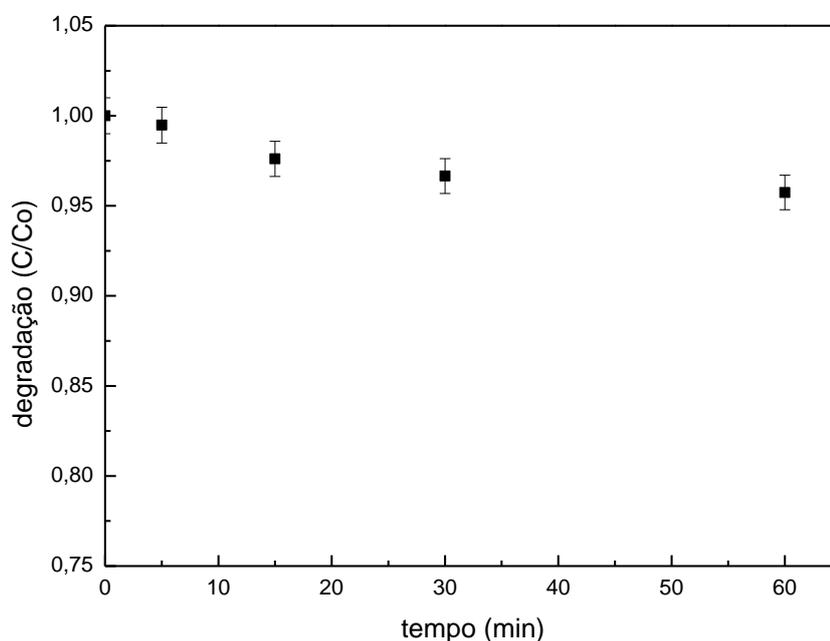


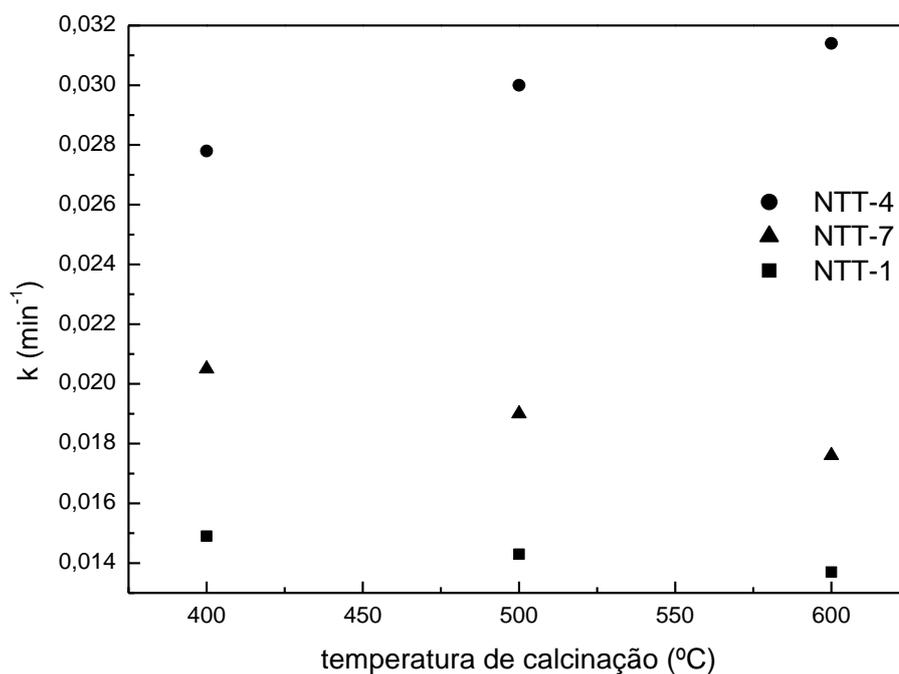
Figura 3.2: Degradação de RhB devido à fotólise ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural e 120 W m^{-2} , sob radiação visível)

3.1.3 Efeito do pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação

Foram realizados ensaios de degradação fotocatalítica do corante rodamina B (20 mg L^{-1}) sob radiação ultravioleta usando-se NTTs ($0,7 \text{ g L}^{-1}$) obtidos em diferentes condições de síntese, a fim de estabelecer a melhor condição de pH da água de lavagem e da temperatura de calcinação para a obtenção dos mesmos. Foram empregadas soluções de lavagem com pH 1, 4 e 7, e temperaturas de calcinação de 400, 500 e 600 $^\circ\text{C}$, conforme sumarizado na Tabela 3.2. A Figura 3.3 apresenta os valores da constante cinética aparente, de pseudoprimeira ordem (k), encontrados nestes ensaios.

Tabela 3.2: pH de água de lavagem e temperatura de calcinação para diferentes NTTs

Grupo	pH	Temperatura °C	Denominação
5	1	400	NTT-1-400
6	1	500	NTT-1-500
7	1	600	NTT-1-600
8	4	400	NTT-4-400
9	4	500	NTT-4-500
10	4	600	NTT-4-600
11	7	400	NTT-7-400
12	7	500	NTT-7-500
13	7	600	NTT-7-600

**Figura 3.3:** Velocidade específica para as condições de síntese dos NTTs ($C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, sob radiação UV)

A série NTT-1 apresentou uma atividade fotocatalítica muito baixa. LEE *et al.* (2009) avaliaram diferentes valores de pH da solução de lavagem e temperaturas de calcinação, e relacionam a baixa atividade fotocatalítica na degradação 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 apresentou melhor atividade fotocatalítica quando comparada aos demais 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.

3.2 Condições de dopagem

Mantendo-se fixas as condições de síntese dos NTT (pH da solução de lavagem e temperatura de calcinação), passou-se a avaliar os efeitos de dopagem. Foram cinco os metais testados como dopantes, a fim de verificar qual apresentaria melhor desempenho fotocatalítico principalmente na região do visível. A Tabela 3.3 apresenta os catalisadores dopados com suas respectivas condições de dopagem e denominação. A seguir serão apresentados os resultados relativos à caracterização destes catalisadores. A sua atividade fotocatalítica será discutida nos itens 3.4 e 3.5.

Tabela 3.3: Catalisadores dopados e suas condições de dopagem

Grupo	Dopante	Condição	Denominação
		NTT com pH de lavagem 4 e sem calcinar	NTT-4
14	Prata	NTT com AgNO ₃ deixada no escuro	NTT-4-600/Ag+escuro
15	Prata	NTT com AgNO ₃ irradiada no UV	NTT-4-600/Ag+UV
16	Ouro	NTT com solução coloidal Au/ calcinação pós dopagem	NTT-4-500/Au ^I
17	Ouro	NTT com solução coloidal Au/ sem calcinar pós dopagem	NTT-4-500/Au ^{II}
18	Cobre	NTT com CuSO ₄ .5H ₂ O	NTT-4-600/Cu
19	Paládio	NTT com solução coloidal Pd	NTT-4-500/Pd
20	Zinco	NTT com Zn(Ac) ₂	NTT-4-600/Zn

3.3 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados

Nesta seção será apresentada a caracterização dos catalisadores sintetizados.

3.3.1 Área específica (BET)

As isotermas mostram a relação entre a quantidade molar do gás adsorvido e/ou dessorvido por um sólido, a temperatura constante em função da pressão do gás. O formato da isoterma depende do efeito da área específica e do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. A área específica é determinada via aplicação da equação de BET e a distribuição e tamanho de poros pela equação de BJH.

A Figura 3.4 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores NTT4, NTT4-600, NTT-7-600 e P25 Degussa, a fim de avaliar o efeito do pH da solução de lavagem e da temperatura de calcinação sobre a área específica dos catalisadores sintetizados. As isotermas são do tipo III com curvas de histerese H3 de acordo com a classificação de Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT). Além disso, o fenômeno de histerese é mais acentuado na amostra não calcinada, o que indica a presença de mesoporos.

YU *et al.* (2006) estudaram o efeito de diferentes temperaturas de calcinação sobre a área específica dos NTTs, concluindo que quanto maior a temperatura de calcinação, maior é o deslocamento da zona de histerese para regiões de pressão relativa elevadas. Neste 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. Além disso, a capacidade de adsorção é maior para a amostra com menor pH de lavagem, como observado quando se compara as amostras NTT-4-600 e NTT-7-600.

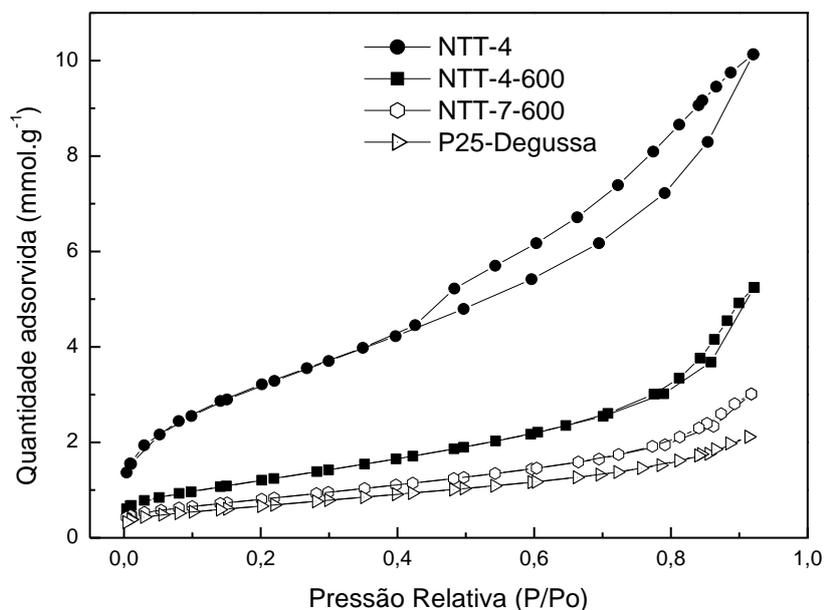


Figura 3.4: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras NTT-4, NTT-4-600, NTT-7-600 e P25 Degussa

A Figura 3.5 apresenta as curvas de distribuição de poros. Observa-se que após a calcinação a distribuição de poros dos NTTs está na faixa de 20 Å; antes de calcinar, estava na faixa 20 – 100 Å.

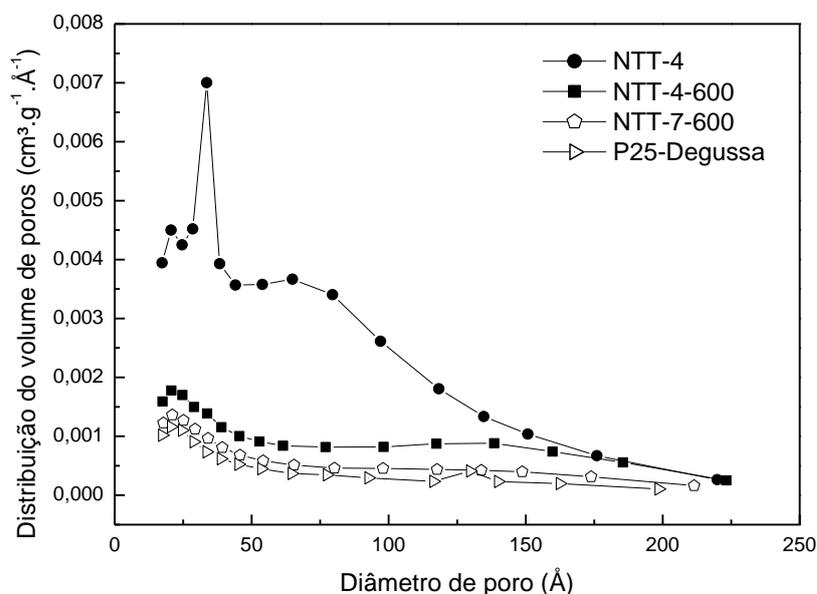


Figura 3.5: Distribuição do volume de poros para as amostras NTT-4, NTT-4-600, NTT-7-600 e P25 Degussa

A Tabela 3.4 apresenta as áreas específicas (S_{BET}), diâmetros de poros (D_p) e os volumes de poros (V_p) dos catalisadores sintetizados. De acordo com a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC), os sólidos com diâmetros de poros compreendidos entre 2 e 50 nm são denominados mesoporosos e, tanto o catalisador comercial como as amostras sintetizadas, enquadram-se nesta classificação.

Tabela 3.4: Área específica, Diâmetro de Poros e Volume de Poros dos NTTs e fotocatalisadores dopados

Catalisador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Dp (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
P25-Degussa	56	4,8	0,07
NTT-4	280	5,3	0,45
NNT-7	287	4,8	0,41
NTT-4-500	150	5,5	0,21
NTT-4-600	101	6,3	0,18
NTT-7-500	90	5,3	0,15
NTT-7-600	68	5,5	0,10
NTT-4-600/Zn	59	5,8	0,09
NTT-4-600/Cu	89	7,2	0,18
NTT-4-600/Ag+escuro	117	5,6	0,17
NTT-4-600/Ag+UV	84	5,4	0,12
NTT-4-500/Pd	168	6,0	0,24
NTT-4-500/Au ^I	141	6,5	0,23
NTT-4-500/Au ^{II}	95	6,3	0,17

Verifica-se na Tabela 3.4, um aumento significativo da área específica e do volume de poros dos nanotubos (antes da dopagem e da calcinação) quando comparados ao seu precursor, o catalisador comercial P25-Degussa. A amostra NTT-4 apresentou $280 m^2 g^{-1}$ e o catalisador comercial $56 m^2 g^{-1}$.

Além disso, a calcinação dos NTTs promove uma sinterização dos microporos, ocasionando uma diminuição no volume total dos poros e um aumento de seu diâmetro médio. WANG *et al.* (2008) estudaram o efeito de duas horas de calcinação na área específica específica de NTTs em diferentes temperaturas (150, 250, 350 e 450°C). Concluíram que a partir da temperatura de 450 °C ocorre uma diminuição na área específica e no volume de poros, devido a ruptura da estrutura tubular. Isto pode ser observado por meio da comparação entre as amostras NTT-4 e NTT-4-600, cuja redução no valor da área é de 64%.

A respeito do pH 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 as amostras dopadas com zinco (NTT-4-600/Zn), cobre (NTT-4-600/Cu), um dos procedimentos com prata (NTT-4-600/Ag+UV) e os com ouro (NTT-4-500/Au^I e NTT-4-500/Au^{II}), provocam uma diminuição no valor da área específica em relação à amostra não dopada, diferente do que acontece com a amostra dopada com paládio (NTT-4-500/Pd) e outro procedimento com prata (NTT-4-600/Ag+escuro).

ZHU *et al.* (2005) estudaram a síntese de nanotubos de TiO₂ dopados com nanopartículas de ouro e observaram um decréscimo na área específica (de 428 para 280 m² g⁻¹), atribuindo ao fato de que as nanopartículas de ouro, quando distribuídas sobre a superfície dos nanotubos, selaram alguns poros, o que se refletiu diretamente sobre a área total.

CHAI *et al.* (2008) avaliaram o efeito da variação da temperatura de calcinação (400 a 700 °C) na características de NTTs dopados com prata, verificando que a medida que se aumenta a temperatura da calcinação ocorre a formação de partículas maiores, resultando num aumento do diâmetro de poro e uma diminuição sobre a área específica.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 3.6 apresenta os difratogramas do P25-Degussa e de duas amostras obtidas com mesma temperatura de calcinação, porém com pH de lavagem diferentes. Com base no padrão de difração de fase do óxido de titânio (Tabela 3.5 - AMCSD database), observa-se na Figura 3.6 a presença de picos característicos à fase de anatase correspondente ao ângulo 2θ de 25, 38, 48, 54, 55 e 63 °; e picos referente à fase de rutilo para os ângulos de 27, 36, 41 e 54°.

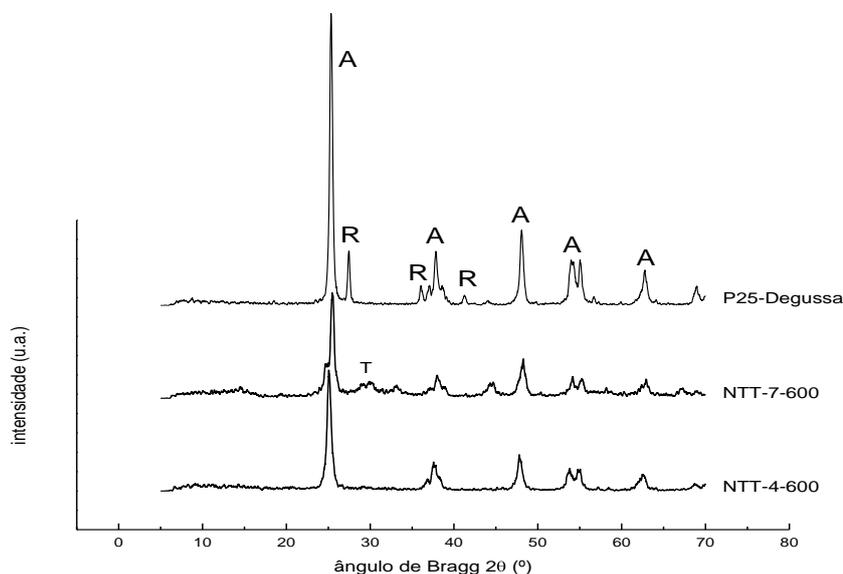


Figura 3.6: Difratogramas dos catalisadores P25-Degussa, NTT-7-600 e NTT-4-600 (A= anatase; R= rutilo e T = trititanatos de sódio)

Tabela 3.5: Padrão de difração de fase do TiO_2 (Fonte: AMCSD database)

Anatase		Rutilo	
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

CHEN *et al.* (2002) verificaram que, para os catalisadores com mesma temperatura de calcinação, porém com pHs de lavagem diferentes, a amostra com maior pH contém maior quantidade da fase rutilo, pois apresenta maior concentração de íons Na^+ , o que favorecem a formação desta fase. Segundo XIAO *et al.* (2010) um pico no ângulo de difração 28° , marcado como T na Figura 3.6, indica a presença de trititanatos de sódio no material ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), resultado de um maior teor de íons Na^+ .

A Figura 3.7 apresenta os difratogramas dos catalisadores com o mesmo pH da solução de lavagem, porém, calcinadas a temperaturas diferentes. Conforme esperado, o difratograma da amostra que não foi calcinada, NTT-4, apresenta um comportamento amorfo, necessitando da calcinação para ordenação dos átomos no cristal, obtendo-se assim uma fase cristalina com picos bem definidos. 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.

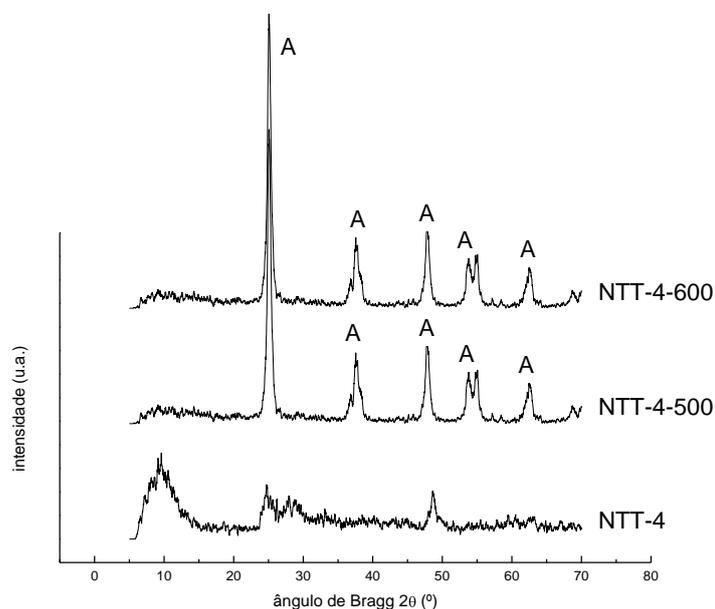


Figura 3.7: Difratogramas dos catalisadores NTT-4-600, NTT-4-500 e NTT-4

O processo de dopagem nos nanotubos de TiO_2 não promove a formação de novos picos, conforme pode ser visto na Figura 3.8, que apresenta difratogramas de alguns catalisadores dopados. Resultado semelhante foi obtido por CHAI *et al.* (2008), que avaliaram o efeito da variação da temperatura de calcinação (400 a 700 °C) na características de NTTs dopados com prata. Estes autores verificaram que a medida que se aumenta a temperatura da calcinação, os picos de difração referentes a fase anatase tornam-se mais intensos, e a fase rutilo aparece na temperatura de 700 °C.

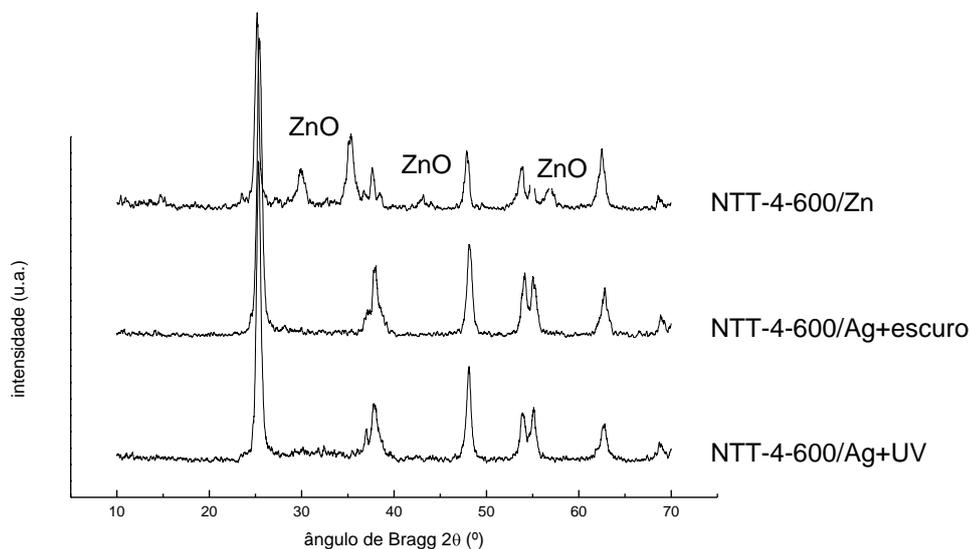


Figura 3.8: Difratogramas dos catalisadores NTT-4-600/Zn, NTT-4-600/Ag+escuro e NTT-4-600/Ag+UV

Destaca-se que no difratograma da amostra dopada com zinco é possível verificar pico de ZnO na amostra, entendendo-se que as nanopartículas estão aglomeradas. Com base no padrão de difração de fase zincite do óxido de zinco (Tabela 3.6 - AMCSD database).

Tabela 3.6: Padrão de difração de fase zincite do ZnO (Fonte: AMCSD database)

ZnO	
Ângulo 2θ	Intensidade
31,76	52,65
34,45	38,59
36,25	100
47,55	20,29
56,58	29,13
62,89	26,08
66,36	3,83

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia e a microestrutura dos fotocatalisadores NTT-7, NTT-4-500Au^I e NTT-4-500/Au^{II} foram determinadas por meio das imagens obtidas pelo MET com aumento de 400 K., apresentadas pelas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11.

Na Figura 3.9 têm-se a imagem da amostra NTT-4 não calcinada, onde é possível visualizar nitidamente uma distribuição uniforme dos nanotubos com um diâmetro interno de 5 nm. Além disso, as aberturas ocas em ambas as extremidades dos tubos também podem ser observadas.

A Figura 3.10 apresenta a imagem das nanopartículas de ouro depositadas sobre os NTTs não calcinados, onde se verifica a morfologia esférica destas nanopartículas. Na Figura 3.11 pode ser vista a imagem do catalisador dopado com ouro calcinado pós dopagem, onde é possível visualizar uma modificação física do catalisador, com o desaparecimento da estrutura de NTT, mas com a presença das partículas de ouro.

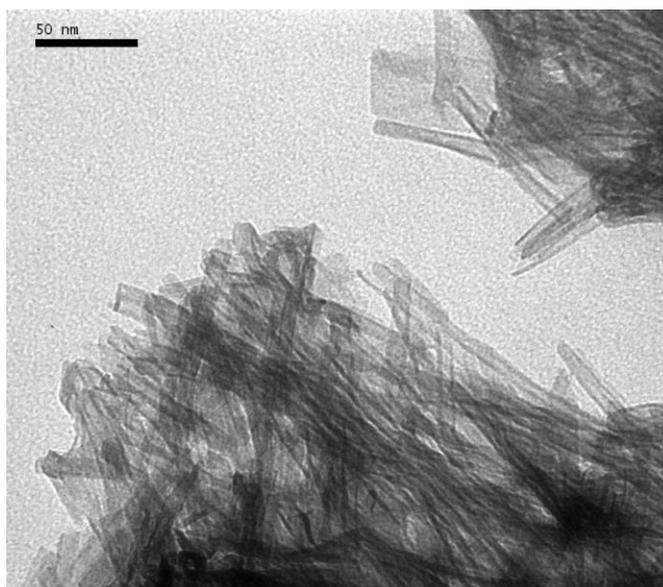


Figura 3.9: Imagem de MET de uma amostra de NTT-7 não calcinada

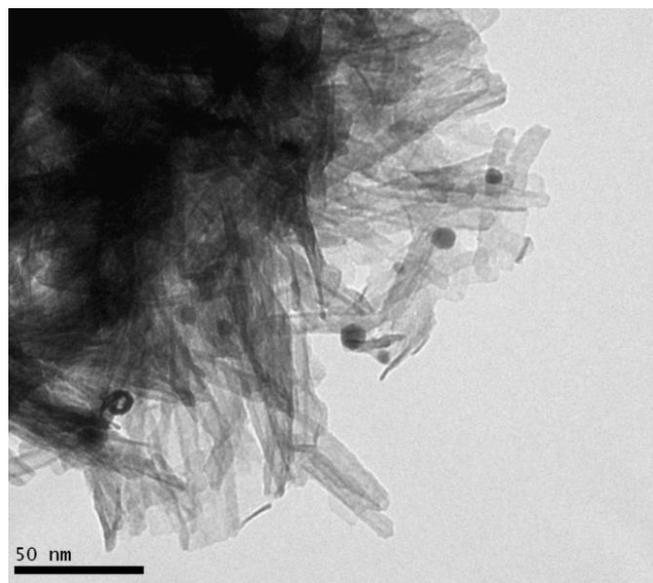


Figura 3.10: Imagem de MET dos NTTs dopados com ouro

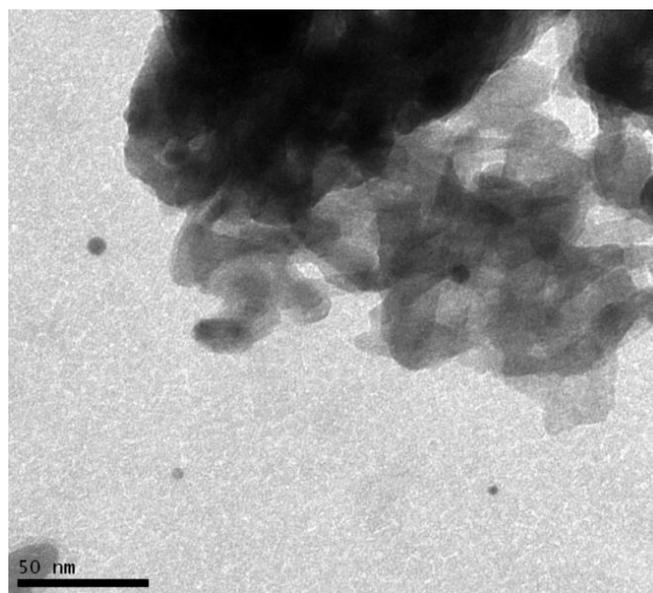


Figura 3.11: Imagem de MET do catalisador dopado com ouro e calcinado (500°C) após dopagem

3.3.4 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para determinação das propriedades de fotoabsorbância foram realizadas análises de ERD na faixa de comprimento de onda de 200-600 nm.

Para isto projeta-se uma reta tangente à inclinação da curva, obtendo-se o comprimento

Através da Equação 3.1 calcula-se a energia de *band gap*, listada na Tabela 3.7.

$$E = hc\lambda^{-1} \quad (3.1)$$

sendo:

h: Constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV s);

c: velocidade da luz ($2,998 \times 10^{17}$ nm s⁻¹)

λ : comprimento de onda característico da amostra (em nm)

Este comprimento de onda é obtido pela extrapolação da parte linear da curva absorvância versus energia do fóton, com o auxílio da ferramenta Fit Linear do software OriginPro. A Tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos na determinação da energia de *band gap* dos catalisadores estudados. O procedimento para o cálculo de E_g está descrito no Apêndice B.

Tabela 3.7: Energias do fóton determinadas pelos espectros de absorção UV-Visível com os respectivos comprimentos de onda

Catalisador	E_g (eV)	λ (nm)
P-25 Degussa	3,34	371,25
NTT-4	3,41	363,63
NTT-4-500	3,29	376,89
NTT-4-600	3,19	388,71
NTT-7	3,49	355,29
NTT-7-500	3,33	372,36
NTT-7-600	3,15	393,64
NTT-4-600/Zn	3,13	396,16
NTT-4-600/Cu	3,11	398,70
NTT-4-500/Pd	3,15	393,64
NTT-4-600/Ag+escuro	3,16	392,40
NTT-4-500/Au ^I	3,23	383,89
NTT-4-500/Au ^{II}	3,27	379,19

Nesta Tabela 3.7 é possível verificar que para os catalisadores com mesmo pH de lavagem, porém com diferentes temperaturas de calcinação, a

medida que se aumenta a temperatura de calcinação, maior é o deslocamento da curva de absorção para uma região com maior comprimento de onda, fornecendo um menor valor da energia de *band gap*. Isto pode ser observado para as amostras para as amostras com pH de lavagem igual à 4 (NTT-4, NTT-4-500 e NTT-4-600); bem como para as com pH igual à 7 (NTT-7, NTT-7-500 e NTT-7-600).

Avaliando-se o efeito da dopagem nos catalisadores foi possível verificar que as amostras dopadas com prata, paládio, zinco, cobre e ouro apresentaram uma diminuição no valor da sua E_g , comparando com a amostra não dopadas. Isto pode ser melhor visualizado através do valor do comprimento de onda característico, onde o metal dopante promoveu um deslocamento para uma região de maior comprimento de onda, diminuindo a respectiva energia da *band gap*. Fazendo-se um cálculo simples, baseado no Apêndice B, verifica-se que a variação de 0,1 eV corresponde uma variação em 10 nm no comprimento de onda característico.

LIU *et al.* (2009) avaliaram o efeito do metal dopante zinco sobre NTT e observaram que o metal promove um deslocamento na curva de absorção, causando uma diminuição no valor de E_g em comparação com a amostra não dopada. Fato também verificado por ZHU *et al.* (2005) utilizando ouro como dopante.

3.4 Atividade fotocatalítica sob radiação UV

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados na irradiação UV. Destaca-se que todos os ensaios de degradação foram realizados nas mesmas condições: concentração do catalisador $0,70 \text{ g L}^{-1}$, concentração de RhB de 20 mg L^{-1} , temperatura de operação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural do corante e radiação UV de 54 W m^{-2} .

3.4.1 Ensaios com amostras dopadas

Nesta seção serão apresentados os resultados da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados sob a radiação ultravioleta. Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados para as seguintes condições: concentração do catalisador $0,70 \text{ g L}^{-1}$, concentração de RhB de 20 mg L^{-1} , temperatura de operação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural do corante e radiação de 54 W m^{-2} .

a) NTT dopados com prata

A Figura 3.12 apresenta as curvas de degradação de RhB, sob irradiação UV das amostras dopadas com prata; os comportamentos, sob as mesmas condições, do catalisador comercial e do NTT não dopado foram incluídos para comparação. O erro experimental associado ao experimento é de 4 %.

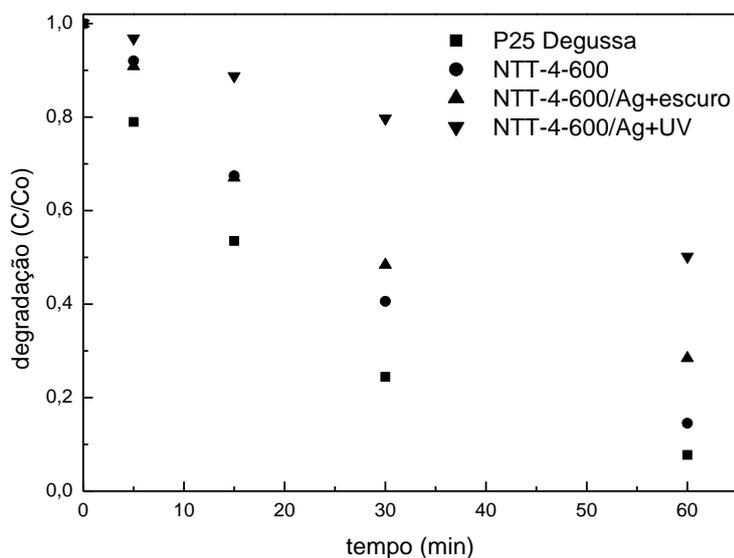


Figura 3.12: Degradação de RhB usando-se os catalisadores dopados com prata sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2})

A amostra NTT-4-00/Ag+escuro foi a que obteve o melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação UV quando comparada a outra amostra dopada com prata, com maior valor da constante cinética k ($0,0218 \text{ min}^{-1}$). Porém, ambas as amostras dopadas não apresentaram um valor de constante de velocidade específica de reação maior do que a amostra não dopada NTT-4-600 (k de $0,0314 \text{ min}^{-1}$) ou que o catalisador comercial (k de $0,0434 \text{ min}^{-1}$).

b) NTT dopados com ouro

Na Figura 3.13 são apresentadas as curvas de degradação para as amostras dopadas com ouro; os comportamentos, sob as mesmas condições, do catalisador comercial e do NTT não dopado foram incluídos para comparação. O erro médio é de 4 %.

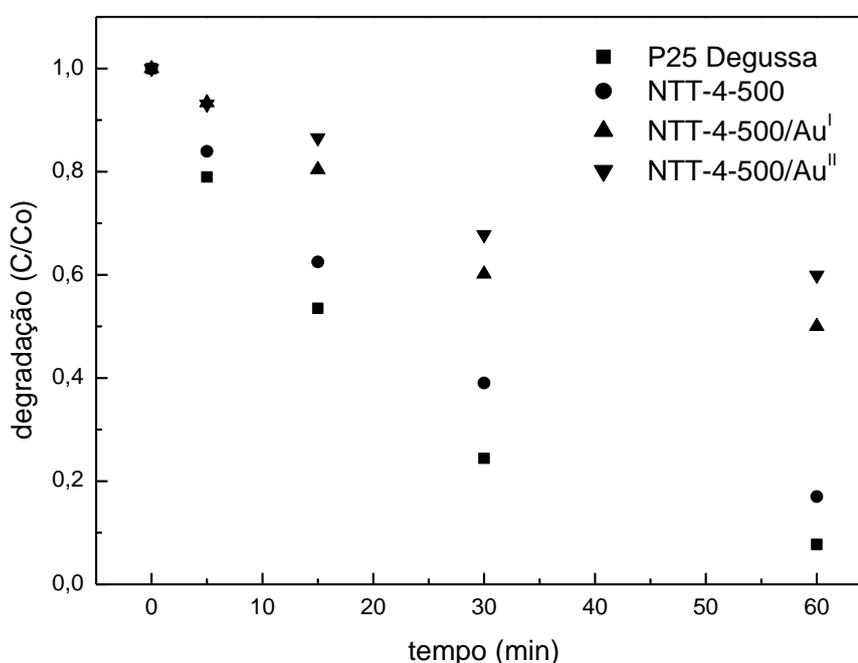


Figura 3.13: Degradação de RhB com os catalisadores dopados com ouro sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2})

O catalisador dopado com ouro e calcinado após a dopagem foi o que apresentou melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação UV, entre as amostras dopadas, com maior valor de k ($0,0127 \text{ min}^{-1}$), enquanto para a amostra que não foi calcinada pós dopagem apresentou um valor de k igual a $0,0095 \text{ min}^{-1}$. Entretanto, as amostras dopadas apresentaram um valor inferior da constante cinética quando comparadas às amostras de nanotubos não dopadas e de catalisador comercial P25-Degussa.

c) NTT dopados com cobre

A curva de degradação de RhB para a amostra dopada com cobre encontra ilustrada na Figura 3.14; os comportamentos, sob as mesmas condições, do catalisador comercial e do NTT não dopado foram incluídos para comparação. O erro médio associado ao experimento encontra-se em 4%.

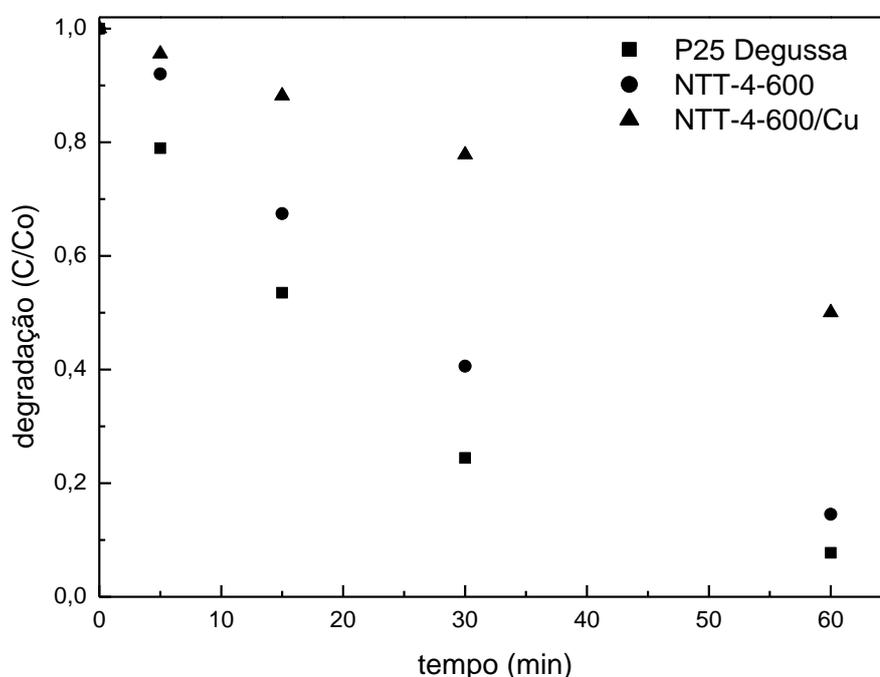


Figura 3.14: Degradação de RhB com o catalisador dopado com cobre sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2})

O catalisador dopado com cobre, NTT-4-600/Cu, apresentou um valor de k de $0,0108 \text{ min}^{-1}$, valor este inferior ao da constante cinética da amostra de nanotubos não dopada, NTT-4-600 ($k = 0,0314 \text{ min}^{-1}$), e ao do catalisador comercial P25-Degussa, com $k = 0,434 \text{ min}^{-1}$.

d) NTT dopados com paládio

A Figura 3.15 apresenta a curva de degradação do corante RhB para a amostra dopada com paládio; os comportamentos, sob as mesmas condições, do catalisador comercial e do NTT não dopado foram incluídos para comparação. O erro médio é de 3 %.

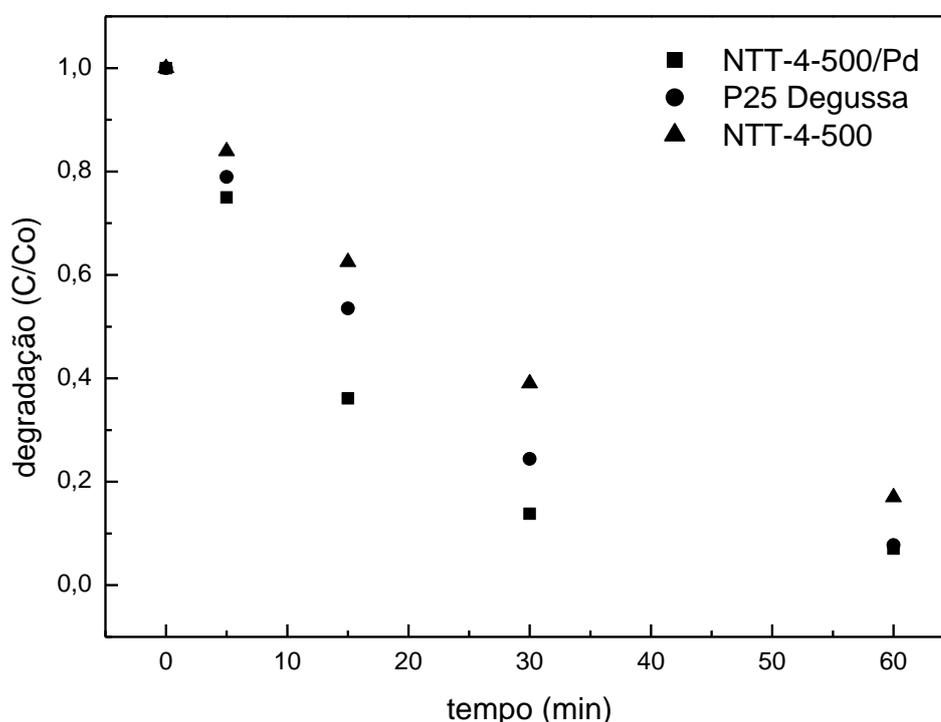


Figura 3.15: Degradação de RhB com o catalisador dopado com paládio sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2})

A amostra dopada com paládio apresentou um bom desempenho mediante sob radiação UV e em comparação as demais amostras dopadas. O valor de k encontrado foi de $0,0495 \text{ min}^{-1}$, 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 $0,0314 \text{ min}^{-1}$, proporcionando uma degradação de 93% do corante em uma hora de ensaio fotocatalítico.

e) NTT dopados com zinco

Os resultados para a amostra dopada com zinco são apresentados na Figura 3.16. O erro experimental associado aos ensaios é de aproximadamente 3%.

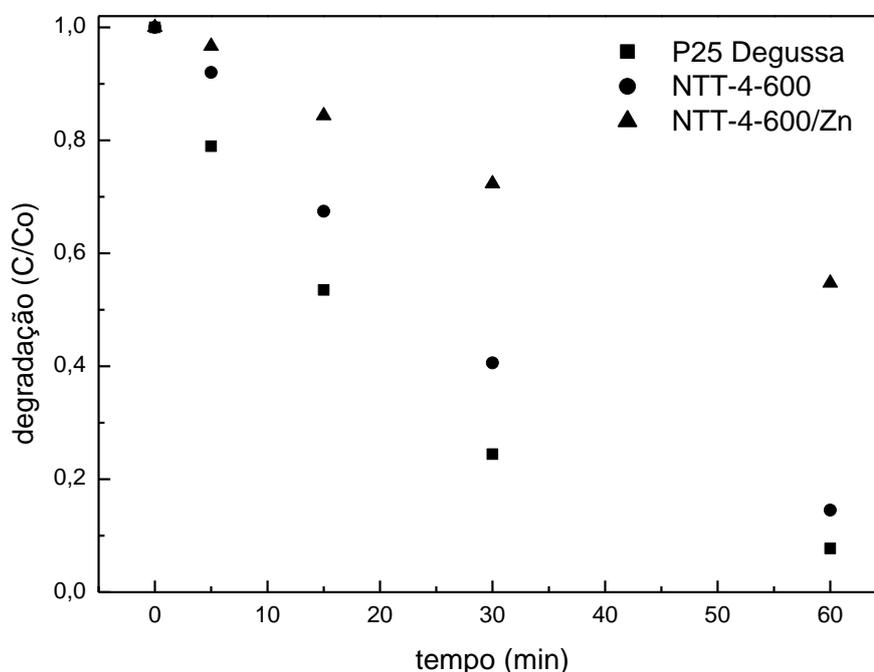


Figura 3.16: Degradação de RhB com o catalisador dopado com zinco sob radiação UV ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 54 W m^{-2})

Como esperado o catalisador comercial P25-Degussa apresentou o melhor desempenho com uma degradação de 93% em uma hora de ensaio. Enquanto isso, o catalisador dopado com zinco não apresentou um desempenho satisfatório, visto que o seu respectivo valor de k foi de $0,0102 \text{ min}^{-1}$, valor este inferior da constante cinética em relação à amostra de nanotubos não dopada, NTT-4-600.

De um modo geral, os catalisadores dopados quando comparados com o P-25 Degussa sob radiação UV apresentaram menos ativos, o que se deve ao fato que o P-25 apresenta as características mais adequadas ao processo catalítico, como área superficial (S_{BET}) e diâmetro de poro (D_p). A única exceção foi o catalisador dopado com nanopartículas de paládio (NTT-4-500/Pd) que apresentou desempenho superior que o catalisador comercial. Desta forma podemos dizer que uma diminuição do *band gap* (E_g) não foi suficiente para aumentar a capacidade fotocatalítica destes materiais a ponto de superar P-25.

3.5 Atividade fotocatalítica sob radiação visível

Nesta seção serão apresentados os resultados da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados sob a radiação visível. Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados para as seguintes condições: concentração do catalisador $0,70 \text{ g L}^{-1}$, concentração de RhB de 20 mg L^{-1} , temperatura de operação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural do corante e radiação de 120 W m^{-2} .

3.5.1 Ensaio com amostras não dopadas

A fim de verificar o efeito da dopagem sobre a atividade fotocatalítica nos NTT sob radiação visível, realizaram-se ensaios de degradação com os catalisadores não dopados, ilustrados na Figura 3.17.

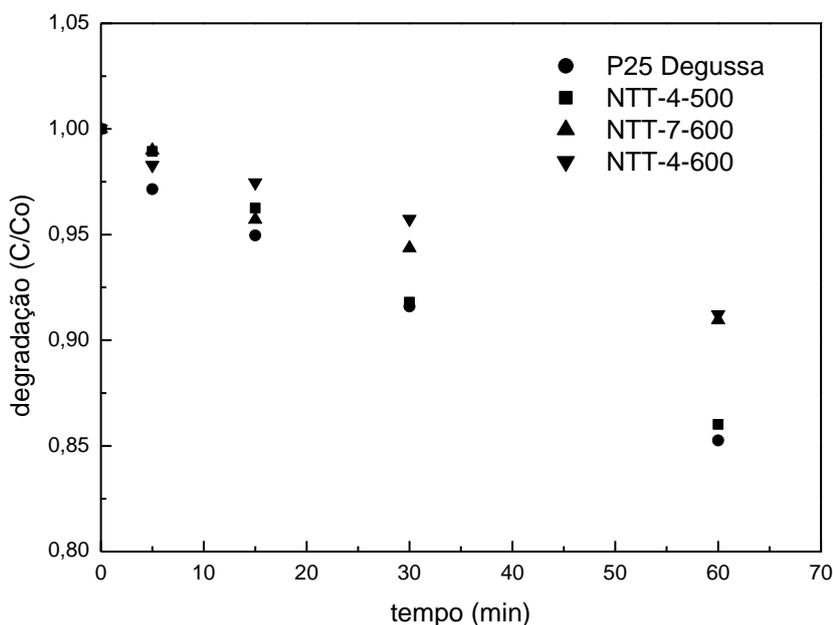


Figura 3.17: Degradação de RhB com os catalisadores não dopados sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

De acordo com observado na Fig. 3.17, todos os catalisadores testados apresentaram baixa atividade na degradação do corante RhB, inferiores inclusive ao P.25. Com intuito de promover um aumento sobre a atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 sob radiação visível buscou-se a dopagem com metais, cujos resultados serão apresentados a seguir. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas ou triplicados, quando necessário com erro experimental associado aos ensaios inferior a 4%.

3.5.2 Ensaios com amostras dopadas

a) NTT dopados com prata

A Figura 3.18 apresenta os resultados de degradação do corante RhB para os dois procedimentos utilizados na dopagem com o metal prata. observa-se que ambos catalisadores dopados com prata apresentam melhor atividade

fotocatalítica do que catalisador comercial (P25 Degussa), com destaque para o catalisador NTT-4-600/Ag+escuro. Além disso, a velocidade específica de reação tanto da amostra NTT-4-600/Ag+escuro ($k = 0,0046 \text{ min}^{-1}$) quanto do NTT-4-600/Ag+UV ($k = 0,0033 \text{ min}^{-1}$) aumentou em relação à amostra NTT-4-600 não dopada ($k = 0,0015 \text{ min}^{-1}$), representando um aumento da degradação de RhB de 14% para a dopagem utilizando o procedimento do escuro e de cerca de 8% para o outro procedimento utilizado.

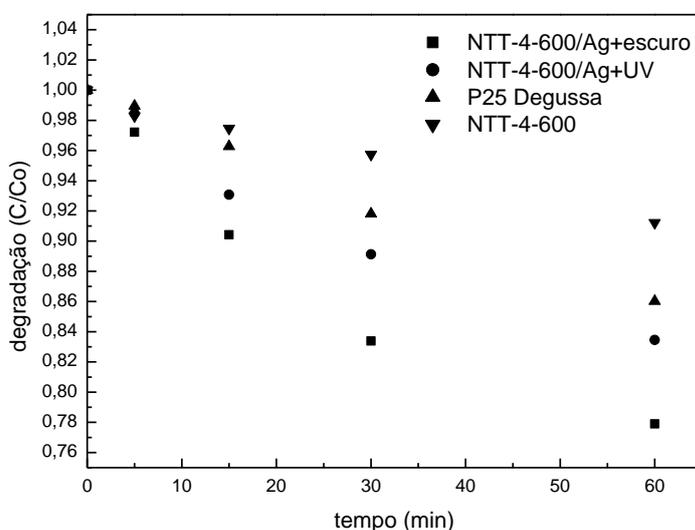


Figura 3.18: Degradação de RhB com os catalisadores dopados com prata sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

KO *et al.* (2010) avaliaram a degradação do azul de metileno sob radiação visível (lâmpada de xenônio de 150 W), utilizando partículas de TiO_2 dopadas com uma solução aquosa de nitrato de prata 15 mM. Utilizaram 0,05 g do fotocatalisador em 100 mL da solução aquosa de azul de metileno com a concentração de 5 mg L^{-1} . Verificaram que houve um aumento significativo da velocidade específica de reação: de $0,0011 \text{ min}^{-1}$ para a amostra não dopada para $0,026 \text{ min}^{-1}$ para a amostra dopada com prata. Concluíram que a modificação na superfície do TiO_2 com as nanopartículas de prata proporcionou um aumento na atividade fotocatalítica sob a radiação visível devido à inibição da recombinação dos pares elétron/vacância (e^-/h^+).

b) NTT dopados com ouro

Os resultados referentes aos ensaios com os fotocatalisadores dopados com ouro são apresentados na Figura 3.19.

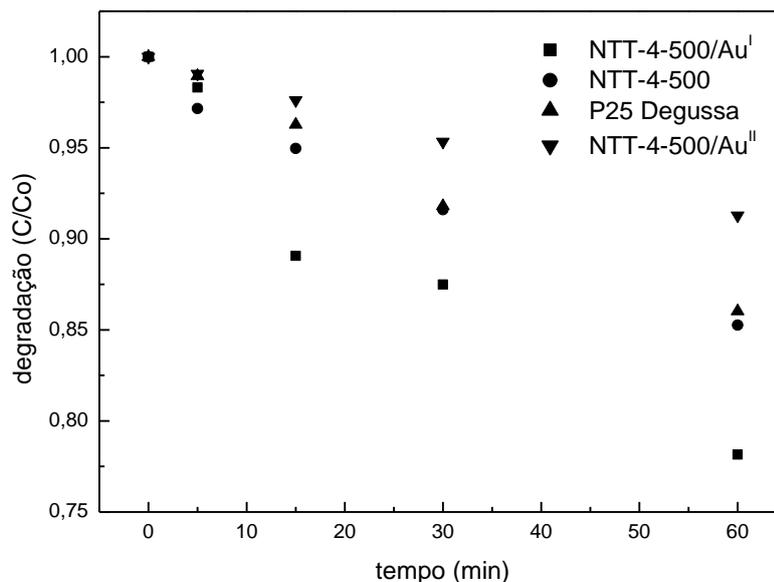


Figura 3.19: Degradação de RhB com os catalisadores dopados com ouro sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

Os resultados dos testes de degradação fotocatalítica da RhB, usando catalisadores dopados com nanopartículas de ouro, mostraram que a amostra calcinada após dopagem (NTT-4-500/Au^I) apresenta o melhor desempenho sob radiação visível, com um aumento de 7% na degradação total de RhB, quando comparada com o NTT não dopado. Além disso, este catalisador apresentou uma atividade fotocatalítica maior do que o catalisador comercial: após 60 min de ensaio.

A amostra que não foi calcinada após a dopagem (NTT-4-500/Au^{II}) teve um desempenho insatisfatório, visto que apresentou uma velocidade específica de reação de $0,0015 \text{ min}^{-1}$, valor semelhante ao da amostra não dopada NTT-7-500 ($k = 0,0015 \text{ min}^{-1}$).

c) NTT dopados com cobre

Os resultados para a amostra dopada com cobre são apresentados na Figura 3.20. O erro experimental associado aos ensaios é de aproximadamente 4%. Observa-se que a velocidade específica de reação da amostra dopada com cobre (NTT-4-600/Cu) teve na um pequeno aumento de 0,0015 para 0,0023 min^{-1} , em relação à amostra NTT-4-600 não dopada, representando um aumento da degradação de RhB de 5%.

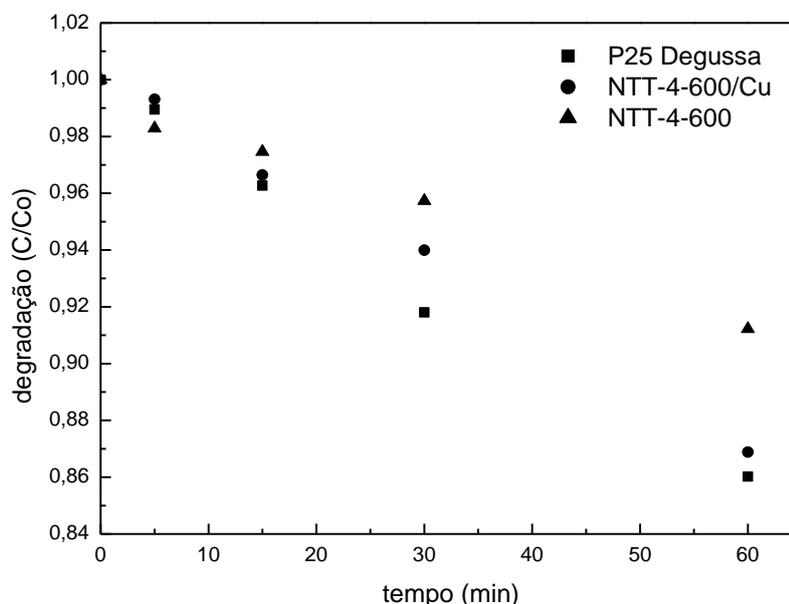


Figura 3.20: Degradação de RhB com o catalisador dopado com cobre sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

HAN *et al.* (2009) avaliaram a degradação fotocatalítica do surfactante dodecil-benzenosulfonato (DBS) na presença de um óxido composto ($\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$) sobre a radiação visível. As condições de reação fotocatalítica adotadas foram: concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ para o catalisador e 100 mg L^{-1} da solução de DBS, além da utilização de uma lâmpada de tungstênio de 250 W e 60 minutos de reação. Os pesquisadores avaliaram diferentes percentagens molares de TiO_2 sobre o óxido composto e concluíram que a amostra com 5% de TiO_2

apresentou a maior atividade fotocatalítica, com uma degradação de 97%; enquanto a amostra somente com CuO_2 apresentou uma degradação de 66%. Este aumento na degradação foi explicado pelo efeito sinérgico entre o TiO_2 e o Cu_2O , onde as cargas geradas (e^- e h^+) sobre a radiação visível são rapidamente transferidas para o TiO_2 , evitando sua recombinação, o que proporciona um aumento da eficiência quântica e, assim, um aumento na atividade fotocatalítica.

d) NTT dopados com paládio

A Figura 3.21 apresenta os ensaios realizados com a amostra dopada com nanopartículas de paládio. Observa-se que a amostra NTT-4-500/Pd apresentou um desempenho satisfatório na degradação de RhB sob radiação visível, com um valor de k $0,0030\text{min}^{-1}$, superior a amostra não dopada e ao catalisador comercial. A dopagem proporcionou um acréscimo 5% na degradação em relação a amostra NTT-4-500. O erro experimental é de aproximadamente 2%.

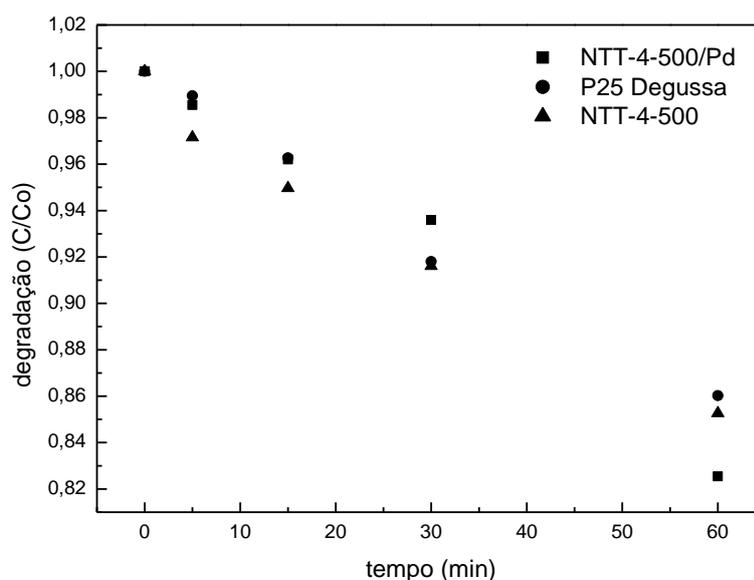


Figura 3.21: Degradação de RhB com o catalisador dopado com paládio sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

e) NTT dopados com zinco

Os resultados de degradação do corante RhB para a amostra dopada com zinco são apresentados na Figura 3.22. A degradação de RhB para a amostra dopada com zinco teve a sua velocidade específica de reação em $0,0015\text{min}^{-1}$, valor semelhante com a amostra NTT-4-600 não dopada, com erro associado de 2%.

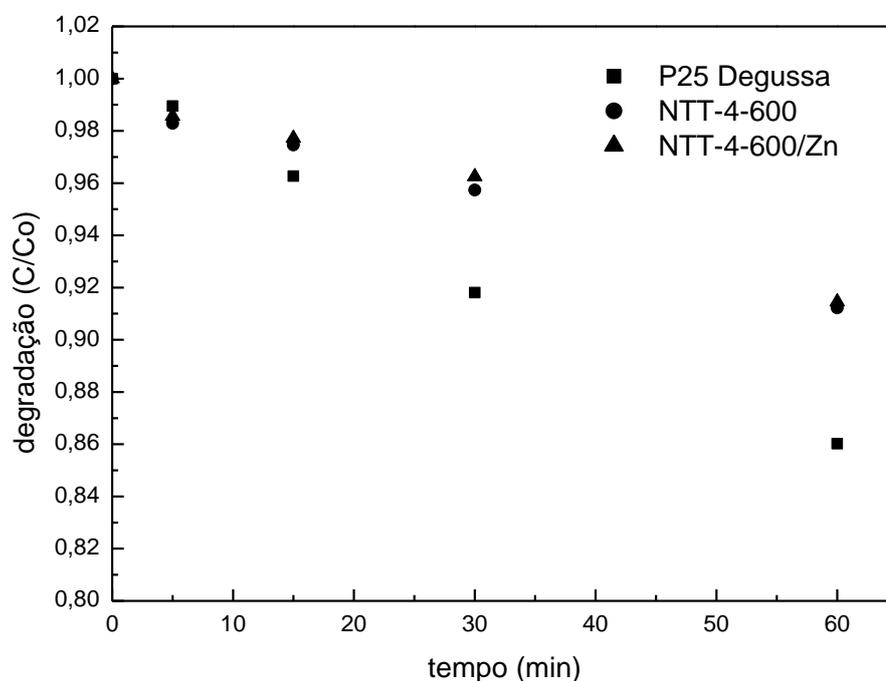


Figura 3.22: Degradação de RhB com o catalisador dopado com zinco sob radiação visível ($C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ e 120 W m^{-2})

Para sumarizar, a Tabela 3.8 apresenta os valores da constante de velocidade específica de reação para todos os catalisadores sintetizados no presente trabalho tanto para irradiação UV como para visível.

Tabela 3.8: Constantes de velocidades específicas de reação dos ensaios com rodamina B com todos os catalisadores na radiação UV e Visível

Catalisador	k (min ⁻¹) UV	k (min ⁻¹) vis	k _{UV} /k _{vis}	% degradação vis (após 60 min)
P25 Degussa	0,0434	0,0026	16,69	13,97
NTT-4-500	0,0300	0,0028	10,71	14,73
NTT-4-600	0,0314	0,0015	20,93	8,77
NTT-4-600/Zn	0,0102	0,0015	6,80	8,54
NTT-4-600/Cu	0,0108	0,0023	4,70	13,11
NTT-4-500/Pd	0,0495	0,0030	16,50	18,13
NTT-4-500/Au ^I	0,0127	0,0043	2,95	21,85
NTT-4-500/Au ^{II}	0,0095	0,0015	6,33	8,72
NTT-4-600/Ag+escuro	0,0218	0,0046	4,74	22,09
NTT-4-6000Ag+UV	0,0106	0,0033	3,21	16,54

Desta forma podemos dizer que uma diminuição do *band gap* (E_g) foi significativo para aumentar a capacidade fotocatalítica destes materiais a ponto de superar P-25, sob radiação visível. Tomando a percentagem de degradação sob a radiação visível após 60 min de reação, somente as amostras NTT-4-600/Zn e NTT-4-500/Au^{II} não apresentaram um aumento na degradação em relação a amostra não dopada. Além disso, as amostras NTT-4-500/Pd, NTT-4-600/Ag+escuro, NTT-4-600/Ag+UV e NTT-4-500/Au^I apresentaram desempenho maiores do que o catalisador comercial P25.

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 dopagem com prata proporcionou aumento do k_{VIS} para ambas as amostras, de tal maneira que a relação k_{UV}/k_{VIS} passa a ser de 4,74 (NTT-4-600/Ag+escuro) e 3,21 (NTT-4-600/Ag+UV).

Em suma, a dopagem dos nanotubos pode ser considerada um caminho para proporcionar uma maior efetividade na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos sob radiação visível, visto que algumas amostras dopadas apresentaram um melhor desempenho que o NTT não dopado e que o catalisador comercial P25 Degussa.

Capítulo 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho apresentou o estudo da atividade fotocatalítica e a caracterização de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 dopados com metais.

O estudo da melhor condição do pH da solução de lavagem demonstrou que uma quantidade intermediária de sódio remanescente é benéfica à atividade fotocatalítica. As diferentes temperaturas de calcinação avaliadas não indicaram a formação de rutilo, sendo que o melhor resultado fotocatalítico foi para a amostra de pH 4 calcinada a 600 °C.

Pela análise da estrutura cristalina (DRX) dos catalisadores sintetizados foi possível verificar a presença apenas da fase anatase, considerada a fotoativa, enquanto as amostras dopadas não apresentaram alterações em sua cristalografia; exceto o catalisador dopado com zinco.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram a presença de estruturas cilíndricas na amostra não calcinada, indicando uma conversão total das partículas de TiO_2 em nanotubos.

Os nanotubos são estruturas mesoporosas, com uma área específica maior que o catalisador comercial P25 Degussa. Além disso, verificou-se a diminuição na 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 reflectância difusa (ERS), mostra o deslocamento das curvas de absorção para as amostras dopadas, indicando uma 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, dentre outros fatores, da taxa de recombinação das espécies foto geradas.

O catalisador comercial P25 Degussa apresentou o melhor desempenho, degradando 93% de RhB em 60 min de reação sob radiação UV. Sob radiação visível, entretanto, algumas amostras de nanotubos dopados apresentaram boa atividade fotocatalítica, superando o precursor P25 ($k=0,0026 \text{ min}^{-1}$). Dentre estas, as que apresentaram os melhores resultados foram NTT-4-500/Pd, com uma constante cinética para radiação visível de $0,0030 \text{ min}^{-1}$, NTT-4-600/Ag+escuro ($k=0,0046 \text{ min}^{-1}$), NTT-4-500/Au^I ($k=0,0043 \text{ min}^{-1}$) e NTT-4-600/Ag+UV com k igual a $0,0033 \text{ min}^{-1}$.

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se:

- testar outras metodologias para a síntese dos catalisadores estudados, como a via método sol gel, a fim de aplicar a fotocatalise sob radiação visível;

- buscar a possibilidade de recuperação e reutilização dos nanotubos de TiO₂, avaliando-se a viabilidade deste processo e o tempo de desativação dos mesmos;

- utilizar energia solar para ativação dos nanotubos dopados, mais favorável ao meio ambiente;

- estudar formas de imobilização do catalisador e diferentes arranjos para a fonte luminosa, de modo a potencializar a reação fotocatalítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

BALTANÁS, M.A.; POZZO, R.L.; CASSANO, A.E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** *Catalysis Today*, v. 39, p. 219–231, 1997.

CARP, O; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide.** *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHAI, L.Y; WEI, S.W.; PENG, B.; LI, Z.Y. **Effect of thermal treating temperature on characteristics of silver-doped-titania.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 18, p. 980-985, 2008.

CHEN, D.; RAY, A.K. **Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension.** *Water Research*, v. 32, p. 3223-3234, 1998.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C.H. **Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, p. 183-189, 2002.

CHEN, W.; GUO, X.; ZHANG, S.; JIN, Z. **TEM Study on the Formation Mechanism of Sodium Titanate Nanotubes.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, p. 1173–1180, 2007.

CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. **Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art.** *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

COSTA, L.L; PRADO, A.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.

DEZZOTTI, M. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos.** *Apostila*. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003.

DIJKSTRA, M.F.J.; BUWALDA, H.; JONG, A.W.F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. **Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification.** *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 547 – 555, 2001.

EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. **Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO₂ in photooxidation of aromatic compounds.** *Environmental Science and Technology*, v. 38, p. 285-289, 2004.

Environmental Protection Agency (EPA). **Advanced photochemical oxidation processes.** Dezembro, 1998.

ESPINDOLA, J.S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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

GOGATE, P.; PANDIT, A. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient condition.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.

GONG, Y.J.; LI, Z.H.; YU, D.; SUN, Y.H.; DENG, F.; LUO, Q.; YUE, Y. **Synthesis and characterization of ureidopropyl-MSU-X silica.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 49, p. 95-102, 2001.

GOU, Y.F.; QUAN, X.; LIU, N.; ZHAO, H.M.; CHEN, S. **High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO₃ with preferential orientation of (0 0 2) planes.** *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 4422-4427, 2007.

HAN, C.; LI, Z.; SHEN, J. **Photocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate over TiO₂-Cu₂O under visible irradiation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 215-219, 2009.

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.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.

IKEDA, T.; NOMOTO, T.; EDA, K.; MIZUTANI, Y.; KATO, H.; KUDO, A.; ONISHI, H. **Photoinduced Dynamics of TiO₂ doped with Cr and Sb.** *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, p. 1167-1173, 2008.

IN, S.; ORLOV, A.; GARCIA, F.; TIKHOV, M.; WRIGHT, D.S.; LAMBERT, R. M. **Efficient Visible Light-Active N-doped TiO₂ Photocatalysts by a Reproducible and Controllable Synthetic Route.** *Chemical Communications*, p. 4236-4238, 2006.

KATAOKA, SHO. **Applications of Photocatalytic Oxidation using TiO₂.** *Madison: University of Wisconsin.* Tese de doutorado parcial em Química Ambiental e Tecnologia. University of Wisconsin, 2003.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; NIIHARA, K. **Formation of Titanium Oxide Nanotube.** *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998.

KATO, H.; KUDO, A. **Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 5029-5034, 2002.

KO, S.; BENERJEE, C.K.; SANKAR, J. **Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light on nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite.** *Composites: Part B*, v. 43, p. 6166-6177, 2010.

KONSTANTINOOU, L.; ALBANIS, T. **Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 319-335, 2004.

KOZLOVA, E.A.; VORONTSOV, A.V. **Nobel metal and sulfuric acid modified TiO₂ photocatalysts: mineralization of organophorous compounds.** *Applied Catalysis B*, v. 63, p. 114-123, 2006.

KU, Y.; JUNG, I.L. **Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with presence of titanium dioxide.** *Water Research*, v. 35, p. 135-142, 2001.

LATHASREE, S et. al. **Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 223, p. 101-105, 2004.

LEE, C.K.; LYU, M.D.; LIU, S.S.; CHEN, H.C. **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 C.K.; WANG, C.C.; LYU, M.D.; JUANG, L.C.; LIU, S.S.; HUNG, S.H. **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.

LITTER, M.I. **Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 89-114, 1999.

LIU, G.; LI, G.; QIU, X.; LI, L. **Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 481, p. 492-497, 2009.

MA, R.; FUKUDA, K.; SASAKI, T.; OSADA, M.; BANDO, Y. **Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations.** *Journal Physical Chemistry B*, v. 109, p. 6210-6214, 2005.

MA, Y.; LIN, Y.; XIAO, X.; ZHOU, X.; LI, X. **Sonication–Hydrothermal Combination Technique for the Synthesis of Titanate Nanotubes from Commercially Available Precursors.** *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 237–243, 2006.

MAZZARINO, I.; PICCININI, P. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst.** *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3107-3111, 1999.

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.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **TiO_2 -fixed-bed reactor for water decontamination using solar light.** *Solar Energy*, v. 56, nº 5, p. 471-477, 1998.

NOWOTNY, M.K.; SHEPPARD, L.R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. **Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO_2 -Based Photocatalysts.** *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p. 5275-5300. 2008.

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.

PANG, Y. L.; BHATIA, S.; ABDLLAH, A. Z. **Process behavior of TiO_2 nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution.** *Separation and Purification Technology*, v. 77, p. 331-338, 2011.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.47, p. 219-256, 2004.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.** *Chemosphere*, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

POZZO, R.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** *Catalysis Today*, v. 39, p. 219-231, 1997.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M.V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D.W.; MURUGESAN, V. **Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst.** *Water Research*, v. 38, p. 3001-3008, 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.

SAHOO, C.; GUPTA, A.K.; ANJALI PAL. **Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂.** *Desalination*, v. 181, p. 91-100, 2005.

SENOGLES, P.J.; SCOTT, J.A.; SHAW, G.; STRATTON, H. **Photocatalytic degradation of cyanotoxin cylindrospermopsin using titanium dioxide and UV irradiation.** *Water Research*, v. 35, p. 1245-1255, 2001.

SERPONE, N.; EMELINE, A.V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis.** *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 93-131, 2002.

SHALÍMOVA, K.V. **Física de los semiconductores**. Mir: Moscow, p. 32, 1975.

SOARES, E. T. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water**. *Water Environmental Research*, v. 65, p. 665-673, 1993.

TANAKA, K.; HISANAGA, T.; RIVERA, A. **Effect of Crystal Form of TiO₂, on the Photocatalytic Degradation of Pollutants**. *Photocatalytic Treatment of Water and Air*, OLLIS, D.F.; AL-EKABI, H.; Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos**. *Caderno Temático*, v.3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP, 2004.

TOPALOV, A.; MOLGÁR-GÁBOR, D.; KOSANI'Ć, M.; ABRAMOVI'S, B. **Photomineralization of the herbicide mecoprop in water sensitized by TiO₂**. *Water Research*, v. 34, p. 1473-1478, 2000.

TSAI, C., TENG, H. **Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment**. *Chemical Materials*, v. 16, p. 4352-4358, 2004.

WANG, M.; DAO, G.; HU, L. **High activity of novel Pd/TiO₂ nanotube catalysts of methanol electro-oxidation**. *Journal of Solis State Chemistry*, v. 178, p. 1996-2000, 2005.

WANG, M.; SONG, G.; LI, J.; MIAO, L.; ZHANG, B. **Direct hydrothermal synthesis and magnetic property of titanate nanotubes doped magnetic metal ions**. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 15, p. 644-48, 2008.

WONG, C.C.; CHU, W. **The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO₂ suspensions.** *Environmental Science and Technology*, v. 37, p. 2310-2316, 2003.

XIAO, N.; LI, Z.; LIU, J.; GAO, Y. **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

YANG, S.G.; QUAN, X.; LI, X.Y.; LIU, Y.Z.; CHEN, S.; CHEN, G.H. **Preparation, characterization and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline Fe₂O₃/TiO₂, ZnO/TiO₂, and Fe₂O₃/ZnO/TiO₂ composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation.** *Chemical Physics Letters*, v. 6, p. 659-664, 2004.

YOU, X.F.; CHEN, F.; ZHANG, J.L.; ANPO, M. **A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide.** *Catalysis Letters*, v. 102, p. 247-250, 2005.

YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHOU, M.; ZHAO, X. **Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂Ppowder (P25) by Hydrothermal Treatment.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 112–118, 2006.

ZHU, B.; SUI, Z.; WANG, S.; CHEN, X.; ZHANG, S.; WU, S.; HUANG, W. **Alternative approaches to fabrication of gold-modified TiO₂ nanotubes.** *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 1097-1104, 2005.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W. **Mecanismo de fotodregadação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** *Química Nova*, v. 21, p. 319-325, 1998.

ANEXOS

Apêndice A

A.1 Ensaios de degradação do corante rodamina B

Tabela A.1: Dados experimentais da degradação do corante RhB na radiação UV

GRUPO 1				GRUPO 2			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,7846	---	---	-60	0,3826	---	---
0	0,6960	1	0	0	0,25125	1	0
5	0,6464	0,9287	0,0739	5	0,1924	0,7657	0,26682
15	0,5165	0,7421	0,2982	15	0,1395	0,5552	0,5883
30	0,3627	0,5211	0,6517	30	0,0808	0,3215	1,1344
60	0,1568	0,2253	1,4901	60	0,02445	0,0973	2,3298
GRUPO 3				GRUPO 4			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,7925	---	---	-60	0,3744	---	---
0	0,4821	1	0	0	0,1977	1	0
5	0,4430	0,9190	0,0844	5	0,1561	0,7895	0,2362
15	0,3588	0,7443	0,2952	15	0,1058	0,5351	0,6252
30	0,2606	0,5405	0,6151	30	0,0483	0,2443	1,4093
60	0,1373	0,2847	1,2559	60	0,0153	0,0773	2,5588
GRUPO 5				GRUPO 6			
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

GRUPO 7				GRUPO 8			
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
GRUPO 9				GRUPO 10			
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
GRUPO 11				GRUPO 12			
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
GRUPO 13				GRUPO 14			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3941	---	---	-60	0,3845	---	---
0	0,2484	1	0	0	0,2408	1	0
5	0,2039	0,8208	0,1973	5	0,2188	0,9088	0,0956
15	0,1813	0,7299	0,3148	15	0,1614	0,6702	0,4002
30	0,1393	0,5606	0,5786	30	0,1165	0,4839	0,7259
60	0,0905	0,3642	1,0090	60	0,0684	0,2841	1,2584
GRUPO 15				GRUPO 16			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3755	---	---	-60	0,3826	---	---
0	0,2376	1	0	0	0,2906	1	0
5	0,23015	0,9687	0,0319	5	0,2713	0,9336	0,0687
15	0,21095	0,8878	0,1190	15	0,23365	0,8040	0,2181
30	0,18935	0,7969	0,2270	30	0,1748	0,6015	0,5083
60	0,1192	0,5017	0,6898	60	0,14535	0,5002	0,6928
GRUPO 17				GRUPO 18			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3822	---	---	-60	0,3717	---	---
0	0,3081	1	0	0	0,34205	1	0
5	0,28675	0,930704	0,071814	5	0,32695	0,955854	0,04515
15	0,26675	0,86579	0,144113	15	0,3017	0,882035	0,125524
30	0,2089	0,678027	0,388569	30	0,2661	0,777956	0,251085
60	0,1846	0,599156	0,512233	60	0,1711	0,500219	0,692709

GRUPO 19				Grupo 20			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3822	---	---	-60	0,3643	---	---
0	0,2618	1	0	0	0,34825	1	0
5	0,1963	0,7498	0,2879	5	0,3367	0,966834	0,033728
15	0,0946	0,3612	1,0185	15	0,2939	0,843934	0,169681
30	0,0362	0,1383	1,9785	30	0,2519	0,723331	0,323888
60	0,0185	0,0705	2,6525	60	0,19065	0,547452	0,602481

FOTOCATÁLISE RADIAÇÃO VISÍVEL

Tabela A.2: Dados experimentais da degradação do corante RhB na radiação visível

GRUPO 4				GRUPO 9			
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
GRUPO 10				GRUPO 13			
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
GRUPO 14				GRUPO 15			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3752	---	---	-60	0,3712	---	---
0	0,2736	1	0	0	0,3113	1	0
5	0,2660	0,9722	0,0282	5	0,3065	0,9846	0,0155
15	0,2474	0,9042	0,1007	15	0,2898	0,9308	0,0717
30	0,2281	0,8339	0,1817	30	0,2775	0,8913	0,1151
60	0,2131	0,7790	0,2497	60	0,2598	0,8346	0,1808
GRUPO 16				GRUPO 17			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3552	---	---	-60	0,3787	---	---
0	0,3117	1	0	0	0,3312	1	0
5	0,3088	0,9907	0,0093	5	0,3256	0,9831	0,0171
15	0,3042	0,9761	0,0242	15	0,2950	0,8907	0,1158
30	0,2971	0,9533	0,0478	30	0,2898	0,8750	0,1336
60	0,2845	0,9128	0,0912	60	0,2588	0,7815	0,2465

GRUPO 18				Grupo 19			
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)	T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)
-60	0,3730	---	---	-60	0,3684	---	---
0	0,3488	1	0	0	0,3317	1	0
5	0,3464	0,9931	0,0069	5	0,3269	0,9855	0,0146
15	0,3371	0,9665	0,0341	15	0,3191	0,9620	0,0387
30	0,3278	0,9399	0,0620	30	0,3104	0,9359	0,0662
60	0,3030	0,8688	0,1406	60	0,2738	0,8254	0,1919
GRUPO 20							
T (min)	Abs	C/C ₀	ln (C ₀ /C)				
-60	0,3635	---	---				
0	0,3464	1	0				
5	0,3414	0,9856	0,0145				
15	0,3385	0,9772	0,0231				
30	0,3334	0,9625	0,0383				
60	0,3168	0,9145	0,0893				

- Os grupos estão de acordo com as Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

Apêndice B

B.1 Determinação da energia de *band gap*

A seguir será descrito o procedimento utilizado para a determinação do valor de energia de *band gap* (E_g). Para isso, será considerado o catalisador comercial P25 Degussa, cuja curva de absorção está demonstrada na Figura B1.

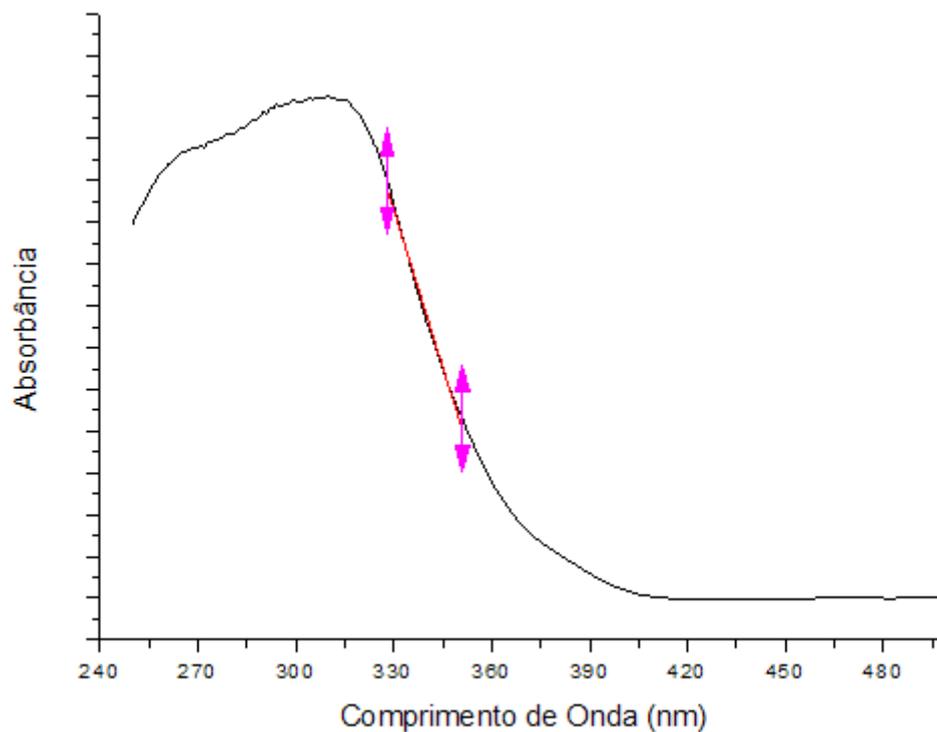


Figura B1: Espectro de absorção UV-visível do catalisador P25 Degussa

Por meio 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 na forma abaixo.

$$y = a + b \cdot x$$

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

Para o exemplo do catalisador P25 Degussa tem-se:

$$A = 9311,66124 - 25,09841\lambda \quad R^2 = 0,99442$$

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. Assim:

$$\lambda = \frac{9311,66124}{25,09841} = 371,01 \text{ nm}$$

Por conseguinte, a energia do band gap será:

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{371,01} = 3,34 \text{ eV}$$

Este procedimento foi usado de maneira análoga para as demais amostras.