



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TATIANA APARECIDA DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 MODIFICADO COM NITROGÊNIO E
PRATA**

Uberlândia – MG

2015

TATIANA APARECIDA DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 MODIFICADO COM NITROGÊNIO E
PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia – MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586s Silva, Tatiana Aparecida da,
2015 Síntese, caracterização e avaliação da atividade photocatalítica de
TiO₂ modificado com nitrogênio e prata / Tatiana Aparecida da Silva. -
2015.
118 f. : il.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Dióxido de titânio - Teses. 3. Fotocatálise - Teses. 4. Nitrogênio - Teses. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 220/PPQUI.

DATA: 17/07/2015

DISCENTE: Tatiana Aparecida da Silva

MATRÍCULA: 11322QMI010

TÍTULO DO TRABALHO: Desempenho de óxidos baseados no TiO2 para aplicação em "water splitting" e fotocatálise ambiental.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Geração de hidrogênio a partir do emprego de radiação solar.

Às quatorze horas do dia dezessete de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Giovanna Machado, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Antonio Otavio de Toledo Patrocínio e Antonio Eduardo da Hora Machado, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "Síntese, caracterização e avaliação das atividades fotocatálticas do TiO2 modificado com nitrossírus e protax."

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 43 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Giovanna Machado

UFRJ

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo
Patrocínio – IQUFU

*Todos nós passamos por dificuldades na vida.
Para alguns falta o pão na mesa, a outros a alegria da alma.
Muitos lutam para sobreviver, outros são ricos mas mendigam o pão da
tranquilidade e da felicidade.
Não adianta dominar o mundo a fora e não dominar o mundo interior, o
enorme território da sua alma.
De que adianta ser um gigante na ciência, mas um frágil menino que não
consegue navegar nas águas da emoção?
Quando a humanidade aprender a amar, derramará lágrimas de alegria.
Sentirá não pelas guerras, mas pelas injustiças. Aprenderá que não
encontrará a felicidade mesmo que percorrer todo universo.
A felicidade, Deus escondeu em um lugar que ninguém pensa em procurar:
dentro de si mesmo.*

Augusto Cury

Agradecimentos

A Deus,

À minha mãe, Rozana, pelo carinho, apoio e torcida,

Ao meu namorado, Saulo, pelo companheirismo, incentivo e compreensão,

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela confiança depositada e oportunidade de desenvolver este trabalho,

Ao Samuel, pela amizade, companhia, colaboração e discussões científicas,

À Lidiane, pela ajuda e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho,

À Valdislaine, pela amizade,

Aos colegas do LAFOT-CM, Bruno, Diesley, Karen, Lidiane, Marcela, Mariana, Samuel, Valdislaine e Werick, pela paciência e convivência agradável,

Ao Prof. Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio pelo auxílio nas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS),

Ao CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, pela realização das análises de Raman, área superficial e porosidade, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS),

À Central Analítica da Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, pela realização das análises de área superficial específica (BET),

À CAPES pela bolsa concedida.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores baseados no dióxido de titânio dopados com prata e/ou nitrogênio, visando obter óxidos com elevada atividade photocatalítica, capazes de serem fotoativados com radiação visível. Os semicondutores foram obtidos por precipitação homogênea, variando parâmetros de síntese (concentração e ordem de adição dos dopantes) e tratamento térmico (mufla e hidrotermal). Para compreender a relação entre as propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e a atividade photocatalítica dos óxidos, foram aplicadas várias técnicas de caracterização, incluindo difração de raios-X (DRX), espectroscopia por reflectância difusa UV-Vis, área superficial específica (BET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia RAMAN. O potencial photocatalítico dos catalisadores foi demonstrado através de ensaios de fotodegradação do corante azóico Tartrazina e produção de hidrogênio. A espectroscopia Raman, a difração de raios-X e o refinamento pelo método Rietveld revelaram catalisadores cristalinos com a coexistência das fases anatase e broquita, sendo que a anatase é sempre predominante. Os semicondutores apresentaram elevadas áreas superficiais, e tamanho médio de cristalito, entre 5 e 14 nm, sendo fortemente afetados pela concentração dos dopantes. A inclusão dos dopantes ampliou a absorção dos catalisadores na região do visível, graças à inserção de níveis intermediários entre a banda de valência e de condução dos óxidos. Os catalisadores codopados exibiram um aumento na atividade photocatalítica em relação aos dopados e ao TiO₂-P25. Este aumento deve-se à sinergia entre os dopantes, proporcionando uma separação de cargas mais eficiente com o consequente retardamento da recombinação elétron/lacuna. A ordem crescente de atividade photocatalítica dos materiais testados foi TiO₂ < NTiO₂ < AgTiO₂ < AgNTiO₂, com destaque para o catalisador Ag₅N_{18,5}TiO₂-2, com o qual foi obtido 62,1% de mineralização e 97,9% de descoloração da Tartrazina, em 140 minutos de reação, e uma taxa de produção de hidrogênio de 42,6 mmol g⁻¹ h⁻¹, enquanto que com o TiO₂ obteve-se, 21,1% de mineralização e 49,1% de descoloração no mesmo intervalo de tempo, e uma taxa de produção de hidrogênio de 6,1 mmol g⁻¹ h⁻¹.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, photocatálise heterogênea, produção de hidrogênio, codopagem, nitrogênio e prata.

Abstract

In this work, catalysts based on titanium dioxide doped with silver and/or nitrogen were synthesized in order to obtain oxides with high photocatalytic activity and photoactivation under visible radiation. The semiconductors were obtained by homogeneous precipitation varying synthesis parameters (concentration and dopant order of addition) and heat treatment (furnace or hydrothermal). In order to understand the relationship between structural, morphological, electronic and photocatalytic activity of the studied oxides various characterization techniques were applied, including X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy, specific surface area (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. The photocatalytic potential of the catalysts was analyzed by photodegradation tests of azo dye Tartrazine and hydrogen production essays. Raman spectroscopy, X-ray diffraction and Rietveld refinement revealed crystalline catalysts with coexistence of anatase and brookite phases. It was also observed the anatase predominance in all oxides. The semiconductors exhibited high surface areas and crystallite size, between 5 and 14 nm, and showed to be strongly affected by the concentration of dopants. Furthermore, the observed increase of the catalysts absorption in the visible region by the inclusion of dopants could be attributed by the insertion of intermediate levels between the valence band and conduction band of the oxides. The codoping catalysts exhibited an increase in photocatalytic activity when compared to doped oxides and TiO₂-P25. This increment could be related to the synergy between the used dopants, providing a more efficient charge separation and consequent retardation of electron/hole recombination. The ascending order of photocatalytic activity of evaluated materials was TiO₂ < NTiO₂ < AgTiO₂ < AgNTiO₂, highlighting the catalyst Ag₅N_{18,5}TiO₂-2, with 62.1% mineralization and 97.9% discoloration of Tartrazine, in 140 minutes of reaction, and a rate of 42.6 mmol g⁻¹ h⁻¹ hydrogen production, while TiO₂ achieve 21.1% mineralization and 49.1% discoloration in the same time interval, and a hydrogen production rate of 6.1mmol g⁻¹ h⁻¹.

Keywords: Titanium Dioxide, heterogeneous photocatalysis, hydrogen production, codoping, nitrogen and silver.

Lista de figuras

Figura 1 - Células unitárias das fases cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.	17
Figura 2 – Níveis de energia das bandas de valência e de condução, e energia de <i>band gap</i> em eV para diversos semicondutores. À direita são apresentados alguns pares redox com potencial relativo ao eletrodo normal de hidrogênio – NHE.	19
Figura 3 - Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.	21
Figura 4 - Esquemas das bandas eletrônicas para o TiO ₂ com nitrogênio substitucional ou intersticial.	26
Figura 5 - Ilustração esquemática da estrutura de bandas para um TiO ₂ codopado com prata e nitrogênio.	28
Figura 6 - Modelo para a estabilização de elétrons fotogerados no TiO ₂ com prata metálica na superfície.	29
Figura 7 – Fluxograma representativo da obtenção dos óxidos pela síntese 1.	34
Figura 8 – Fluxograma representativo da obtenção dos óxidos pela síntese 2.	36
Figura 9 - Sistema utilizado para os experimentos de fotodegradação em escala de laboratório.	42
Figura 10 - Estrutura química do corante azóico tartrazina.	43
Figura 11 - Sistema utilizado para a produção photocatalítica de hidrogênio gasoso: (a) Vista externa, e (b) vista interna.	44
Figura 12 – Espectros de infravermelho normalizados para: (—) N18,5TiO ₂ , (—) N18,5TiO ₂ -APÓS, (—) N18,5TiO ₂ -2, (—) N18,5TiO ₂ -HIDRO, (—) N37TiO ₂ , (—) TiO ₂ e (—) TiO ₂ -HIDRO.	51
Figura 13 - Espectros de infravermelho normalizados para: (—) Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO, (—) Ag5N18,5TiO ₂ , (—) Ag5N37TiO ₂ , (—) TiO ₂ e (—) TiO ₂ -HIDRO.	52
Figura 14 – Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO ₂ , (—) Ag5N18,5TiO ₂ (—) Ag0,5N37TiO ₂ , (—) Ag5N37TiO ₂ , (—) TiO ₂	

e (—) TiO_2 -P25. Difrações de Bragg referentes às fases () Anatase, () Broquita e () Rutilo.....	53
Figura 15 - Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 -2, (—) Ag5N18,5TiO_2 -2, (—) TiO_2 e (—) TiO_2 -P25. Difrações de Bragg referentes às fases () Anatase, () Broquita e () Rutilo.....	54
Figura 16 - Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 -HIDRO, (—) Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO, (—) TiO_2 -HIDRO e (—) TiO_2 -P25. Difrações de Bragg referentes às fases () Anatase, () Broquita e () Rutilo.....	55
Figura 17 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag0,5N18,5TiO_2 . (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.....	57
Figura 18 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N18,5TiO_2 . (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.....	57
Figura 19 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag0,5N37TiO_2 . (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.....	58
Figura 20 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N37TiO_2 . (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.....	58
Figura 21 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N18,5TiO_2 -2. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para a fase anatase.....	59
Figura 22 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag0,5N18,5TiO_2 -HIDRO. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.	59
Figura 23 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, () Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.	60
Figura 24 - Espectros Raman para os catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 , (—) Ag0,5N18,5TiO_2 -2, (—) Ag0,5N18,5TiO_2 -HIDRO, (—) Ag0,5N37TiO_2 , (—) Ag5N18,5TiO_2 -2 e (—) TiO_2	64

Figura 25 - Espectros Raman ampliados na região de 50 a 250 cm ⁻¹ para os catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO ₂ , (—) Ag0,5N18,5TiO ₂ -2, (—) Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO, (—) Ag0,5N37TiO ₂ , (—) Ag5N18,5TiO ₂ -2 e (—) TiO ₂	65
Figura 26 - Espectros de reflectância difusa para: (—) Ag0,5N18,5TiO ₂ , (—) Ag5N18,5TiO ₂ , (—) Ag0,5N37TiO ₂ , (—) Ag5N37TiO ₂ , (—) Ag5N18,5TiO ₂ -2, (—) TiO ₂ e (—) TiO ₂ -P25. Inserto: F(R) vs Energia (eV).	66
Figura 27 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ -HIDRO, (c) Ag0,5N18,5TiO ₂ , (d) Ag5N18,5TiO ₂ , (e) Ag0,5N37TiO ₂ , (f) Ag5N37TiO ₂ , (g) Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO, (h) Ag0,5N18,5TiO ₂ -2 e (i) Ag5N18,5TiO ₂ -2.	71
Figura 28 - Fotomicrografias obtidas por MET, histogramas de distribuição do tamanho das partículas e espectros de EDS para: (a) TiO ₂ , (b) Ag5N18,5TiO ₂ , (c) Ag5N18,5TiO ₂ -2, (d) Ag0,5N37TiO ₂ , (e) Ag5N37TiO ₂ e (f) Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO. .	73
Figura 29 - Espectro de XPS para o catalisador Ag5N18,5TiO ₂	77
Figura 30 - Espectro de XPS de alta resolução do catalisador Ag5N18,5TiO ₂ : (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) Ag 3d e (d) N 1s.....	78
Figura 31 - Descoloração (a) e redução do COT (b) do corante Tartrazina em função do tempo de reação para os photocatalisadores sintetizados. Condições experimentais: concentração do corante Tartrazina igual a 42,5 ppm; concentração do catalisador 100ppm. Suspensão aquosa sem ajuste do pH. Reações em escala de bancada empregando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W	80
Figura 32 – Constantes de descoloração (■) e mineralização (■) para os óxidos sintetizados.....	85
Figura 33 – Taxas de produção photocatalítica de gás hidrogênio para os catalisadores codopados e puro. Massa de catalisador 75 mg, tempo de reação 5 horas, 35% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício), a pH 6,2, sem adição de cocatalisador. O sistema photocatalítico é constituído por uma lâmpada de mercúrio (HPL-N) de 400 W, um reator photocatalítico de vidro borossilicato com volume útil de 1,2 L e um agitador magnético.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reagentes utilizados.....	31
Tabela 2 – Variáveis estudadas nas sínteses dos photocatalisadores.	32
Tabela 3 - Catalisadores obtidos a partir da síntese 1 e suas condições de síntese e tratamento térmico.....	35
Tabela 4 - Catalisadores obtidos a partir da síntese 2 e suas condições de síntese.....	36
Tabela 5 – Parâmetros de rede, volume de célula, tamanho de cristalito e proporção de fases, calculados pelo método Rietveld.	63
Tabela 6 - Energia de <i>band gap</i> (E_g) estimada para os catalisadores estudados.....	67
Tabela 7 - Parâmetros morfológicos dos photocatalisadores sintetizados.	69
Tabela 8 - Atividade photocatalítica dos óxidos sintetizados em relação ao TiO_2 -P25 e à área superficial.....	84
Tabela 9 – Relação entre propriedades morfológicas, estruturais, eletrônicas de alguns catalisadores sintetizados e seu desempenho photocatalítico.	91

Lista de abreviações e símbolos

NHE - eletrodo normal de hidrogênio

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

E_g - Energia de *band gap* (eV)

e^- - Elétron transferido para a banda de condução

h^+ - Vacância produzida na banda de valência, após a transferência de um elétron para a banda de condução

TIT - Tetra-isopropóxido de titânio

V_{poro} - Volume de poro (cm³)

δ - Peso específico (g cm⁻³)

E - Energia do fóton (eV)

h - Constante de Planck

ν - Frequência da radiação (s⁻¹)

λ - Comprimento de onda (nm)

$F(R)$ - Função de Kubelka-Munk

R - Reflectância

TC - Tamanho do Cristalito

UV - Ultravioleta

Vis – Visível

DRX – Difração de raios-X

PTFE - politetrafluoretileno

COT – Carbono orgânico total

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

ZPC - Ponto de carga zero; o mesmo que ponto isoelétrico

LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais

Sumário

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	XI
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Dióxido de titânio (TiO ₂)	15
1.1.1. Estrutura cristalina	17
1.1.2. Propriedades eletrônicas	18
1.2. Fotocatálise heterogênea.....	20
1.2.1. Fotodegradação de compostos orgânicos	21
1.2.2. Geração de gás hidrogênio por via fotocatalítica	23
1.3. Modificações no TiO ₂	24
1.3.1. Dopagem com não metais	25
1.3.2. Dopagem com metais	26
1.3.3. Codopagem	27
1.3.4. Carregamento com prata	28
2. OBJETIVOS	30
2.1. Objetivos específicos	30
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1. Reagentes.....	31
3.2. Metodologias usadas nas sínteses	32
3.2.1. Tratamento térmico	33

3.2.2. Síntese 1	33
3.2.3. Síntese 2.....	35
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
4.1. Área superficial específica e porosidade.....	37
4.2. Difração de Raios-X (DRX)	37
4.2.1. Refinamento pelo Método Rietveld	38
4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	39
4.4. Espectroscopia RAMAN.....	39
4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	40
4.6. Espectroscopia na região do UV/vis por reflectância difusa	40
4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	41
4.8. Ensaios fotocatalíticos	41
4.8.1. Ensaios de fotodegradação	41
4.8.2. Ensaios de produção fotocatalítica de gás H ₂	43
4.9. Análises químicas	45
4.9.1. Medidas espectrofotométricas	45
4.9.2. Carbono Orgânico Total (COT)	45
4.9.3. Cromatografia em fase gasosa	46
5. TRATAMENTO DE DADOS.....	47
5.2. Determinação da porosidade dos óxidos (<i>PR</i>).....	47
5.3. Estimativa das energias de <i>band gap</i>	48
5.4. Determinação das constantes cinéticas de descoloração e mineralização	49
5.5. Produção de hidrogênio gasoso por via fotocatalítica	49
5.6. Determinação das taxas de produção de hidrogênio gasoso	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

6.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	51
6.2.	Difratometria de raios-X (DRX)	52
6.2.1.	Refinamento Rietveld.....	56
6.3.	Espectroscopia Raman	64
6.4.	Medidas de absorção eletrônica por reflectância difusa	65
6.5.	Área superficial específica e porosidade.....	68
6.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	73
6.7.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	77
6.8.	Ensaios de fotodegradação.....	80
6.9.	Ensaios de produção de hidrogênio gasoso	86
7.	CONCLUSÕES	92
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	93
9.	REFERÊNCIAS	94
10.	ANEXOS	103

1. Introdução

1.1. Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio tem se mostrado promissor em várias aplicações verdes, devido à estabilidade química e fotoquímica, baixa toxicidade e custo relativamente baixo (Devi e Kavitha, 2014). Suas principais aplicações são em descontaminação de águas residuárias (Machado et al., 2008; Kuvarega et al., 2015), células solares (Ozdal et al., 2012; Paula et al., 2014) e produção fotocatalítica do gás hidrogênio (Wang et al., 2013; Stelmachowski et al., 2014; Wang et al., 2014).

Cerca de 88% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e rutilo totalizam aproximadamente 715 milhões de Toneladas, sendo que quase dois terços estão localizados na China (28,0%), Austrália (25,7%) e Índia (12,9%) (Filho e Amorim, 2014). As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 milhões de Toneladas e representam menos de 0,4% das reservas mundiais. (Filho e Amorim, 2014).

Comercialmente, o dióxido de titânio é produzido por dois processos: sulfatação e cloretação (Wu et al., 2010). Em laboratório, o TiO₂ é sintetizado a partir de diferentes precursores de titânio, como tetraisopropóxido de titânio (Santos, 2013; Kim e Hwang, 2015; Mahata et al., 2015) e tetracloreto de titânio (Zou et al., 2014; Wang et al., 2015) utilizando métodos como sol-gel (Wu et al., 2010; Paula et al., 2014), precipitação homogênea (Yin et al., 2005; Stengl et al., 2008) e solvotermal (Yang et al., 2009; Zhou et al., 2015).

O método sol-gel baseia-se na transformação de uma suspensão coloidal em um gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (Hiratsuka et al., 1995). Pode ser dividido em ao menos quatro etapas: dissolução dos precursores no solvente; reações de hidrólise e condensação – formação da fase sol; formação do gel; envelhecimento do gel e secagem.

No método de precipitação homogênea, precursores clorados de titânio reagem com uma base (hidróxido de sódio ou de amônio), formando hidróxido de titânio. Esse hidróxido é convertido através da perda de moléculas de água em TiO_2 amorfo. A maior dificuldade desse método é a falta de controle no tamanho das partículas, que têm uma forte tendência a sofrer aglomeração.

A dissolução de um precursor metálico em álcool anidro e solvothermalização em temperaturas superiores a 150°C consiste no método solvotermal. Sob estas condições, a hidroxila presente no álcool liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação, na qual o grupo orgânico é participante. O impedimento estérico exercido pelo maior volume do grupo orgânico age controlando a formação das nanopartículas, que tendem a se estabilizar em tamanhos menores que os obtidos no processo sol-gel (Machado et al., 2015).

Deve-se ressaltar que todas as metodologias apresentadas originam primeiramente um precursor amorfo, que necessita de um tratamento térmico para a obtenção do material cristalino de interesse.

Os tratamentos térmicos em forno tipo mufla e hidrotermal são os mais utilizados. O tratamento em mufla utiliza temperaturas mais altas, e esta temperatura influencia diretamente nas propriedades morfológicas e photocatalíticas como já foi demonstrado pelo nosso grupo (Batista, 2010; Borges, 2015). Há um aumento da cristalinidade e uma diminuição da área superficial com a elevação da temperatura de calcinação. Desta forma, os dois requisitos são parcialmente satisfeitos a uma temperatura de calcinação moderada, em torno de 400°C (Gupta e Tripathi, 2011). Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o uso de condições hidrotermais. Em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é显著mente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação - porém no núcleo cristalino (Lazau et al., 2011). O aparato utilizado neste tratamento consiste basicamente de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), o qual é aquecido externamente por uma estufa e a pressão pode ser controlada através de um manômetro.

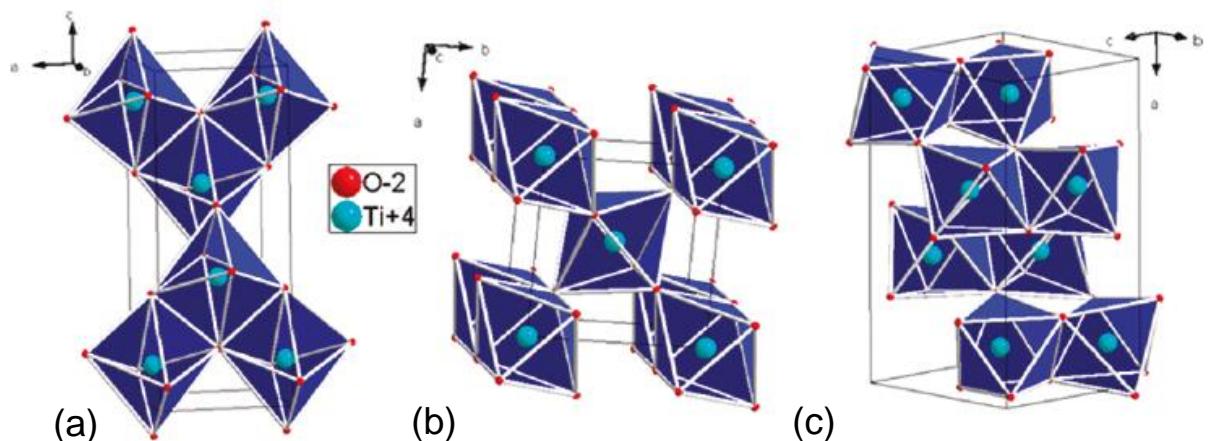
Cada método de síntese possui uma característica peculiar que influencia diretamente no conjunto de propriedades do material obtido. Diante disto, a combinação de princípios gerais de diferentes metodologias sintéticas pode resultar

em um efeito sinérgico nas propriedades morfológicas e estruturais dos materiais (Batista, 2010), produzindo óxidos com tamanho e forma controlados, elevada área superficial e cristalinidade, e, consequentemente, com maior atividade photocatalítica (Gupta e Tripathi, 2011).

1.1.1. Estrutura cristalina

No TiO_2 cristalino, um átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigênio localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. Sendo encontrado na natureza em três fases: anatase, broquita e rutilo (Dambournet et al., 2010). O grau de distorção dos octaedros e a posição relativa entre eles caracteriza cada fase cristalina, conforme Figura 1.

Figura 1 - Células unitárias das fases cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.



Fonte: (Dambournet et al., 2010)

A diferente organização dos octaedros dentro das células unitárias é responsável pela diferenciação da estrutura eletrônica de bandas e da densidade de massa de cada uma das fases.

As transições entre as três fases dependem de muitos fatores tais como o tamanho de partícula, pH e energia de superfície. Por exemplo, se o tamanho das partículas das três fases são iguais, a fase anatase é a mais estável para tamanhos de cristal abaixo de 11 nm, a broquita é mais estável para tamanhos de cristal entre 11 e 35 nm, e o rutilo, para tamanhos de cristal superiores a 35 nm (Kandiel et al., 2013).

O rutilo tem estrutura tetragonal. Em condições ambientais, é a fase mais estável termodinamicamente. No entanto, a sua fotoatividade é considerada ruim (Gupta e Tripathi, 2011).

A anatase, assim como o rutilo, é tetragonal. Porém, o octaedro TiO_6 é um pouco mais distorcido. É considerada na literatura a fase mais fotoativa, por isso é amplamente estudada e utilizada em processos fotocatalíticos (Kandiel et al., 2010a; Sun et al., 2013; Bao et al., 2015). Sua maior fotorreatividade é por causa do nível de Fermi ligeiramente superior, menor capacidade de adsorção de oxigênio e grau mais elevado de hidroxilação (Gupta e Tripathi, 2011).

A broquita tem estrutura ortorrômbica. Devido à sua metaestabilidade termodinâmica, é difícil sintetizá-la na forma isolada. No entanto, recentemente tem recebido atenção como material para aplicações fotocatalíticas devido ao seu intervalo de banda, morfologia e características ópticas. O seu potencial de oxidação é maior (-0,46 V), do que o dos demais polimorfos: -0,45 V para a anatase, e -0,37 V para o rutilo (Menendez-Flores e Ohno, 2014).

1.1.2. Propriedades eletrônicas

O TiO_2 é um óxido semicondutor do tipo n. Devido a defeitos na sua estrutura, geralmente associados à estequiometria, a rede cristalina tem excesso de átomos de titânio em algumas regiões e vacâncias de átomos de oxigênio em outras, resultando na presença de sítios onde se localizam espécies do tipo Ti^{3+} , que atuam como doadoras de elétrons (Seebauer e Kratzer, 2009).

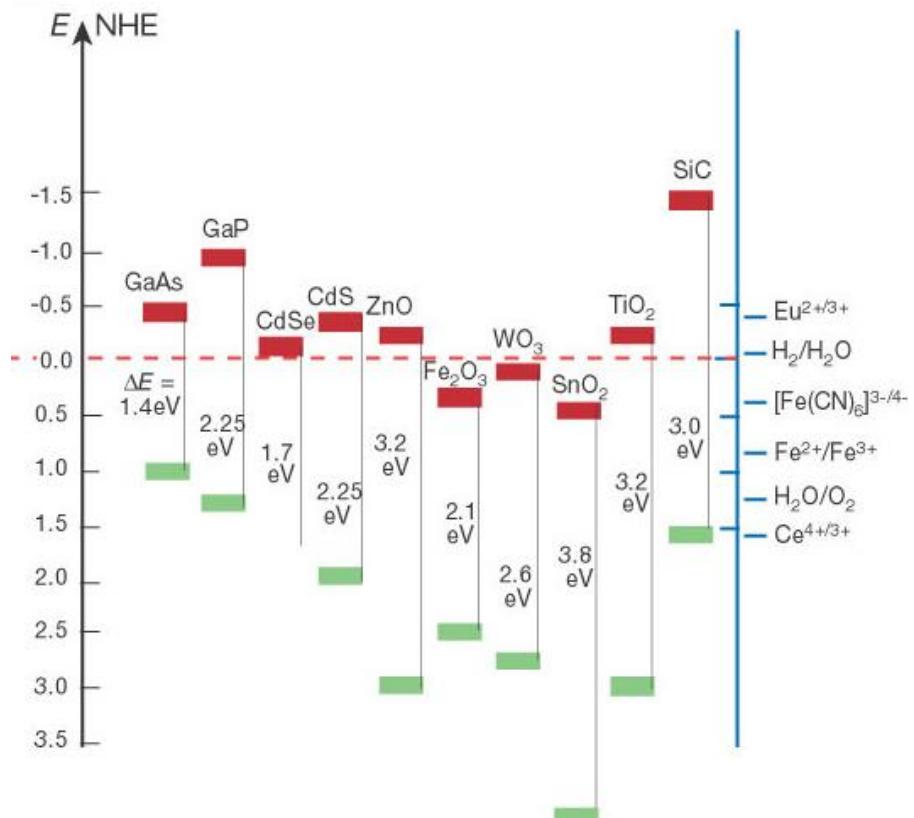
Semicondutores são caracterizados por duas regiões: a região de energia mais baixa (estados ligantes), onde se situa a banda de valência (BV), e a região de

energia mais alta (estados antiligantes), onde se situa a banda de condução (BC) e estados desocupados (virtuais) de energia mais elevada, onde elétrons para lá promovidos podem gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material, resultando em condutividade elétrica similar à dos metais (Machado et al., 2013).

Para um semicondutor do tipo n, assume-se que o nível de Fermi está localizado logo abaixo da borda inferior da banda de condução. A energia de Fermi é o último nível de energia ocupado por elétrons (Di Paola et al., 2013)

A energia de *band gap* (E_g) é a energia mínima necessária para excitar um elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução (Devi e Kavitha, 2013). Cada semicondutor tem uma E_g característica, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2 – Níveis de energia das bandas de valência e de condução, e energia de *band gap* em eV para diversos semicondutores. À direita são apresentados alguns pares redox com potencial relativo ao eletrodo normal de hidrogênio – NHE.



Fonte: (Gratzel, 2001) Adaptado.

A banda de valência do TiO_2 é composta por orbitais 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução é formada por orbitais 3d do titânio (Khan et al., 2014).

A estrutura eletrônica de bandas depende da posição dos átomos dentro da célula unitária do semicondutor (Zhang e Banfield, 2000). Desta forma, as fases cristalinas anatase, broquita e rutilo do TiO_2 apresentam estruturas diferentes e, consequentemente, diferentes propriedades eletrônicas.

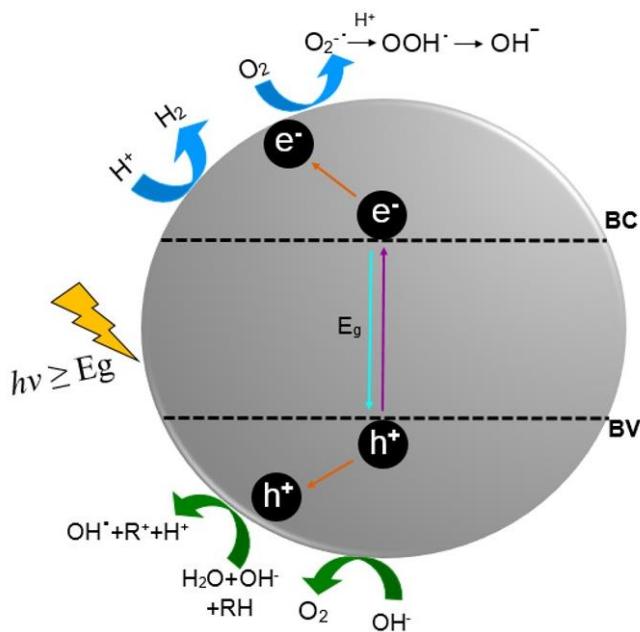
O dióxido de titânio é um semicondutor com E_g na região do ultravioleta: 3,34 eV para a broquita, 3,20 eV para a anatase, e 2,96 eV para o rutilo (Wunderlich et al., 2004). Em princípio, estas diferenças de energia poderiam limitar a aplicação do TiO_2 em processos fotocatalíticos induzidos pela radiação solar, uma vez que a radiação incidente na biosfera consiste de cerca de 5% de radiação ultravioleta, 43% visível e 52% infravermelho (Machado et al., 2012; Devi e Kavitha, 2014). No entanto, isso pode ser contornado pela introdução de dopantes e/ou modificações estruturais (Machado et al., 2008; Zhou et al., 2014; Kuvarega et al., 2015; Wang et al., 2015).

A alteração da estrutura eletrônica de um semicondutor, através de substituição de alguns dos átomos da rede por outros, pode resultar no aparecimento de níveis energéticos dentro da banda de energia proibida, ou seja, entre a banda de valência e de condução, afetando a transferência de carga e consequentemente, a atividade fotocatalítica e a energia de *band gap* (Schneider et al., 2014)

1.2. Fotocatálise heterogênea

O potencial da fotocatálise heterogênea foi originalmente relatado por Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972). O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a fotoativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (Figura 3).

Figura 3 - Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Autor.

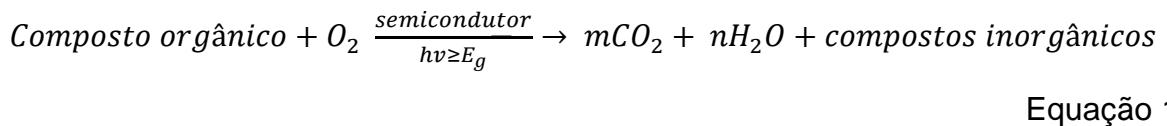
A absorção de fótons com energia maior ou igual à E_g promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos na banda de valência (h^+) e regiões com alta densidade de elétrons (e^-) na banda de condução (Machado et al., 2012). Essas duas espécies podem recombinar-se, desativando o photocatalisador e liberando energia térmica, ou reagir com substâncias adsorvidas na superfície, provocando reações photocatalíticas como a degradação de compostos orgânicos e a geração de gás hidrogênio (Khataee et al., 2011; Gazsi et al., 2013; Stelmachowski et al., 2014; Fan et al., 2015).

1.2.1. Fotodegradação de compostos orgânicos

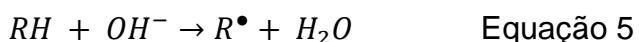
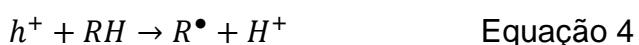
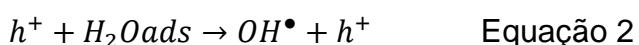
Este processo baseia-se na geração de radicais altamente reativos, tal como o radical hidroxila (OH^\bullet), um forte oxidante de baixa seletividade, que reage com a

maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida e eficiente (Khataee et al., 2011; Machado et al., 2012; Schneider et al., 2014).

O processo global da fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela equação 1:



A vacância gerada após a fotoativação do semicondutor possui potencial bastante elevado, entre 2 e 3,5 eV (Machado et al., 2012), e suficientemente positivo para induzir a geração de radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água ou grupos hidroxila (Equações 2 e 3) adsorvidos na superfície do semicondutor. As espécies orgânicas (RH) presentes no meio podem reagir diretamente com as vacâncias (Equação 4) ou com os radicais hidroxila (Equação 5), e posteriormente com os íons superóxido, podendo ser completamente oxidadas (mineralização) (Equação 6) (Matthews, 1992).



Em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores não se consegue chegar à oxidação completa (mineralização) do composto, observando-se somente a formação de subprodutos (Khataee et al., 2011).

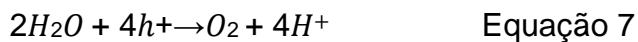
Além do radical HO[•] também podem ser formados os radicais HO₂[•] e O₂^{•-}. Tais radicais, porém, são menos reativos do que os radicais hidroxila (Khataee et al., 2011).

1.2.2. Geração de gás hidrogênio por via fotocatalítica

Os elétrons transferidos para a banda de condução são responsáveis por reações de redução, como a formação do gás hidrogênio; e pela geração de espécies oxidantes, como o ânion radical superóxido (O₂^{•-}) (Machado et al., 2013).

O processo fotocatalítico para produção de hidrogênio envolvendo a decomposição da água é caracterizado pelas seguintes etapas:

- Fotoativação do catalisador;
- Separação das cargas e migração do elétron para os sítios superficiais. Nesta etapa, a cristalinidade e tamanho de partícula afetam fortemente a atividade fotocatalítica do material: quanto menor o tamanho de partícula, mais fácil a difusão do elétron para a superfície do material, diminuindo a possibilidade de recombinação do par elétron/lacuna (Carneiro et al., 2010);
- Reações na superfície do material (Equações 7 e 8). A área superficial e a quantidade de sítios na superfície do semicondutor são características que interferem positivamente nesta última etapa (Wang et al., 2014).



O baixo tempo de vida dos fotoelétrons gerados é uma restrição para a produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso (Machado et al., 2013). Uma vez que o tempo de recombinação do par elétron/lacuna é menor do que o tempo que o par leva para migrar para a superfície, assim, somente uma pequena parte dos elétrons gerados chegam à superfície (Leung et al., 2010).

Além do número reduzido de fotoelétrons na superfície, as velocidades das reações de redução e oxidação da água são muito menores quando comparadas às velocidades de recombinação do par elétron/lacuna. Conforme essas condições, a eficiência do TiO_2 em água pura é baixíssima, tornando-se necessária a adição de agentes de sacrifício para viabilizar o uso do TiO_2 na produção de gás H_2 (Bahnemann e Schneider, 2014).

Desta forma, os reagentes de sacrifício aumentam consideravelmente a eficiência do processo, graças à capacidade de reagirem prontamente com as vacâncias, reduzindo a ocorrência do processo de recombinação (Machado et al., 2013). Dentre os reagentes mais utilizados na literatura estão o metanol (Chiarello et al., 2011; Wang et al., 2013; Wang et al., 2014), o etanol (Sun et al., 2013) e o glicerol (Stelmachowski et al., 2014).

1.3. Modificações no TiO_2

A remediação ambiental, através da fotodegradação de compostos orgânicos, e a produção fotocatalítica de hidrogênio são processos promissores para a preservação do meio ambiente. Mas para isto é necessário que eles ocorram com o uso de recursos renováveis, como por exemplo, fontes naturais de energia. Devido à sua E_g (3,2 eV), a aplicação do dióxido de titânio puro e sem modificações é limitada ao uso de radiação na região do ultravioleta. Visando contornar essa limitação, estudos vêm sendo realizados no sentido de modificar as propriedades eletrônicas e estruturais do óxido, sendo a dopagem uma das alternativas mais estudadas (Machado et al., 2012; Machado et al., 2013). Dopar significa adicionar a um material semicondutor “impurezas” capazes de modificar as suas propriedades.

1.3.1. Dopagem com não metais

Nos últimos anos, um número crescente de elementos não metálicos tem sido utilizado como dopantes visando modificar a E_g do TiO_2 . A dopagem pode ser feita com N, C, F, B, ou outros elementos que têm raio atômico semelhante ao do oxigênio. Dentre os não metais, o nitrogênio tem atraído bastante atenção da comunidade científica (Chen e Burda, 2004; Ma et al., 2010; Wang et al., 2013; Dawson et al., 2014).

A dopagem com nitrogênio é mais vantajosa em relação a outros ânions devido à sua dimensão atômica similar à do oxigênio, baixa energia de ionização, formação de centro metastável e estabilidade (Devi e Kavitha, 2013). A substituição de átomos de oxigênio pelo nitrogênio altera as propriedades eletrônicas e a estrutura de superfície do TiO_2 , ampliando a resposta do semicondutor na região do visível.

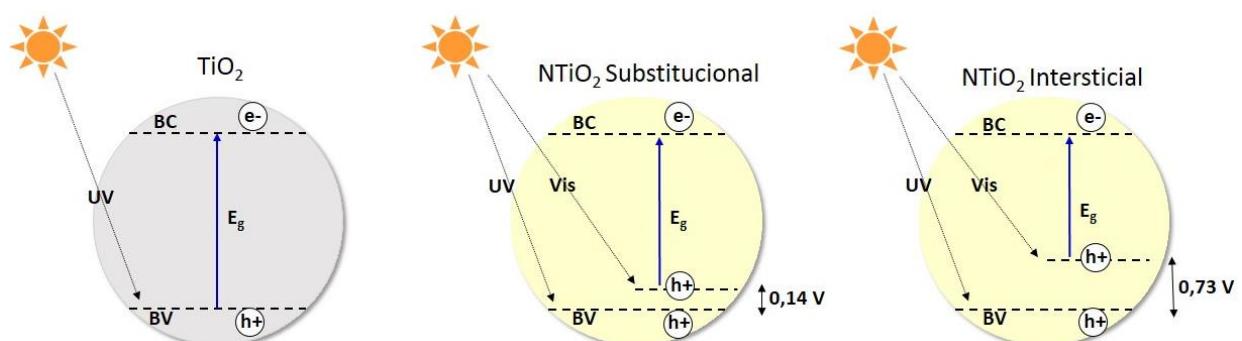
A fotoatividade do TiO_2 dopado com nitrogênio em regiões acima de 400 nm pode ser explicada por um aumento da energia da banda de valência do semicondutor, promovido pela mistura dos estados 2p do nitrogênio com os 2p do oxigênio (Devi e Kavitha, 2014).

Além disso, o precursor de nitrogênio também desempenha um papel importante para o efeito da dopagem. Catalisadores sintetizados a partir da uréia, tiouréia e amônia são relatados na literatura como elevada absorção na região do visível (Chen et al., 2005; Wu et al., 2011; Darzi, 2014).

Dawson e colaboradores (Dawson et al., 2014) relataram dois tipos de dopagem para o nitrogênio: a substitucional, quando este substitui o oxigênio na rede, e a intersticial, quando o nitrogênio ocupa interstícios na estrutura do TiO_2 . Em seus estudos, sintetizaram óxidos dopados com uréia a 2% (m/m), variando a temperatura de calcinação entre 350 e 400°C. Os resultados de XPS mostraram que a amostra calcinada na maior temperatura, de coloração amarela, possuía nitrogênio intersticial. Já a amostra calcinada na temperatura mais baixa, de coloração branca, apresentou apenas nitrogênio substitucional. Nos testes photocatalíticos envolvendo a degradação do corante Rodamina B, o catalisador dopado com nitrogênio intersticial apresentou maior eficiência que o dopado com nitrogênio substitucional.

Peng e colaboradores (Peng et al., 2008), observaram um aumento na atividade photocatalítica dos óxidos dopados com nitrogênio intersticial e substitucional em relação ao catalisador comercial TiO_2 P25, sendo que a dopagem intersticial causou uma redução maior da E_g , ampliando a eficiência do catalisador no visível. Segundo Peng e colaboradores, a resposta à luz visível surge da diferença de localização dos estados 2p na banda proibida, sendo que os estados 2p do nitrogênio substitucional estão ligeiramente acima (0,14V) da banda de valência, enquanto que no caso do nitrogênio intersticial, os estados estão localizados a 0,73V da BV (Figura 4).

Figura 4 - Esquemas das bandas eletrônicas para o TiO_2 com nitrogênio substitucional ou intersticial.



Fonte: (Peng et al., 2008). Adaptado.

1.3.2. Dopagem com metais

A dopagem do TiO_2 com íons de metais de transição tais como Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh e Cu, fornece níveis adicionais de energia entre a BV e a BC do semicondutor (Zaleska, 2008). Dentre os metais do grupo d, a prata tem se destacado (Su et al., 2009; Lazau et al., 2011; Liu, R. et al., 2012).

A inserção de íons prata no semicondutor introduz estados intermediários, induzindo a absorção de luz na região do visível (Devi e Kavitha, 2014). Além de

causar desvio na banda de absorção para o vermelho, ao inserir estados 3d abaixo da banda de condução do TiO_2 , a prata também diminui a taxa de recombinação do par elétron/lacuna (Lei et al., 2014).

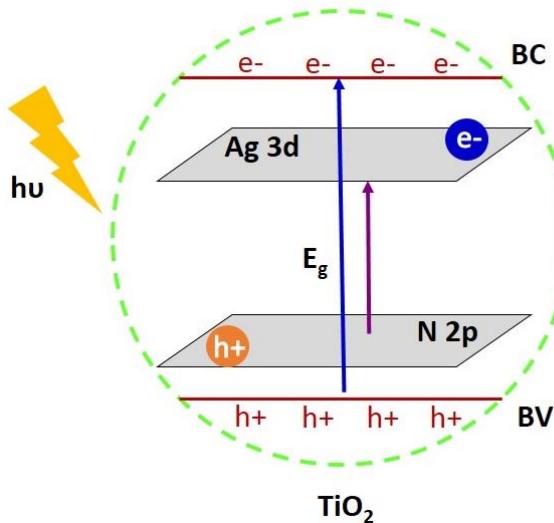
No entanto, em altas concentrações, os íons metálicos podem se comportar como centros de recombinação, comprometendo a atividade fotocatalítica. Os estados de impureza podem levar a um aumento na taxa de recombinação entre os elétrons fotogerados e as lacunas (Schneider et al., 2014).

1.3.3. Codopagem

Para melhorar ainda mais o atividade fotocatalítica do TiO_2 e permitir uma utilização mais eficaz de luz visível, a codopagem com diferentes elementos tem atraído atenção considerável (Lv et al., 2012; Feng et al., 2013; Tobaldi et al., 2013b; Nasir et al., 2014; Zhou et al., 2014; Kuvarega et al., 2015). O TiO_2 codopado pode exibir atividade fotocatalítica muito maior que a do fotocatalisador dopado, devido ao efeito sinérgico entre os dopantes (Devi e Kavitha, 2014).

Nanopartículas codopadas com nitrogênio e prata foram sintetizadas por Ashkarran et al. (Ashkarran et al., 2014) através do método sol-gel. Os resultados revelaram que essas nanopartículas alargaram o espectro de absorção para a região do visível e aumentaram significativamente a fotodegradação do corante Rodamina B em relação às nanopartículas dopadas. Esta melhora significativa da atividade fotocatalítica foi atribuída à geração de dois diferentes estados eletrônicos que funcionam como armadilhas de elétrons, sendo responsáveis por diminuir a E_g do semicondutor (Figura 5).

Figura 5 - Ilustração esquemática da estrutura de bandas para um TiO_2 codopado com prata e nitrogênio.



Fonte: (Ashkarran et al., 2014). Adaptado.

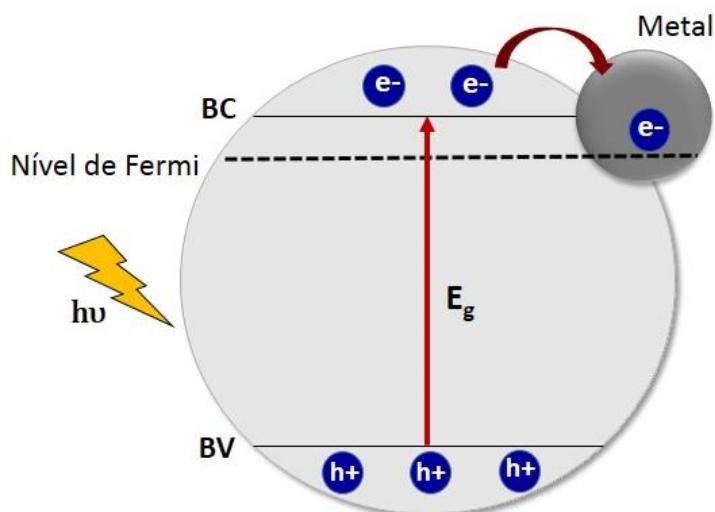
Assim, dois dopantes diferentes na matriz de TiO_2 com seus respectivos orbitais contribuirão para a criação de novos estados de energia, diminuindo a E_g de forma sinérgica (Schneider et al., 2014).

1.3.4. Carregamento com prata

Ao contrário dos processos de dopagens, onde a estrutura do semicondutor é alterada, mudando sua estrutura de bandas eletrônicas e consequentemente, aumentando a faixa de absorção, os processos de carregamento utilizam metais aplicados à superfície do TiO_2 como cocatalisadores de modo a elevar a eficiência do processo. Estudos têm relatado aumentos significativos na eficiência photocatalítica dos catalisadores quando “carregados” com metais nobres, como por exemplo, a prata (Zhang et al., 2012; Zhao et al., 2012; Dhanapal et al., 2014; Liu et al., 2014).

Quando a prata metálica está em contato superficial com o TiO_2 ocorre uma sobreposição entre os níveis de Fermi do metal e do óxido, aparecendo uma região de nível de “quase Fermi” (um declive na estrutura de bandas), conforme apresentado na Figura 6. Desta forma, os fotoelétrons ficam aprisionados na prata metálica aumentando seu tempo de vida. Como a prata está em contato com a solução, ela serve como sítio ativo e por consequência eleva a atividade photocatalítica para processos envolvendo redução. Em geral, a adição de prata na superfície do TiO_2 melhora a eficiência do processo, sem alterar a banda de absorção (Gupta e Tripathi, 2011).

Figura 6 - Modelo para a estabilização de elétrons fotogerados no TiO_2 com prata metálica na superfície.



Fonte: (Subramanian et al., 2004).

Diante do exposto, a modificação do dióxido de titânio, através da dopagem com íons prata e/ou nitrogênio, foi a estratégia empregada no desenvolvimento desse trabalho visando a obtenção de catalisadores com maior atividade photocatalítica para aplicação em processos de fotodegradação e produção de hidrogênio.

2. Objetivos

Sintetizar dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de titânio dopado com nitrogênio, com íons prata e associação de ambos dopantes para aplicação em processos photocatalíticos, tais como produção de hidrogênio gasoso e fotocatálise ambiental.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar dióxido de titânio dopado com nitrogênio, com íons prata e com associação de ambos.
- Caracterizar os photocatalisadores sintetizados através das análises de DRX, BET, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis, no infravermelho e Raman.
- Investigar os efeitos das condições de síntese e da dopagem nas propriedades morfológicas e na fotoatividade dos catalisadores.
- Avaliar a eficiência photocatalítica dos óxidos através de ensaios de fotodegradação do corante azóico Tartrazina e produção de hidrogênio.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos óxidos e nos ensaios fotocatalíticos, bem como suas fórmulas, pureza e origens, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido Clorídrico, P.A.	HCl	37	Vetec
Água Ultrapura	H ₂ O	-	LAFOT-CM
Hidróxido de sódio, P.A.	NaOH	98	Vetec
Metanol, P.A.	CH ₄ O	99,8	Vetec
Nitrato de prata	AgNO ₃	99	Sigma Aldrich
2-propanol, P.A.	C ₃ H ₈ O	99,5	Sigma Aldrich
Tartrazina	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	85	Sigma Aldrich
Tetraisopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	97	Sigma Aldrich
TiO ₂ -P25	TiO ₂	-	Degussa – Evonick
Uréia, P.A.	NH ₂ CONH ₂	99	Vetec

Fonte: Autor.

3.2. Metodologias usadas nas sínteses

Os óxidos foram sintetizados a partir de modificações em rotas sintéticas previamente desenvolvidas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais, LAFOT-CM (Batista, 2010; Santos, 2013; Borges, 2015) e de rotas reportadas na literatura (Wu et al., 2011; Wu e Long, 2012).

Utilizou-se uréia nas concentrações de 18,5 e 37% mol (N:Ti), como fonte de nitrogênio, e AgNO_3 nas concentrações de 0,5 e 5% mol (Ag:Ti), como fonte de íons prata. Além das concentrações, variou-se também a ordem de adição dos dopantes na síntese. A uréia foi adicionada durante ou após a etapa de hidrólise, e o nitrato de prata, antes (dopagem) ou após o tratamento térmico (impregnação). As variáveis de síntese estudadas são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis estudadas nas sínteses dos photocatalisadores.

Concentração de prata (%)	0,5	5,0
Adição da prata	Dopagem	Impregnação
Concentração de nitrogênio (%)	18,5	37,0
Adição do nitrogênio	Durante hidrólise	Após hidrólise
Tratamento térmico	Hidrotermal	Mufla

Fonte: Autor.

A nomenclatura utilizada para definir os photocatalisadores consistiu em: o símbolo químico do(s) dopante(s) (Ag e/ou N), a percentagem de dopante (0,5 ou 5 para os íons prata e 18,5 ou 37 para o nitrogênio), seguido de TiO_2 . Para os óxidos obtidos pela síntese 1 que receberam tratamento térmico hidrotermal acrescentou-se como sufixo, o termo HIDRO (ex. Ag0,5N18,5TiO_2 –HIDRO). Já para o óxido que a uréia foi adicionada após a hidrólise acrescentou-se o termo APÓS. Aos

semicondutores obtidos com adição do precursor de nitrogênio durante a hidrólise e que receberam tratamento térmico em mufla, nenhum sufixo foi adicionado. Para os catalisadores obtidos pela síntese 2 acrescentou-se o número 2 como sufixo, referente à síntese.

3.2.1. Tratamento térmico

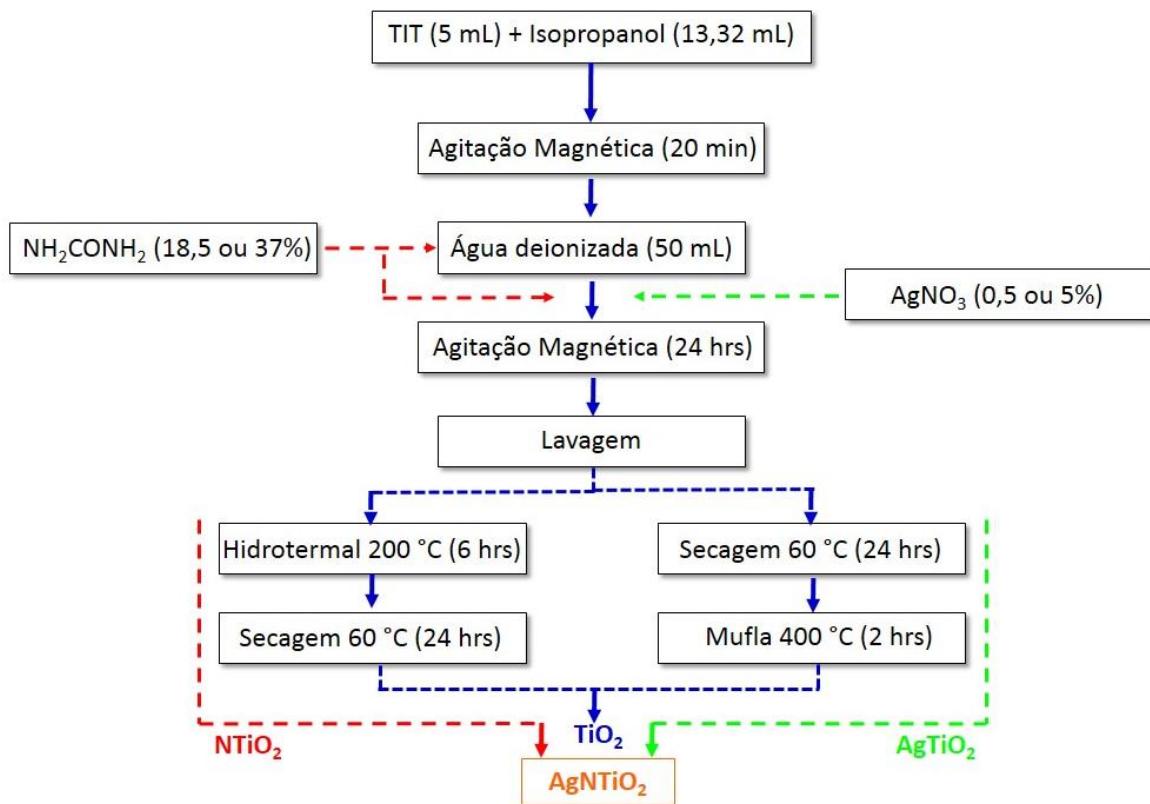
Os óxidos sintetizados receberam tratamentos térmicos diferentes. Em mufla, a rampa de aquecimento foi de 25 a 100°C (taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$), permanecendo em 100°C por 60 minutos, e de 100 a 400°C (taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), permanecendo por 120 minutos nesta última temperatura. Em estufa, os óxidos foram colocados em um reator hidrotérmico e aquecidos a 200°C por 6 horas.

3.2.2. Síntese 1

Tetra-isopropóxido de titânio (TIT) foi previamente dissolvido em 2-propanol, na razão molar de 10 mol de álcool para 1 mol de TIT, e mantido sob agitação magnética. A esta solução adicionou-se solução aquosa contendo uréia, promovendo a hidrólise do TIT e a consequente precipitação do NTiO_2 . A seguir, AgNO_3 foi adicionado, mantendo-se a suspensão no escuro e sob agitação durante 24 horas. O precipitado (AgNTiO_2) foi lavado para a remoção de resíduos orgânicos. Para o óxido dopado com uréia, após a hidrólise, foi adicionada água para promover a precipitação do TiO_2 . Após esta etapa, uréia sólida foi adicionada e, por fim, o nitrato de prata.

A Figura 7 apresenta um fluxograma do preparo dos óxidos obtidos pela síntese 1.

Figura 7 – Fluxograma representativo da obtenção dos óxidos pela síntese 1.



Fonte: Autor.

Os photocatalisadores obtidos através da síntese 1, assim como as condições de síntese e tratamento térmico, estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Catalisadores obtidos a partir da síntese 1 e suas condições de síntese e tratamento térmico.

Catalisador	Concentração de Ag (%)		Concentração de N (%)		Adição de uréia		Tratamento térmico	
	0,5	5,0	18,5	37,0	Durante	Após	Mufla	Hidro
TiO ₂								
TiO ₂ -HIDRO								
Ag0,5TiO ₂								
Ag5TiO ₂								
N18,5TiO ₂ -APÓS								
N18,5TiO ₂								
N37TiO ₂								
N18,5TiO ₂ -HIDRO								
Ag0,5N18,5TiO ₂								
Ag5N18,5TiO ₂								
Ag0,5N37TiO ₂								
Ag5N37TiO ₂								
Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO								
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO								

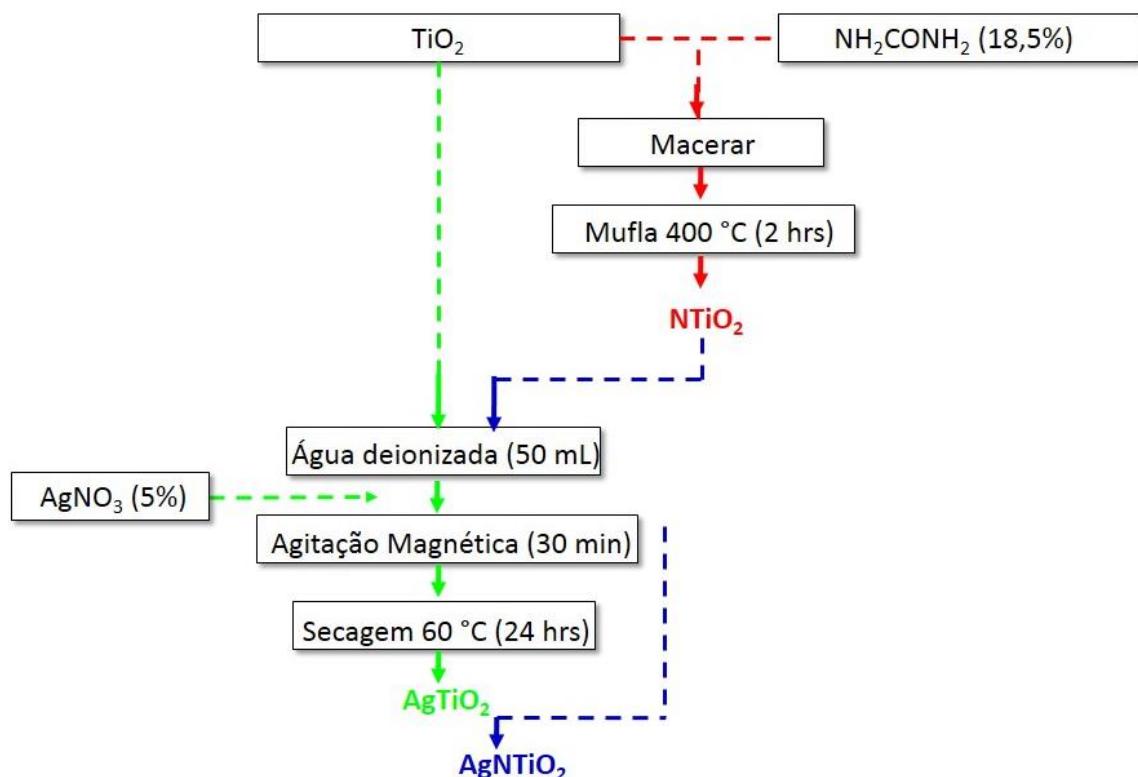
Fonte: Autor.

3.2.3. Síntese 2

Esta síntese foi uma adaptação da metodologia descrita por Long e Wu (Wu e Long, 2012): Macerou-se TiO₂ puro (cristalino) com uréia (18,5% mol N:Ti); a mistura foi submetida à calcinação sob ar a 400°C por 2 horas, obtendo-se, então, o N-TiO₂. Em seguida foi realizada a impregnação dos íons prata (5% mol Ag:Ti). Para isto, uma suspensão de N-TiO₂ foi preparada em água, sobre a qual foi adicionada lentamente uma solução aquosa contendo AgNO₃. Finalmente, os photocatalisadores foram secos a 60°C por 24 horas.

A Figura 8 apresenta um fluxograma do preparo dos óxidos obtidos pela síntese 2.

Figura 8 – Fluxograma representativo da obtenção dos óxidos pela síntese 2.



Fonte: Autor.

Os photocatalisadores obtidos pela síntese 2, assim como as condições de síntese e tratamento térmico, estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Catalisadores obtidos a partir da síntese 2 e suas condições de síntese.

Catalisador	Concentração de Ag (%)		Concentração de N (%)		Tratamento térmico	
	0,5	5,0	18,5	37	Mufla	Hidro
Ag5TiO ₂ -2						
N18,5TiO ₂ -2						
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2						
Ag5N18,5TiO ₂ -2						

Fonte: Autor.

4. Técnicas de caracterização

4.1. Área superficial específica e porosidade

A área superficial específica e a porosidade dos óxidos foram determinadas a partir da adsorção de nitrogênio. O método Brunauer-Emmet-Teller, BET, (Brunauer et al., 1938) é baseado na determinação da quantidade deste gás necessária para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isotérmica de adsorção, a temperatura constante (77 K), relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão.

A distribuição de volume de poros foi obtida pelo método Barret-Joyner-Halenda, BJH, (Barrett et al., 1951) aplicado à isoterma de dessorção. Esta técnica baseia-se no fenômeno de condensação capilar do adsorbato nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_0 . Para obter o volume de poros assume-se que o esvaziamento progressivo desses poros cheios ($P/P_0 = 0,95$) ocorre com o decréscimo da pressão.

As análises da área superficial específica e porosidade foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em um analisador ASAP 2010 da Micromeritics, e no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando um analisador ASAP 2420 da Micromeritics. Para realização dos ensaios foi utilizado aproximadamente 0,1 g de material previamente seco.

4.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de síntese e o tamanho de cristalito.

As medidas de difratometria foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão de 40kV e corrente de 30mA, em um intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de contagem de $0,02^\circ$. As medidas foram feitas em equipamento disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

4.2.1. Refinamento pelo Método Rietveld

Os cálculos de refinamento das estruturas cristalinas pelo Método Rietveld (Rietveld, 1969) foram realizados através do software “*FullProf*” (Rodriguez-Carvajal, 1993).

Para avaliar a qualidade e a confiabilidade do refinamento utiliza-se os índices de concordância: R_f , R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2 e S .

- R_f : Está relacionado com a estrutura cristalina (tipos de átomo, posições e deslocamentos atômicos).
- R_{wp} : indica se o refinamento está convergindo, sendo que ele diminui se o refinamento for bem sucedido.
- R_{Bragg} : indica a qualidade do modelo estrutural refinado.
- χ^2 : também indica sobre o andamento do refinamento.
- S : é chamado de *goodness of fit*, deve estar próximo de 1 ao final do refinamento, indicando que os cálculo chegaram o mais próximo possível dos valores experimentais. É dado pela equação 9:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde,

R_{exp} = é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} .

4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Esta técnica consiste em irradiar uma amostra com raios-X e coletar os fotoelétrons emitidos por ela em um analisador de elétrons. A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo analisado.

Os espectros de XPS permitem a identificação elementar e a determinação da composição atômica da superfície da amostra. Adicionalmente, pequenos deslocamentos de energia de ligação de um elemento específico indicam a existência de átomos em “ambientes” químicos diferentes (Barr, 1994).

Os espectros de XPS foram obtidos graças à colaboração com o Prof. Dr. Roberto M. Paniago, do Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se um sistema de análises de superfícies modelo ESCALAB 220ixL (VG Scientific) com pressão base na câmara em 2×10^{-10} mbar equipado com anodo duplo (Mg/Al), monocromador e analisador esférico de elétrons (6 *channeltrons*).

4.4. Espectroscopia RAMAN

A Espectroscopia Raman é usada para estudar os modos vibracionais em um sistema através da avaliação do espalhamento da radiação incidente. Para avaliação do espalhamento Raman é utilizado um laser como fonte de radiação de excitação. O efeito Raman ocorre quando a luz incide sobre uma substância e interage com a nuvem eletrônica das ligações químicas levando os elétrons excitados para um estado virtual. Para um efeito Raman espontâneo, a molécula será excitada do estado fundamental para um estado de energia virtual e relaxa em um estado vibracional excitado, e isto gera o espalhamento Raman denominado Stokes. Uma variação da polarizabilidade da molécula é requerida para a molécula exibir efeito Raman, sendo que a dimensão da mudança da polarizabilidade determinará a intensidade do espalhamento Raman (Skoog et al., 2002; Atkins, 2003). Estes espalhamentos são característicos da estrutura do material e assim a

Espectroscopia Raman pode ser usada para identificar as fases de alguns materiais sintetizados, complementarmente à difração de raios-X.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando um espectrômetro FTIR Bruker Vetex 70 com módulo Raman RAM II. Como fonte de excitação foi empregado um laser de argônio de 514,5 nm, com potência de 50 mW. A amostra foi analisada na forma de pó disperso sobre uma lâmina de microscópio.

4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Para as análises de espectroscopia na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro por Transformada de Fourier - IR PRESTIGE-21, SHIMADZU, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram diluídas e maceradas em brometo de potássio previamente seco em estufa a 70°C por 24 horas em uma concentração de 1% m/m e prensadas na forma de pastilhas.

4.6. Espectroscopia na região do UV/vis por reflectância difusa

Materiais sólidos policristalinos com elevadas áreas superficiais possuem superfícies irregulares, sendo assim, quando um feixe de luz é incidido sobre a superfície, ele é então refletido em várias direções, é nesse fenômeno que se baseia a espectroscopia de refletância difusa, usada para o estudo das propriedades óticas de sólidos (Skoog et al., 2002).

Os espectros foram obtidos após a compactação dos pós no porta amostra, através de pressão manual, utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-Vis PC-2501, no modo reflectância difusa, na faixa de comprimentos de onda entre 190 e

1000 nm, disponível no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Utilizou-se sulfato de bário como referência.

4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) empregando um microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, com suporte de aquecimento controlado.

A preparação do material para análise consistiu na dispersão de pequena quantidade de amostra em acetona com ultrassom de imersão por 5 minutos, e no gotejamento dessa dispersão diretamente sobre grades de carbono com camada de cobre.

4.8. Ensaios fotocatalíticos

Todos os fotocatalisadores sintetizados foram testados na fotodegradação do corante azóico Tartrazina. Quanto aos ensaios de produção de hidrogênio gasoso, foram testados apenas os catalisadores codopados.

4.8.1. Ensaios de fotodegradação

Estes testes foram conduzidos em um reator anular de vidro borossilicato. O reator apresenta as seguintes dimensões: altura de 23 cm, diâmetro externo de 6,68

cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada, e volume útil de 850 mL (Figura 9).

Figura 9 - Sistema utilizado para os experimentos de fotodegradação em escala de laboratório.

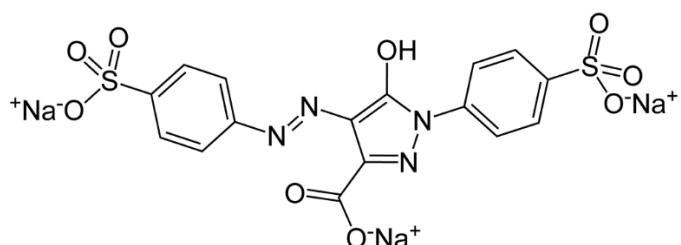


Fonte: (Santos, 2013)

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPLN) de 400 W (Philips, 2015), cujo fluxo fotônico é de cerca de $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s (Machado et al., 2008), e intensidade luminosa de 12 W/m^2 .

O corante utilizado como substrato modelo para o presente estudo foi a Tartrazina (Figura 10), que é um corante pertencente à classe dos azocorantes. Apresenta em sua estrutura grupos sulfônicos, sendo altamente solúvel em água. É responsável pela coloração amarela de doces, gomas de mascar, geléias, pudins, sucos, mostarda, refrigerantes, medicamentos e cosméticos, entre outros.

Figura 10 - Estrutura química do corante azóico tartrazina.



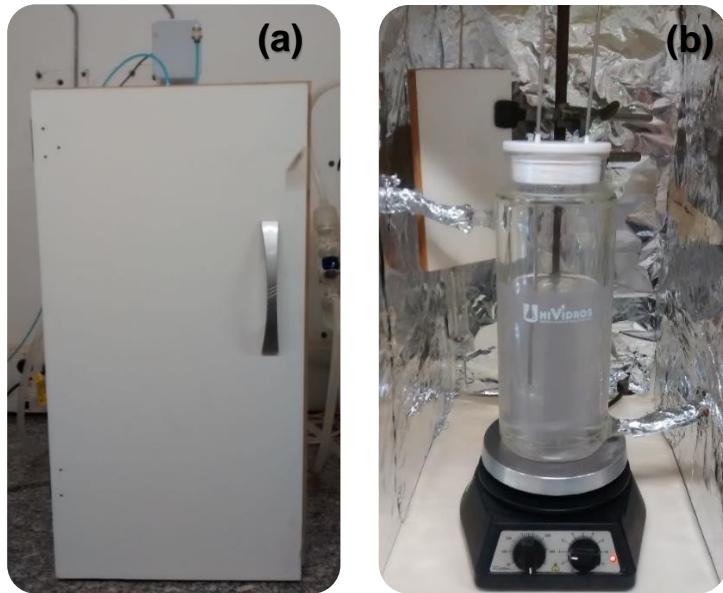
Fonte: Autor.

A concentração de catalisador utilizada nos experimentos foi de 100 mg/L, e a de corante 42,5 mg/L. O volume de suspensão usado por ensaio foi de 4L. O tempo de reação foi limitado a 140 minutos. A cada 20 minutos de reação, uma alíquota foi recolhida e analisada em termos de carbono orgânico total (COT) e descoloração (medidas no visível, em 480 nm). O catalisador comercial TiO₂-P25 Degussa foi utilizado como referência a título de comparação.

4.8.2. Ensaios de produção fotocatalítica de gás H₂

Os ensaios de produção de hidrogênio gasoso foram realizados em um reator cilíndrico confeccionado em vidro borossilicato. O reator (Figura 11) apresenta as seguintes dimensões: altura de 24,5 cm, diâmetro externo de 11 cm, diâmetro interno de 8,5 cm, com camisa de resfriamento externa, e volume útil de 1200 mL. Este é selado por uma tampa confeccionada em politetrafluoretileno (PTFE) com dois furos com diâmetro de 0,4cm, sendo que um está conectado ao cilindro de gás nitrogênio (gás de purga) e o outro possui um septo para coleta do gás produzido.

Figura 11 - Sistema utilizado para a produção photocatalítica de hidrogênio gasoso: (a) Vista externa, e (b) vista interna.



Fonte: Autor.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPLN) de 400 W, com as mesmas características descritas no item anterior. A lâmpada foi posicionada lateralmente a 15 cm do reator.

A escolha do reagente de sacrifício bem como a sua concentração e a massa de catalisador foi realizada com base em trabalho previamente desenvolvido pelo nosso grupo (Oliveira, 2015).

Os testes photocatalíticos foram feitos usando 75 mg de photocatalisador suspensos em 750mL de uma mistura metanol:água ultrapura com 35% v/v em metanol, sob agitação contínua. O pH foi ajustado utilizando soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Inicialmente, o sistema foi purgado com gás N₂ durante 40 minutos para eliminar os gases dissolvidos. Os gases produzidos na reação e acumulados na parte superior do reator foram coletados (1 mL) com uma seringa para coleta de gases Dynatech. As alíquotas foram coletadas a cada 30 minutos, em um período de 300 minutos de reação, e analisadas em cromatógrafo de fase gasosa SHIMADZU, equipado com uma coluna capilar. A temperatura do meio

reacional foi mantida em 20°C ao longo de todo o experimento. Os resultados obtidos foram apresentados em termos da velocidade de produção do gás H₂.

4.9. Análises químicas

4.9.1. Medidas espectrofotométricas

A descoloração do corante foi monitorada por medidas de absorbância no máximo de absorção em 480 nm, característico da tartrazina em meio aquoso sem correção de pH, a partir de espectros de absorção obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo SHIMADZU, modelo UV-1201, disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (IQ-UFU).

4.9.2. Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização do corante Tartrazina foi monitorada por medidas de Carbono Orgânico Total (COT), empregando-se um analisador de carbono SHIMADZU TOC-VCPh/CPN, disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (IQ-UFU).

Para as medidas no analisador de carbono, as amostras foram previamente filtradas com filtro Millex LCR, com o objetivo de retirar o material particulado presente, e colocadas no compartimento de amostras. Em seguida, foram introduzidas automaticamente uma a uma no tubo de combustão do aparelho, onde são aquecidas a uma temperatura de 680 °C. O gás de arraste (Oxigênio Ultrapuro 4.0), com fluxo de 150 mL min⁻¹, conduz as amostras pelo tubo, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados. O gás oxigênio, então, carrega os produtos da combustão através de um tubo onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, os

produtos de combustão da amostra vão para uma célula de infravermelho não-dispersivo, onde o CO₂ é detectado.

4.9.3.Cromatografia em fase gasosa

O número de mols de hidrogênio gasoso produzido foi determinado através da área do pico cromatográfico obtida em um cromatógrafo de gás GC-17A SHIMADZU, gentilmente disponibilizado pela Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O cromatógrafo é equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar *Carboxen™ 1010 Plot*. Gás argônio foi utilizado como gás de arraste.

5. Tratamento de dados

5.1. Determinação da Cristalinidade Via Difração de Raios-X

A cristalinidade dos photocatalisadores foi determinada a partir de ajustes matemáticos das curvas de difração de raios-X. É possível obter-se dos parâmetros fornecidos as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações (Machado, 2012). Assim, a cristalinidade X_c foi calculada através da equação 10. As áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo foram determinadas através da integração dos difratogramas utilizando o software *Origin* a partir de um “background fictício” obtido através do software *FullProf*.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

X_c = cristalinidade da amostra (%)

A_c = área correspondente à fração cristalina

A_a = área correspondente ao halo amorfo

5.2. Determinação da porosidade dos óxidos (PR)

A porosidade foi determinada usando a equação 11 através do volume de poro (V_{poro}) obtido a partir das isotermas de dessorção do gás nitrogênio tratadas pelo método BJH (Barrett et al., 1951).

$$PR = \frac{V_{\text{poro}}}{\left(1 + \frac{V_{\text{poro}}}{\delta}\right)} \quad \text{Equação 11}$$

Em que,

V_{poro} = Volume de poro (cm^3)

δ = peso específico (para o TiO_2 anatase $\delta=3,893 \text{ g cm}^{-3}$)

5.3. Estimativa das energias de *band gap*

O modelo utilizado para estimar a energia de *band gap* (E_g) dos óxidos foi a Teoria de Kubelka-Munk (Kubelka, 1931), em que as medidas de espectroscopia no UV-Vis no modo reflectância foram convertidas para a função $F(R)$, Equação 12:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 12}$$

Em que,

$F(R)$ = Função de Kubelka-Munk

R = Reflectância medida

Através do gráfico de $F(R)$ em função da energia de excitação fornecida pelo fóton (Equação 13), pode-se estimar o valor da energia de *band gap* pela extrapolação da parte linear da curva para $F(R) = 0$.

$$E = h\nu \quad \text{Equação 13}$$

Onde,

E = energia do fóton (eV)

h = constante de Plank ($4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}^{-1}$)

ν = frequência da radiação (s^{-1})

5.4. Determinação das constantes cinéticas de descoloração e mineralização

As constantes cinéticas de descoloração e mineralização do corante Tartrazina para os óxidos sintetizados foram obtidas a partir da equação de cinética de pseudo-primeira ordem (Machado et al., 2008; Santos, 2013):

$$\left(\ln \frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad \text{Equação 14}$$

Em que,

C = Absorbância ou COT final

C₀ = Absorbância ou COT inicial

k = constante de descoloração ou mineralização (min⁻¹)

t = tempo (min)

5.5. Produção de hidrogênio gasoso por via fotocatalítica

O número de mols de hidrogênio gasoso produzido foi determinado pela equação 15 empregando uma curva de calibração construída a partir da injeção em cromatógrafo de fase gasosa, de volume conhecido de diferentes misturas de gás hidrogênio e argônio, nas mesmas condições do experimento. A curva de calibração encontra-se no Anexo 1.

$$n_{H_2} = A_{H_2} \times \text{Fator Correção} \times V_{reactor} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

n_{H₂} = número de mols de H₂ produzido

A_{H_2} = área do pico cromatográfico referente ao H_2

Fator de correção = 4×10^{-11}

V_{reator} = Volume livre do reator

5.6. Determinação das taxas de produção de hidrogênio gasoso

A avaliação da eficiência do processo fotocatalítico foi realizada através do cálculo da taxa de produção de gás hidrogênio (TPH), Equação 16.

$$TPH = \frac{n}{m.t} \quad \text{Equação 16}$$

Onde n representa o número de mols de gás hidrogênio integrado no intervalo entre 4 e 5 horas, t é o tempo decorrido da reação, e m é a massa de catalisador (em gramas). A integração da curva do número de mols em função do tempo foi obtida através do software *Origin*, versão 9.0.

6. Resultados e discussão

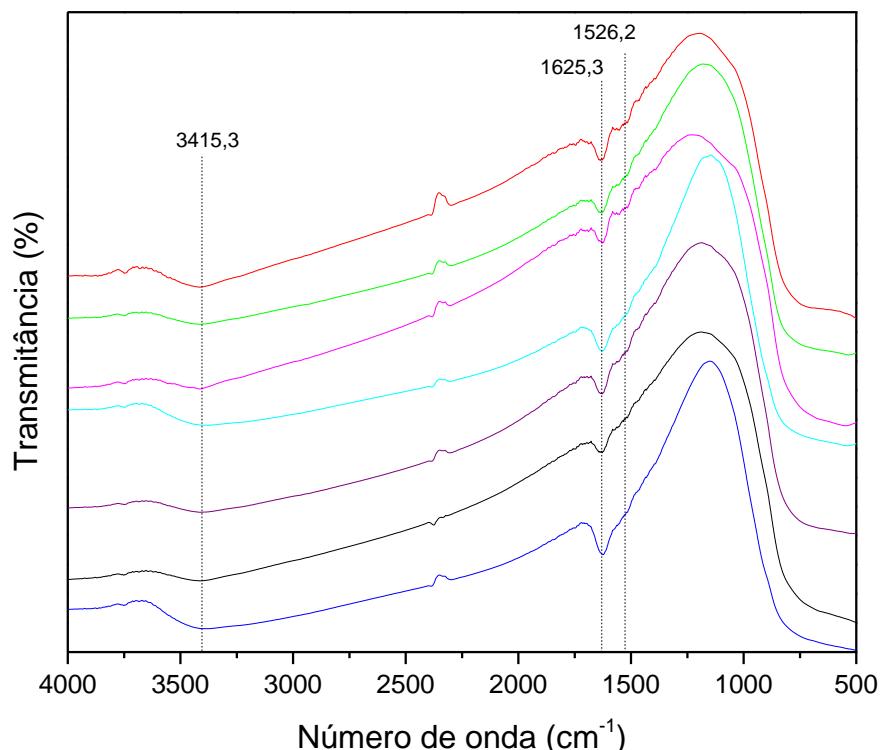
6.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A Figuras 12 e 13 apresentam os espectros de infravermelho para amostras dopadas com nitrogênio e codopadas, respectivamente.

A banda em aproximadamente 3415 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, enquanto a banda em 1625 cm^{-1} à deformação da ligação H-O e as bandas na região entre 1000 e 500 cm^{-1} representam a vibração da rede Ti-O-Ti (Lei et al., 2014).

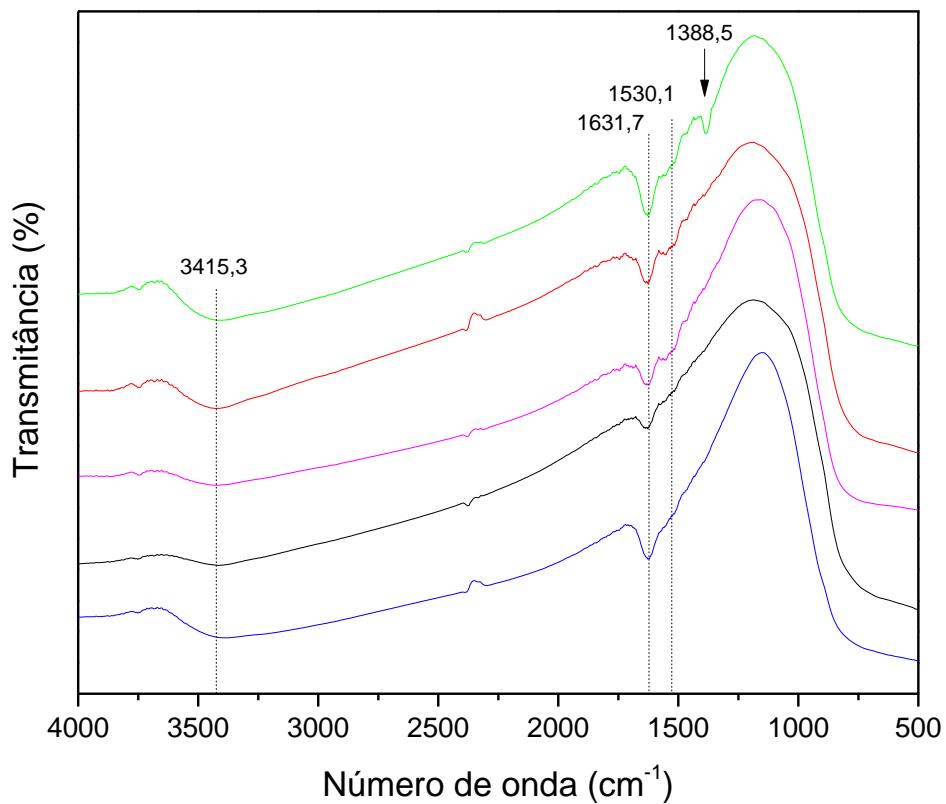
Já a banda fraca em aproximadamente 1526 cm^{-1} é associada à deformação da ligação N-H (Peng et al., 2008), que também é observada no espectro da uréia (Anexo 2 (b)), empregada como precursor de nitrogênio.

Figura 12 – Espectros de infravermelho normalizados para: (—) N18,5TiO₂, (—) N18,5TiO₂-APÓS, (—) N18,5TiO₂-2, (—) N18,5TiO₂-HIDRO, (—) N37TiO₂, (—) TiO₂ e (—) TiO₂-HIDRO.



Fonte: Autor.

Figura 13 - Espectros de infravermelho normalizados para: (—) Ag5N18,5TiO₂-HIDRO, (—) Ag5N18,5TiO₂, (—) Ag5N37TiO₂, (—) TiO₂ e (—) TiO₂-HIDRO.



Fonte: Autor.

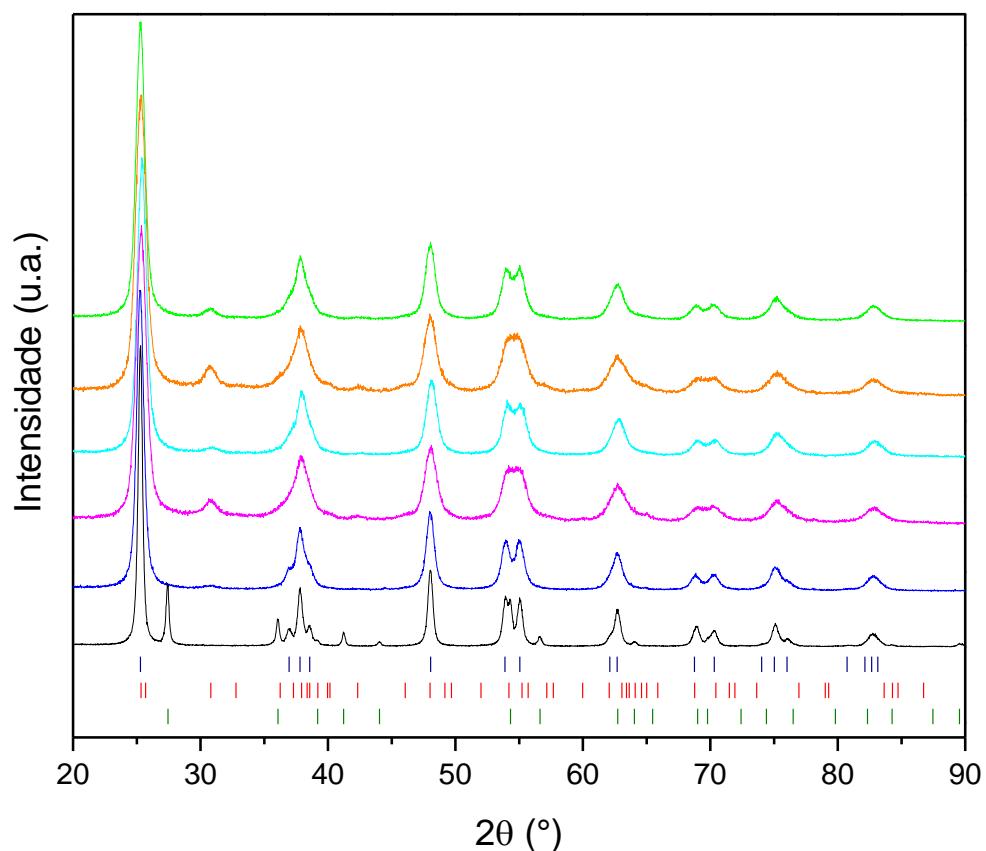
Para o catalisador Ag/N-TiO₂-06 observou-se o aparecimento de uma banda em 1388,5 cm⁻¹, que pode ser observada no espectro do AgNO₃, Anexo 2, referente ao estiramento do grupo nitro (NO₂) (Lei et al., 2014), proveniente do precursor metálico. O tratamento térmico hidrotermal não conseguiu eliminá-lo.

6.2. Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas (Figuras 14, 15, 16 e Anexo 3) mostram que os materiais obtidos são cristalinos. Os óxidos sintetizados apresentaram sinais referentes às fases anatase e broquita em diferentes proporções, exceto para os catalisadores Ag5TiO₂-2 e Ag5N18,5TiO₂-2, que não apresentaram fase secundária. Os picos em

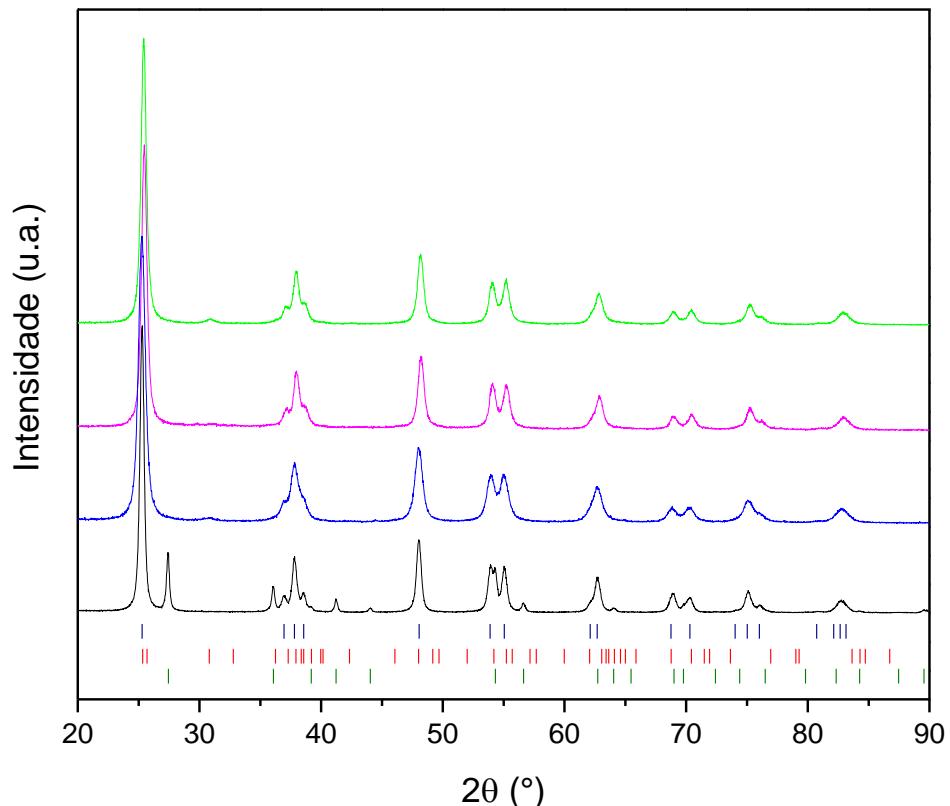
ângulos de Bragg (2θ) iguais a 25,27 (101); 36,98 (103); 37,80 (004); 38,77 (112); 47,88 (200); 53,98 (105); 55,08 (211); 62,61 (213); 68,72 (116); 70,55 (220); 75,16 (215); 76,05 (301) e 82,69° (303) (Ficha JCPDS 21-1272), são atribuídos à fase cristalina anatase. Já os picos em 30,62 (121); 42,27 (221) e 45,89° (032) (Ficha JCPDS 29-1360), são atribuídos à fase broquita.

Figura 14 – Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 , (—) Ag5N18,5TiO_2 (—) Ag0,5N37TiO_2 , (—) Ag5N37TiO_2 , (—) TiO_2 e (—) $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Difrações de Bragg referentes às fases (|) Anatase, (|) Broquita e (|) Rutilo.



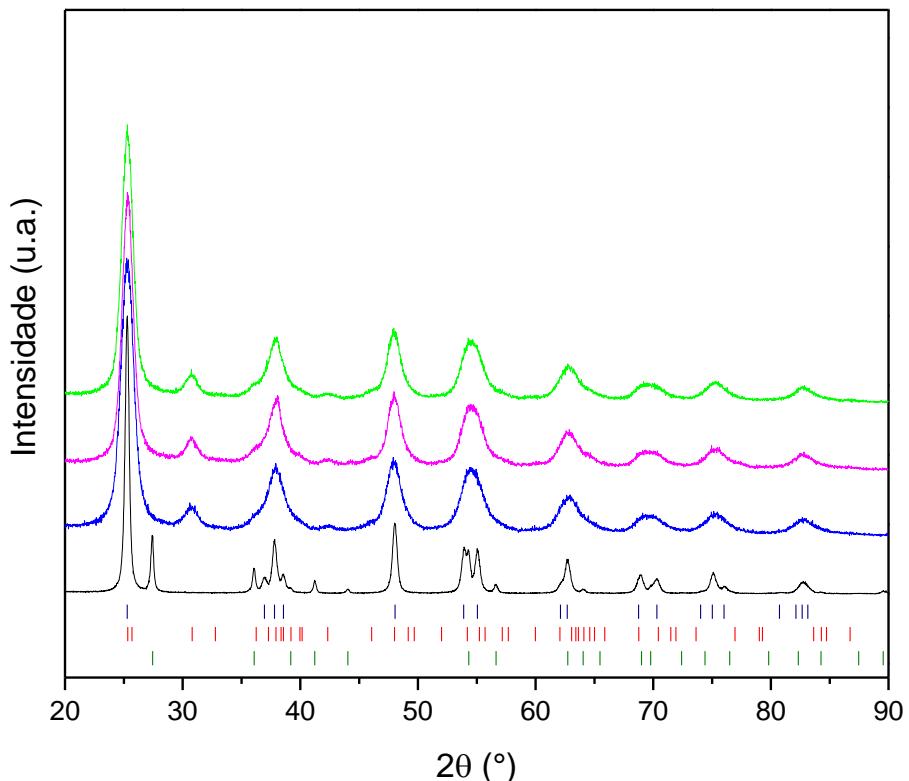
Fonte: Autor.

Figura 15 - Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-2}$, (—) $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$, (—) TiO_2 e (—) $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Difrações de Bragg referentes às fases (|) Anatase, (|) Broquita e (|) Rutilo.



Fonte: Autor.

Figura 16 – Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO₂-HIDRO, (—) Ag5N18,5TiO₂-HIDRO, (—) TiO₂-HIDRO e (—) TiO₂-P25. Difrações de Bragg referentes às fases (|) Anatase, (|) Broquita e (|) Rutilo.



Fonte: Autor.

Os óxidos dopados somente com nitrogênio (Anexo 3 (a)) apresentam picos estreitos e bem definidos, exceto para o catalisador N18,5TiO₂-HIDRO que tem picos mais alargados devido ao tratamento hidrotermal. A menor interferência do nitrogênio na rede pode ser devido ao seu raio que é semelhante ao do oxigênio, e ao fato de que a uréia, usada neste trabalho como precursor de nitrogênio é também utilizada como *template* em sínteses (Binitha et al., 2010; Blanco e Pizzio, 2010).

Nos óxidos dopados somente com prata (Anexo 3 (b)) não foi possível visualizar fases referentes ao dopante metálico, como Ag₂O (Ângulos de Bragg: 17,98 (001), 33,66 (100), 36,33 (002), 38,49 (101), 50,36 (102), 55,76 (003), 60,36 (110), 63,35 (111), 66,92 (103), 70,76 (200), 72,59 (112), 73,6943 (201), 77,38 (004), 82,24 (022), 86,58° (113) Ficha JCPDS 41-1104) e Ag⁰ (Ângulos de Bragg: 38,08 (111), 44,20 (200), 64,52 (220), 77,56 (311), 81,48° (222) Ficha JCPDS 4-0783), o que sugere que este esteja em baixas concentrações (Ashkarran et al., 2014), não

sendo possível assim a detecção por DRX. No entanto, sua presença foi confirmada por XPS e EDS. Os difratogramas (Anexo 3 (b)) mostram que a dopagem com íons prata durante a síntese deixa a estrutura dos óxidos mais desorganizada provocando o alargamento e uma diminuição na definição dos picos. Enquanto, no catalisador Ag₅TiO₂-2, em que a prata é impregnada após a síntese, os picos são estreitos e bem definidos.

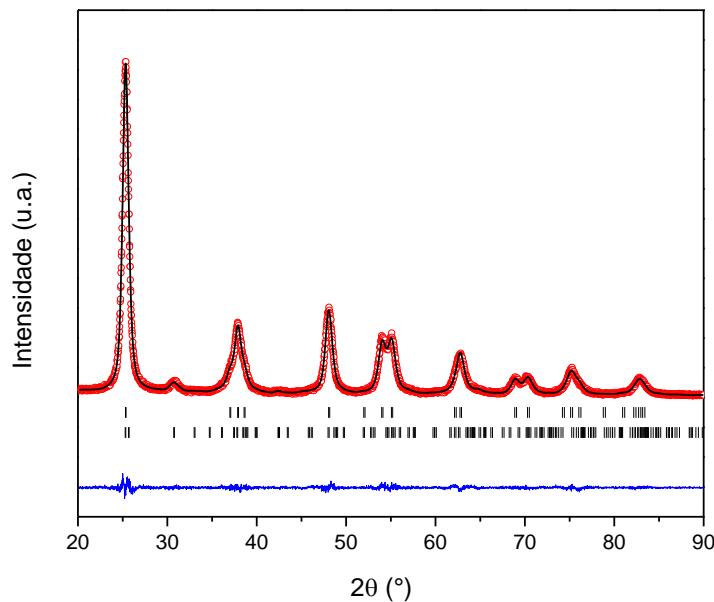
Os photocatalisadores codopados (Figuras 14, 15 e 16) apresentam perfil de difratograma similar ao apresentado pelos dopados, sendo que os óxidos com concentração mais elevada de prata (5%) e submetidos a tratamento térmico hidrotermal, exibem um alargamento e maior indefinição dos picos. Por outro lado, os semicondutores obtidos por impregnação da prata e adição de nitrogênio por calcinação apresentam alta cristalinidade a longo alcance.

Para uma análise quantitativa e detalhada das amostras, realizou-se o refinamento pelo método Rietveld a partir dos padrões de difração obtidos.

6.2.1. Refinamento Rietveld

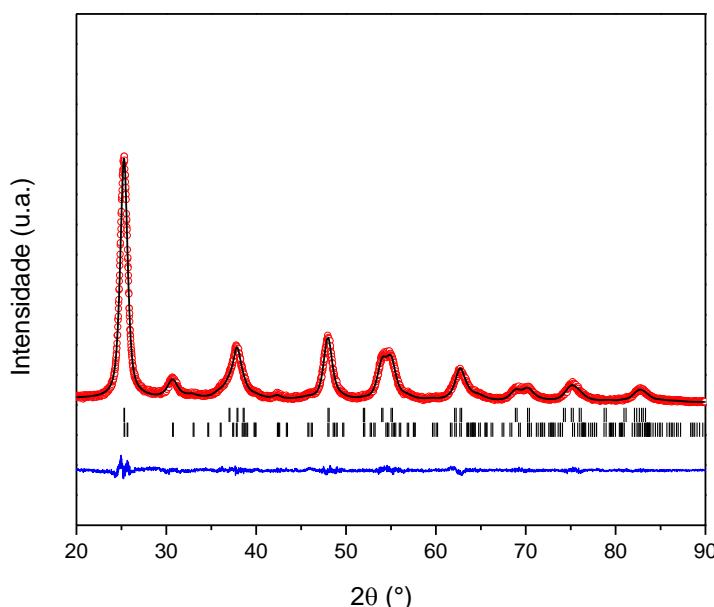
As Figuras 17 a 23 exibem os resultados obtidos com o refinamento dos difratogramas de raios-X dos catalisadores codopados utilizando o método Rietveld. Os gráficos para os óxidos puros e dopados com nitrogênio ou prata encontram-se no Anexo 4. As figuras mostram o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimentalmente, a curva residual (diferença entre o perfil observado e o calculado), e as difrações de Bragg.

Figura 17 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador $\text{Ag}_{0,5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



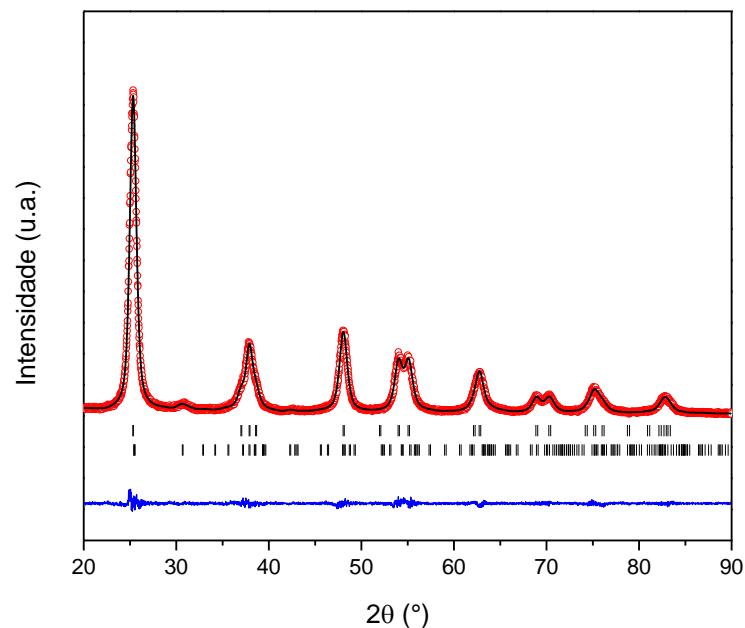
Fonte: Autor.

Figura 18 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



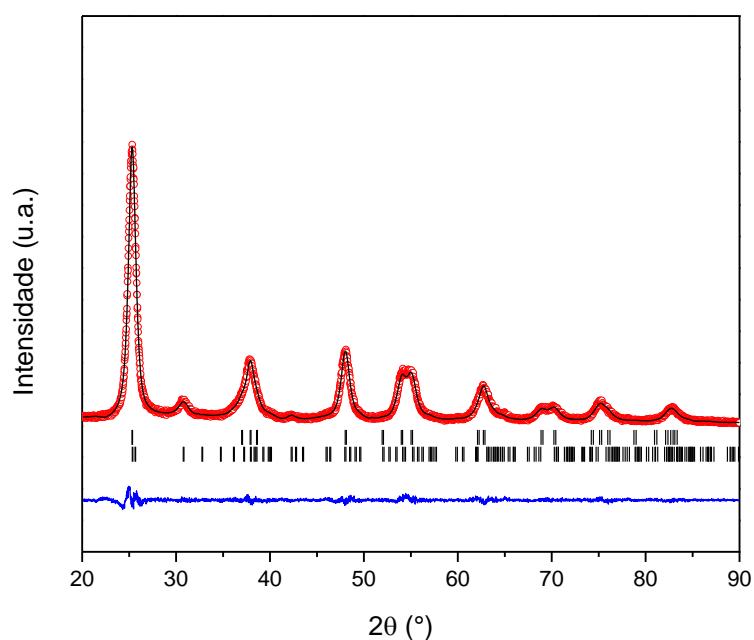
Fonte: Autor.

Figura 19 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag0,5N37TiO₂. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



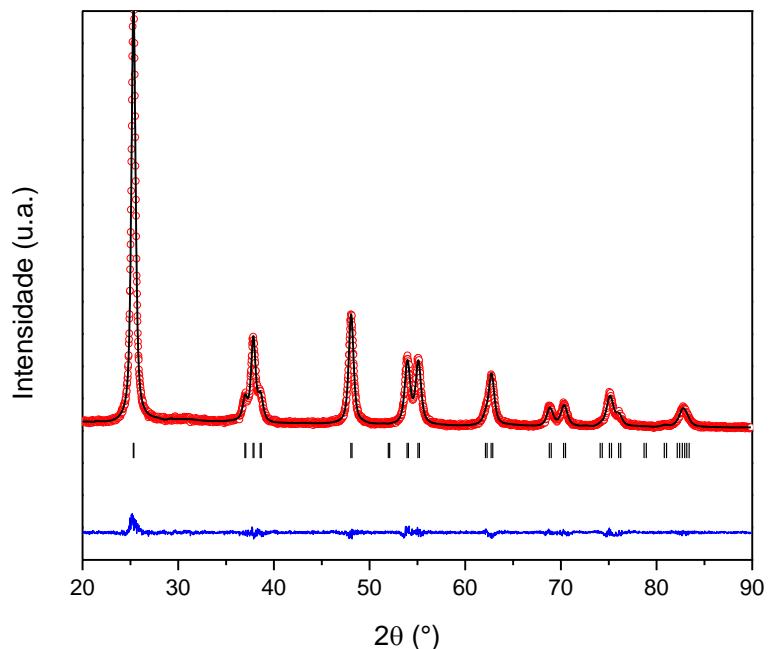
Fonte: Autor.

Figura 20 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N37TiO₂. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



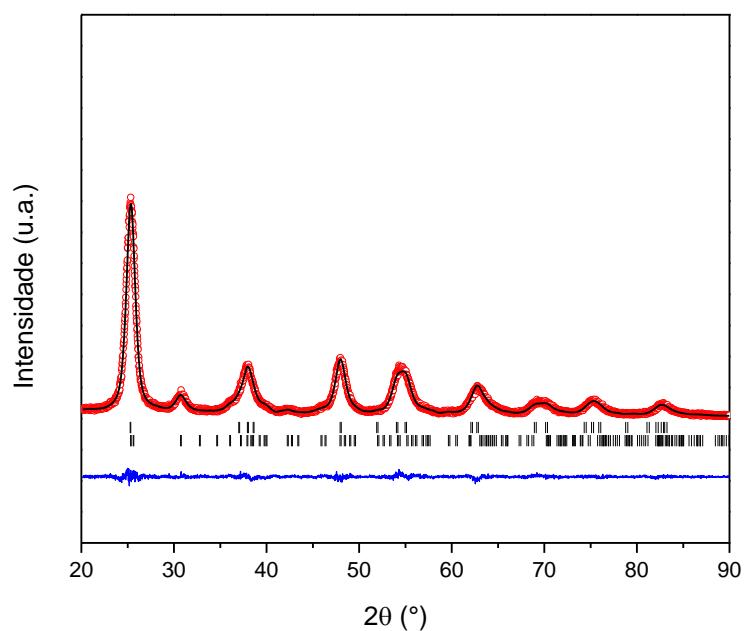
Fonte: Autor.

Figura 21 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N18,5TiO₂-2. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para a fase anatase.



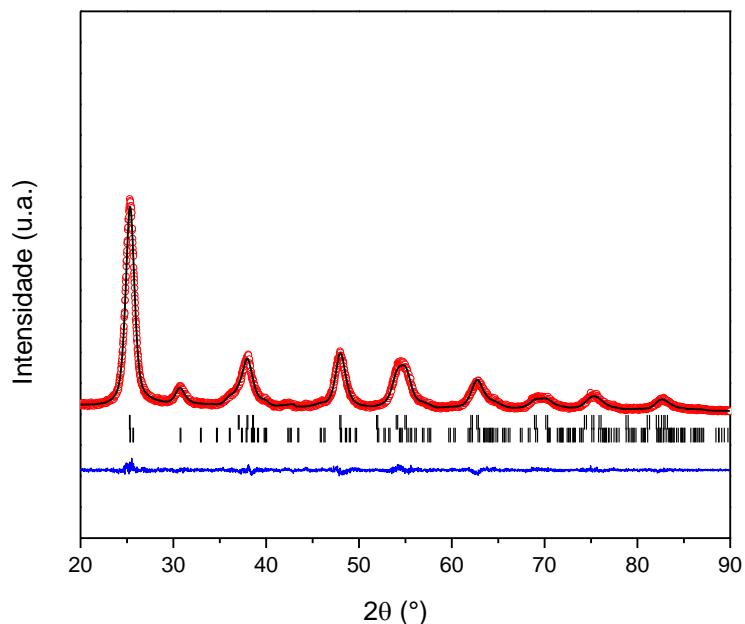
Fonte: Autor.

Figura 22 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag0,5N18,5TiO₂-HIDRO. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



Fonte: Autor.

Figura 23 - Gráfico obtido após refinamento Rietveld para o catalisador Ag5N18,5TiO₂-HIDRO. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Difrações de Bragg para as fases anatase e broquita.



Fonte: Autor.

Os coeficientes de qualidade do refinamento são exibidos no Anexo 4.1. Os valores obtidos sugerem uma correlação muito boa entre os difratogramas observados e os calculados.

A Tabela 5 apresenta os valores de parâmetros de rede, volume de célula unitária, proporção das fases e tamanho de cristalito, obtidos através do refinamento para os photocatalisadores sintetizados.

Esperava-se observar uma diferença entre os parâmetros de rede dos óxidos dopados e codopados em relação ao puro. No entanto, os parâmetros de célula não sofreram variações significativas em relação à anatase e broquita puras.

Tomando por base os raios iônicos do Ti⁴⁺ e Ag⁺ que são 0,61 e 1,15 Å, respectivamente, pode-se afirmar que a substituição de titânio por prata na estrutura do TiO₂ é pouco provável, o que explica a pequena variação nos parâmetros de rede. Além disso, durante a calcinação, os átomos de prata apresentam tendência de agregação em *clusters* metálicos nos interstícios do semicondutor (Tobaldi et al., 2013a). Já os raios iônicos do N³⁻ e O²⁻ possuem valores próximos (1,46 e 1,20 Å, respectivamente), o que possibilita a dopagem substitucional do nitrogênio sem

grandes interferências na rede (Dawson et al., 2014). No entanto, para que a substituição possa ocorrer, vários fatores tais como a natureza e concentração do precursor, metodologia de síntese e tratamento térmico, precisam ser controlados.

Uma pequena variação no volume de célula foi observada para os photocatalisadores dopados e codopados em relação ao puro, possivelmente devido às baixas quantidades dos dopantes adicionados e à ocupação de interstícios por esses íons.

A partir da literatura (Luis et al., 2011) é previsível a coexistência das fases anatase e broquita para TiO_2 tratado a baixas temperaturas. Para altas temperaturas o rutilo é a única forma estável, enquanto que anatase e broquita são metaestáveis e transformam-se em rutilo quando aquecidas a temperaturas mais altas (aproximadamente 600°C para a anatase e 480°C, para a broquita), dependendo das condições de síntese. A energia de ativação da anatase para broquita é pequena (11,9 KJ mol⁻¹). Sendo assim, esta mudança de fase pode também ocorrer a temperaturas mais baixas (Zhang e Banfield, 2000).

A cinética de transformação de anatase para rutilo pode ser alterada pela presença de impurezas/dopantes. Íons intersticiais geralmente retardam a transformação, enquanto que os íons substitucionais podem tanto retardar como acelerar (Luis et al., 2011).

Os óxidos sintetizados, exceto $\text{Ag}_5\text{TiO}_2\text{-2}$ e $\text{Ag}_5\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2\text{-2}$, são compostos pelas fases cristalinas anatase e broquita. É possível observar que a inserção de dopantes na estrutura aumenta a porcentagem da fase broquita (fase secundária), assim como também o tratamento térmico no hidrotermal.

Tobaldi e colaboradores (Tobaldi et al., 2013a) relataram que os íons prata atrasam a transição da fase anatase para rutilo, favorecendo assim, a transformação da anatase para broquita.

Kandiel e colaboradores (Kandiel et al., 2010b) sintetizaram nanoestruturas de TiO_2 compostas por anatase e broquita em diferentes proporções, apenas variando a concentração de uréia, usada neste caso como molde estrutural durante a síntese.

Os resultados obtidos após o refinamento estão de acordo com a literatura, uma vez que há variação da fase secundária em função da concentração dos dopantes. Deve-se ressaltar que os resultados sugerem que a prata favorece mais a

formação da fase broquita. O catalisador Ag5N18,5TiO₂ apresentou a maior proporção da fase secundária, 33%.

O tamanho médio de cristalito (TC) também foi obtido através do refinamento. Vale ressaltar que o tamanho de cristalito somente é igual ao tamanho de partícula para materiais monocristalinos. Nota-se uma diminuição nos valores de TC com a adição dos dopantes. No caso da dopagem com metais, isso se deve à ocorrência de defeitos de associação, o que acarreta no tensionamento da rede cristalina, limitando o crescimento do cristal. (Zaleska, 2008). Para o catalisador Ag5TiO₂ foi encontrado um tamanho médio de cristalito de 6,27 nm, enquanto que para o Ag5TiO₂-2 o valor de TC foi de 14,1 nm, o que confirma que a prata adicionada durante a síntese aumentou a desordem estrutural do material e limitou o crescimento do cristal. Por outro lado, a prata depositada na superfície do catalisador, não altera a sua estrutura. Tem sido reportado na literatura (Ramacharyulu et al., 2015b) que a dopagem com não metal tende a controlar a nucleação e o crescimento das partículas de TiO₂, favorecendo a diminuição do tamanho dos cristalito.

Tabela 5 – Parâmetros de rede, volume de célula, tamanho de cristalito e proporção de fases, calculados pelo método Rietveld.

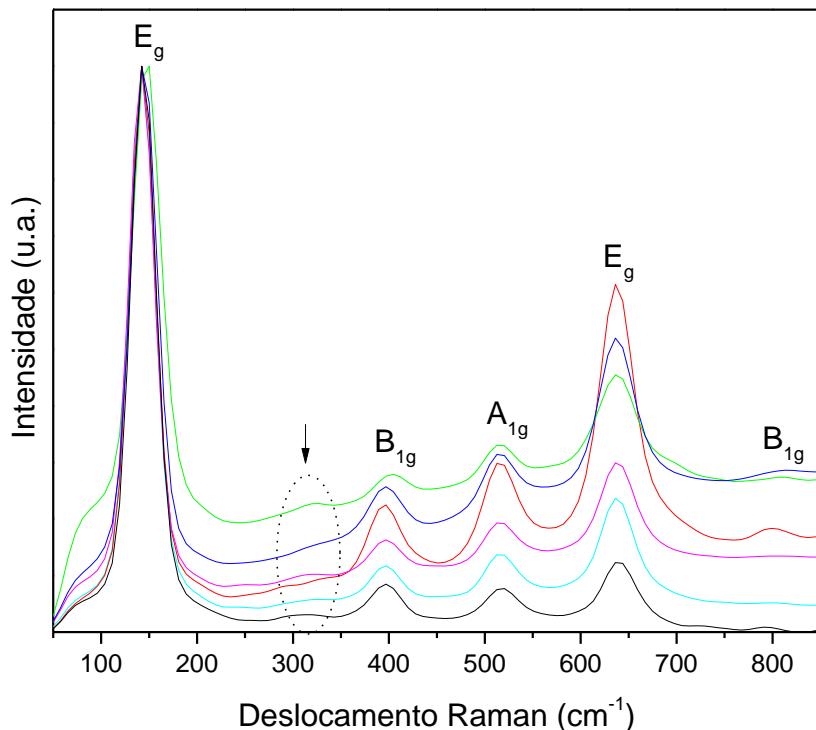
Catalisador	Parâmetros de rede (Å)					Volume célula (Å ³)		Fase (%)		Cristalinidade (%)		Tamanho médio de cristalito (nm) Anatase	
	Anatase		Broquita			Anatase	Broquita	Anatase	Broquita	Amorfo	Cristalino		
	a=b	c	a	b	c								
TiO ₂	3,783	9,498	9,250	5,421	5,184	135,985	259,979	91	9	33,0	67,0	9,71	
TiO ₂ -HIDRO	3,788	9,461	9,262	5,430	5,175	135,783	260,286	71	29	50,9	49,1	4,57	
Ag0,5TiO ₂	3,786	9,494	9,140	5,461	5,174	136,074	258,272	91	9	36,3	63,7	7,18	
Ag5TiO ₂	3,787	9,494	8,991	5,521	5,224	136,127	259,310	82	18	41,6	58,4	6,27	
Ag5TiO ₂ -2	3,784	9,507	—	—	—	136,380	—	100	0	40,8	59,2	14,1	
N18,5TiO ₂ -APÓS	3,785	9,500	9,093	5,505	5,203	136,075	260,435	84	16	32,2	67,8	10,0	
N18,5TiO ₂	3,785	9,498	9,226	5,494	5,198	136,081	263,487	77	23	36,3	63,7	9,30	
N37TiO ₂	3,786	9,493	9,161	5,463	5,179	136,054	259,148	73	27	37,6	62,4	7,48	
N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,789	9,484	9,231	5,448	5,201	136,159	261,595	71	29	42,6	57,4	5,53	
N18,5TiO ₂ -2	3,783	9,501	9,120	5,456	5,200	135,964	258,742	90	10	26,9	73,1	12,7	
Ag0,5N18,5TiO ₂	3,785	9,495	9,253	5,424	5,167	136,015	259,298	82	18	35,5	64,5	7,85	
Ag5N18,5TiO ₂	3,789	9,493	9,253	5,424	5,173	136,295	259,547	67	33	44,7	55,3	6,25	
Ag0,5N37TiO ₂	3,786	9,497	9,159	5,446	5,245	136,152	261,616	82	18	34,7	65,3	7,74	
Ag5N37TiO ₂	3,787	9,493	9,175	5,465	5,163	136,171	258,872	79	21	43,1	56,9	6,14	
Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,792	9,479	9,182	5,463	5,177	136,283	259,697	73	27	41,7	58,3	5,19	
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,790	9,490	9,178	5,480	5,186	136,374	259,166	70	30	46,7	53,3	5,61	
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2	3,783	9,500	9,253	5,446	5,173	136,237	259,980	92	8	33,7	66,3	10,9	
Ag5N18,5TiO ₂ -2	3,785	9,507	—	—	—	136,213	—	100	0	41,8	58,2	12,1	

6.3. Espectroscopia Raman

A fase anatase do TiO_2 apresenta seis modos ativos no Raman ($\text{A}_{1g} + 2\text{B}_{1g} + 3\text{E}_g$) em 147, 198, 398, 515, 640 e 796 cm^{-1} (Zielinska et al., 2010). Já a broquita, devido à sua geometria ortorrômbica, possui 36 modos ativos no Raman, $9\text{A}_{1g} + 9\text{B}_{1g} + 9\text{B}_{2g} + 9\text{B}_{3g}$ (Iliev et al., 2013).

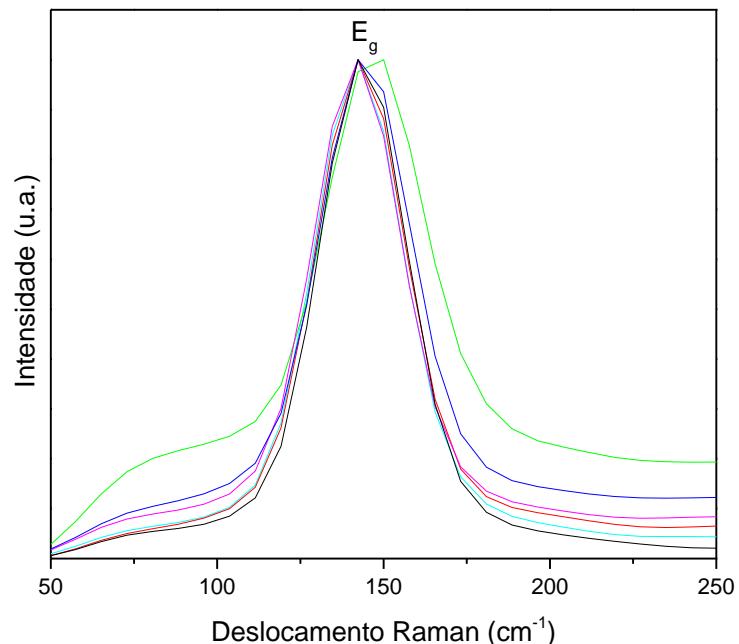
Os espectros Raman, na faixa de 50 a 850 cm^{-1} , são apresentados na Figura 24. Para todos os óxidos analisados foram observados cinco picos característicos da fase anatase, em aproximadamente 142 (E_g), 396 (B_{1g}), 516 (A_{1g}), 640 (E_g) e 800 cm^{-1} , e um pico discreto em 310 cm^{-1} (B_{1g}) que pode ser atribuído à fase secundária, broquita, (Iliev et al., 2013), confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X.

Figura 24 - Espectros Raman para os catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 , (—) $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-2}$, (—) $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-HIDRO}$, (—) Ag0,5N37TiO_2 , (—) $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$ e (—) TiO_2 .



Fonte: Autor.

Figura 25 - Espectros Raman ampliados na região de 50 a 250 cm^{-1} para os catalisadores: (—) Ag0,5N18,5TiO_2 , (—) $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-2}$, (—) $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-HIDRO}$, (—) Ag0,5N37TiO_2 , (—) $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$ e (—) TiO_2 .



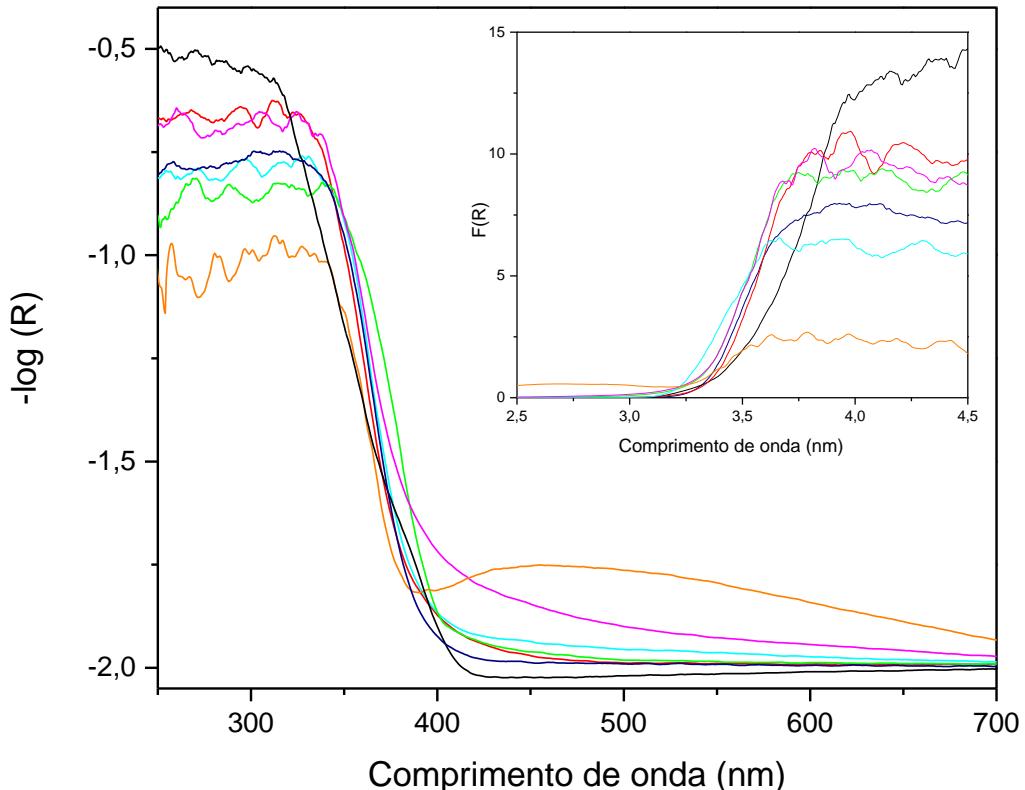
Fonte: Autor.

Na Figura 25, é possível observar um alargamento do pico em 142 cm^{-1} para o catalisador $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$, já para o catalisador $\text{Ag0,5N18,5TiO}_2\text{-HIDRO}$ além do alargamento, também observa-se um deslocamento para menores frequências. Este comportamento é característico da diminuição do tamanho de cristalito e/ou pela presença de defeitos estruturais (Liu, G. L. et al., 2012; Zhu et al., 2012).

6.4. Medidas de absorção eletrônica por reflectância difusa

Os espectros de $-\log (R)$ em função da energia (eV) são apresentados na Figura 26, para os óxidos codopados, e Anexo 5, para os óxidos dopados. As medidas de reflectância foram convertidas para $-\log (R)$, que é equivalente à absorbância.

Figura 26 - Espectros de reflectância difusa para: (—) $\text{Ag}_{0,5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{0,5}\text{N}_{37}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{5}\text{N}_{37}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_{2-2}$, (—) TiO_2 e (—) $\text{TiO}_2\text{-P}25$. Inserito: $F(R)$ vs Energia (eV).



Fonte: Autor.

Todas as amostras apresentaram algum deslocamento da banda de absorção para menores energias, com extensão para o visível. Isto pode ser atribuído à introdução de níveis intermediários entre a banda de valência e de condução, em razão da dopagem e codopagem. Porém não tiveram alterações significativas nos valores de energia de *band gap* (Tabela 6), o que pode ser atribuído à localização e à concentração dos dopantes na rede cristalina.

Tabela 6 - Energia de *band gap* (E_g) estimada para os catalisadores estudados.

Catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)
TiO ₂ P25	3,44
TiO ₂	3,33
TiO ₂ -HIDRO	3,11
Ag0,5TiO ₂	3,35
Ag5TiO ₂	3,34
Ag5TiO ₂ -2	3,21
N18,5TiO ₂ -APÓS	3,36
N18,5TiO ₂	3,33
N37TiO ₂	3,21
N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,31
N18,5TiO ₂ -2	3,33
Ag0,5N18,5TiO ₂	3,31
Ag5N18,5TiO ₂	3,34
Ag0,5N37TiO ₂	3,21
Ag5N37TiO ₂	3,32
Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,31
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO	3,28
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2	3,21
Ag5N18,5TiO ₂ -2	3,32

Fonte: Autor.

Os catalisadores dopados com nitrogênio (Anexo 6 (a)) apresentaram um aumento da absorção em aproximadamente 425 nm, com destaque para o óxido N37TiO₂. Esse aumento pode estar relacionado à dopagem intersticial, responsável pela inserção de níveis N 2p acima da banda de valência (Dawson et al., 2014).

O aumento da concentração de prata nos catalisadores acarreta em um deslocamento da banda de absorção para menores energias devido à presença de níveis 3d da prata abaixo da banda de condução. Os elétrons deste subnível são transferidos para a banda de condução do TiO₂ com uma energia menor do que a energia de *band gap* (Devi e Kavitha, 2013).

Os óxidos Ag5N18,5TiO_2 , Ag5N37TiO_2 E $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$ apresentaram o maior aumento na absorção de luz visível, chegando a absorver em 700 nm. O aumento foi provocado pelo maior número de níveis intermediários na banda proibida do TiO_2 .

Após a deposição de Ag na superfície do catalisador dopado com nitrogênio, observou-se o aparecimento de uma banda centrada em aproximadamente 460 nm, atribuída aos aglomerados (clusters) de prata localizados na superfície do semicondutor (Ramacharyulu et al., 2015a). Estes aglomerados tendem a retardar a recombinação elétron/lacuna, já que o elétron seria transferido da banda de condução para o aglomerado de prata, uma vez que é termodinamicamente favorável, pois o nível de Fermi do TiO_2 é mais alto do que o da prata, criando assim uma barreira de Schottky na interface metal-semicondutor (Khan et al., 2014).

6.5. Área superficial específica e porosidade

As reações fotocatalíticas são reações interfaciais. Sendo assim, uma elevada área superficial tende a produzir um maior número de sítios ativos acessíveis, resultando em maior reatividade. Por isso, é necessário que as propriedades superficiais e de poros sejam bem conhecidas. Isso é possível através da sorção de nitrogênio a 77 K, e da interpretação quantitativa das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e das histereses de adsorção ou diferença entre estas duas isotermas experimentais.

As áreas superficiais e os demais parâmetros morfológicos dos fotocatalisadores determinados pelo método BET e BJH, são apresentados na Tabela 7. Foram obtidas áreas específicas bem diferentes para os óxidos sintetizados, que variaram entre $53,3$ e $189\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Tabela 7 - Parâmetros morfológicos dos fotocatalisadores sintetizados.

Catalisador	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Porosidade (%)
TiO ₂ -P25	53,0	12	0,144	14
TiO ₂	56,5	6,5	0,122	12
TiO ₂ -HIDRO	189	5,0	0,316	29
Ag5TiO ₂	91,5	6,0	0,177	17
Ag5TiO ₂ -2	53,3	7,6	0,140	13,5
N18,5TiO ₂ -APÓS	70,0	6,0	0,135	13
N18,5TiO ₂	80,0	7,0	0,177	17
N18,5TiO ₂ -2	61,3	8,0	0,164	16
Ag0,5N18,5TiO ₂	85,0	7,0	0,187	18
Ag5N18,5TiO ₂	102	8,0	0,242	24
Ag0,5N37TiO ₂	93,7	6,9	0,212	20
Ag5N37TiO ₂	112	7,4	0,273	25,5
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO	186	7,8	0,455	41
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2	76,2	7,0	0,174	17
Ag5N18,5TiO ₂ -2	53,8	8,0	0,146	14

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 7 para os fotocatalisadores dopados com nitrogênio demonstram que os diferentes métodos de síntese e o aumento da concentração do dopante acarretam em uma elevação da área superficial, sendo que o catalisador N18,5TiO₂ apresentou a maior área, 80 m² g⁻¹. O catalisador N18,5TiO₂-APÓS tem área superficial menor do que o N18,5TiO₂, sugerindo que a

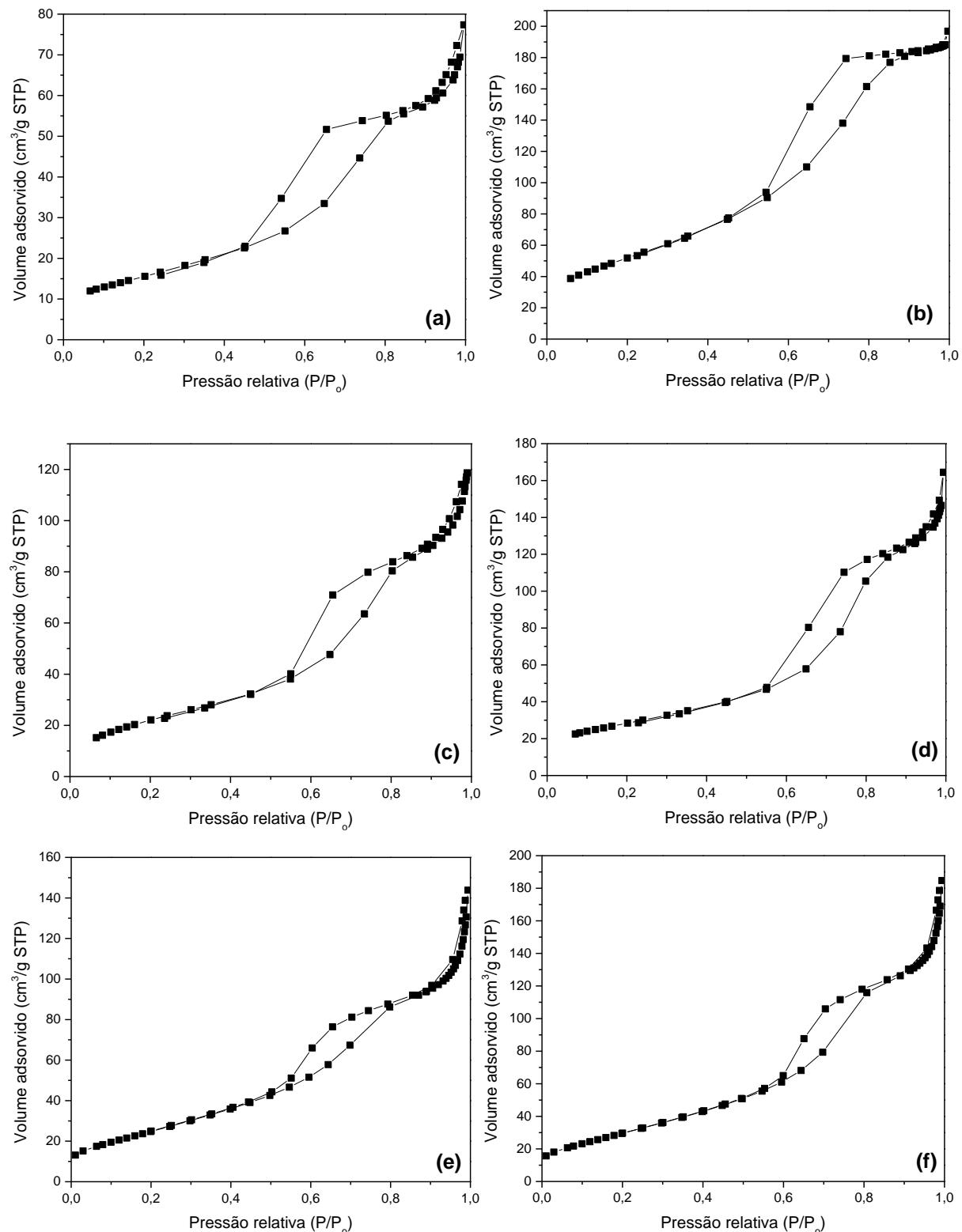
adição da uréia durante a etapa de hidrólise influencia de forma mais positiva nos parâmetros texturais dos óxidos.

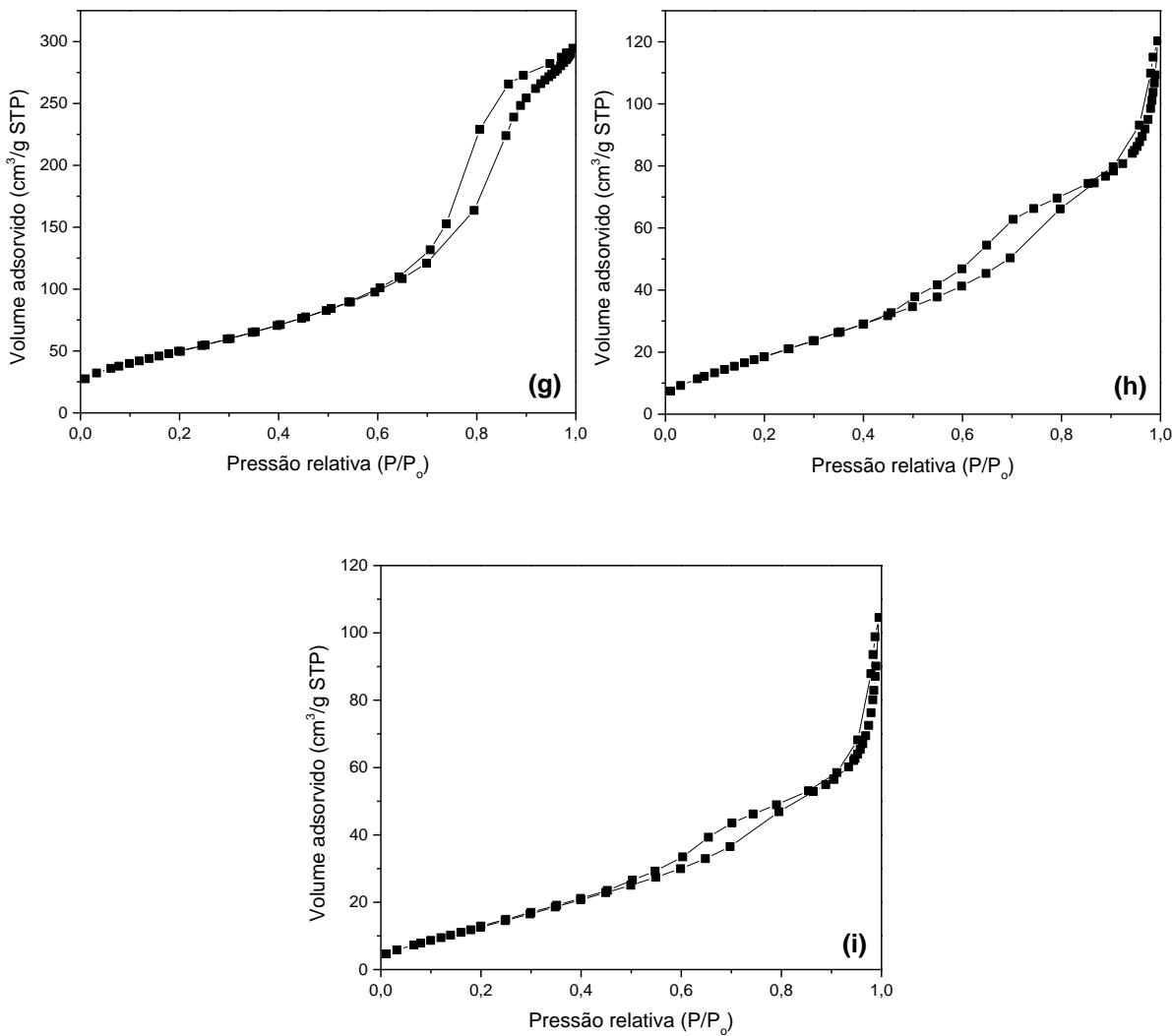
Já para os photocatalisadores dopados com prata, o aumento da área específica aparentemente depende da posição do dopante na rede cristalina, já que nos catalisadores em que a prata está inserida nos interstícios do TiO_2 , houve um aumento na área superficial. Já nos catalisadores em que a prata está carregada na superfície, observa-se uma diminuição da área superficial, o que pode ser devido à ocupação de sítios mesoporosos do óxido pela prata.

A área superficial dos catalisadores codopados tem o mesmo comportamento dos dopados em relação aos dopantes. O óxido $\text{Ag}_{0,5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$ -HIDRO apresentou a maior área superficial, $189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, provavelmente porque o tratamento hidrotérmico proporciona menor agregação das partículas, fazendo com que o volume dos poros seja maior. Em contrapartida, a menor área específica dentre os catalisadores codopados foi a apresentada pelo $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$ -2, $53,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, devido à prata estar na superfície e ao duplo tratamento térmico na mufla. A calcinação, ao mesmo tempo em que favorece a atividade photocatalítica, aumentando a concentração da fase cristalina anatase, é prejudicial para algumas características físicas, como área superficial e porosidade, pois leva ao colapso da estrutura dos poros (Gao et al., 2013)

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio são apresentadas no Anexo 6, para os catalisadores dopados, e na Figura 27, para os catalisadores puros e codopados.

Figura 27 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -HIDRO, (c) Ag0,5N18,5TiO_2 , (d) Ag5N18,5TiO_2 , (e) Ag0,5N37TiO_2 , (f) Ag5N37TiO_2 , (g) Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO, (h) Ag0,5N18,5TiO_2 -2 e (i) Ag5N18,5TiO_2 -2.





Fonte: Autor.

O óxidos dopados e codopados apresentam isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, que, segundo classificação da IUPAC (Haynes, 1983), são referentes a mesoporos, com diâmetro entre 2 e 50 nm. Tais isotermas apresentaram histereses do tipo H1, típico de material mesoporoso com poros cilíndricos constituídos por aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas de forma regular, e também do tipo 2 (H2), típico de material mesoporoso com distribuição e formato de poros irregulares. A mesoporosidade pode ser confirmada pelos valores de diâmetro médio de poros (segundo o método BJH, Tabela 7) dos catalisadores, entre 5 e 8 nm. É possível observar uma inclinação menor para as histereses dos óxidos obtidos pela síntese 2, o que sugere maior homogeneidade dos poros.

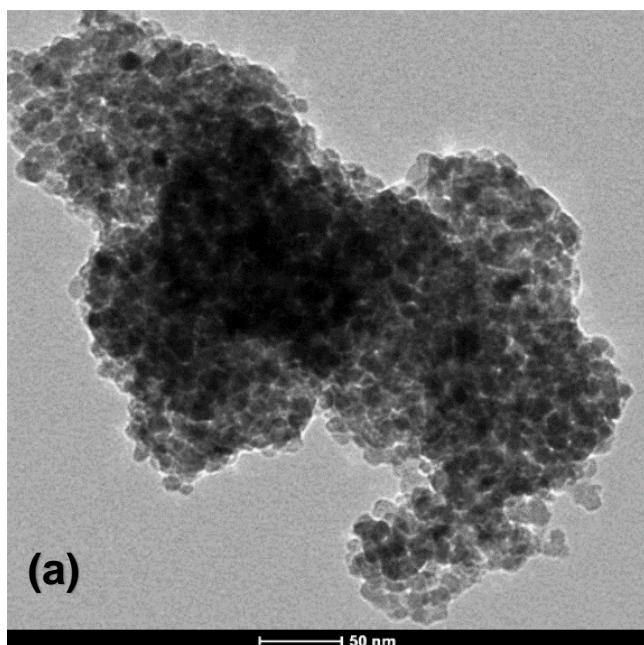
6.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Na Figura 28 (a – g) observa-se a presença de partículas com aspecto denso, que possuem uma forte tendência para um estado de agregação, apresentando um formato esférico irregular.

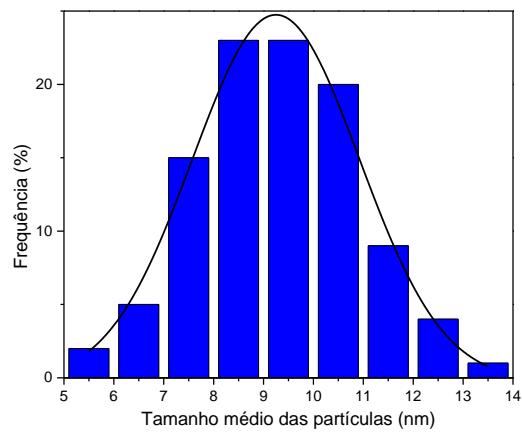
Ao lado das imagens de microscopia são apresentados os respectivos histogramas que ilustram a distribuição média de tamanho das partículas. Os histogramas foram construídos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas.

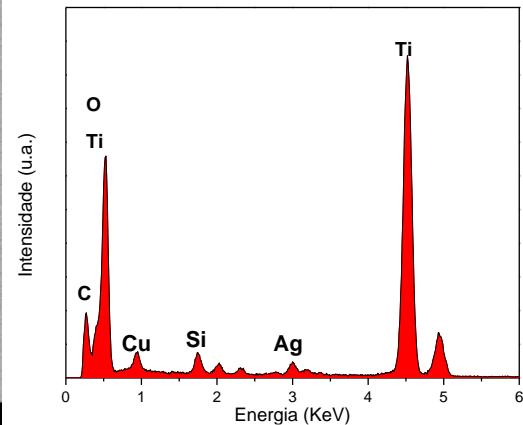
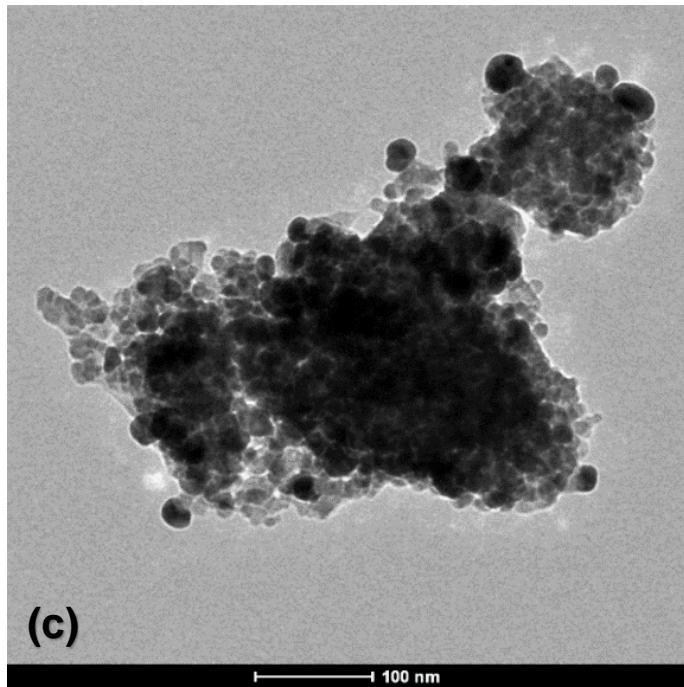
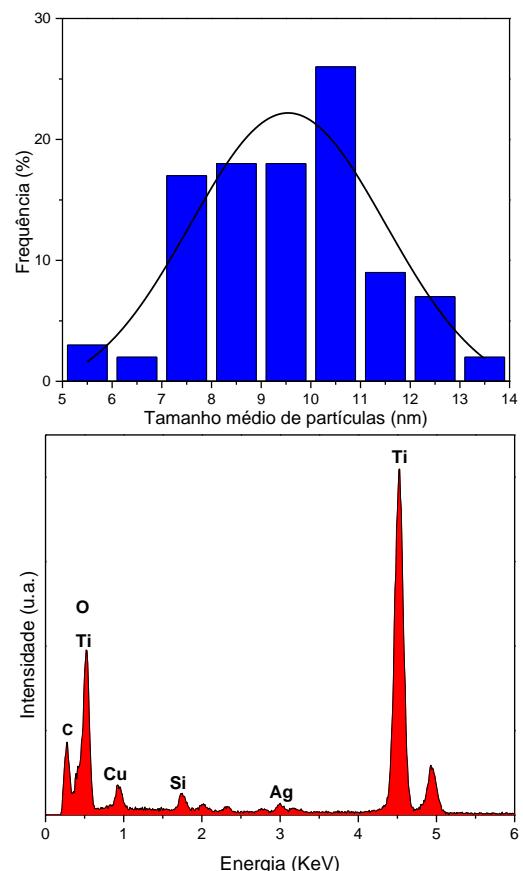
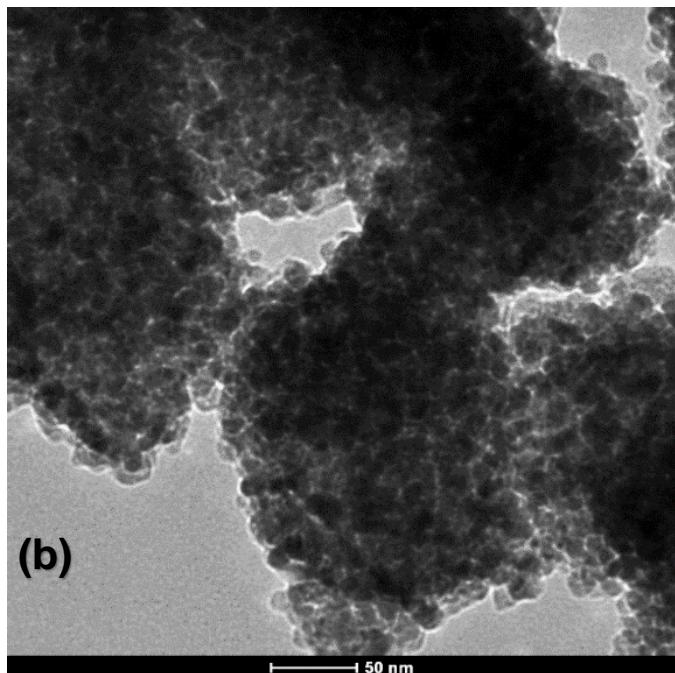
Os histogramas mostram que o tamanho das partículas não varia muito com a dopagem. Os catalisadores TiO_2 , Ag5N18,5TiO_2 e Ag0,5N37TiO_2 apresentaram uma distribuição na faixa de 5 a 14 nm e tamanho médio de partícula de 9,5 nm. O catalisador Ag5N37TiO_2 apresentou distribuição entre 6 e 18 nm e tamanho de partícula de 11 nm. Já o óxido Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO apresentou distribuição entre 4 e 12 nm e tamanho de partícula de 8 nm.

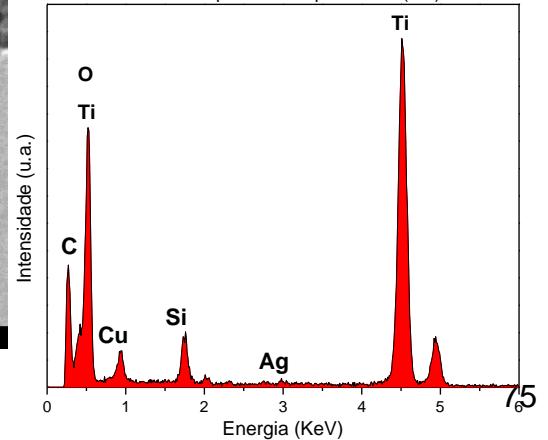
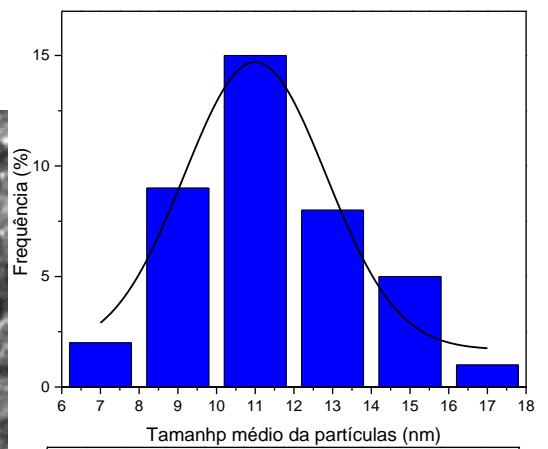
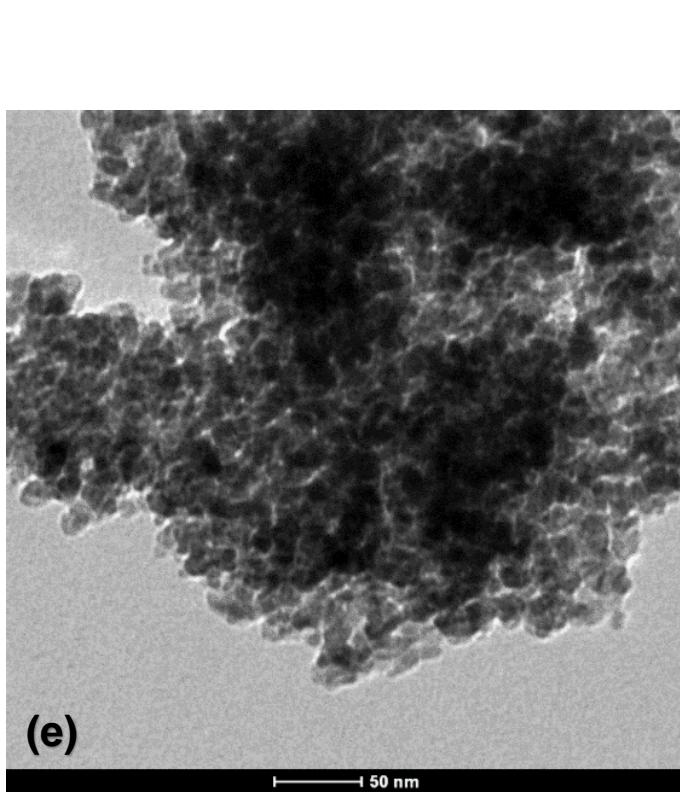
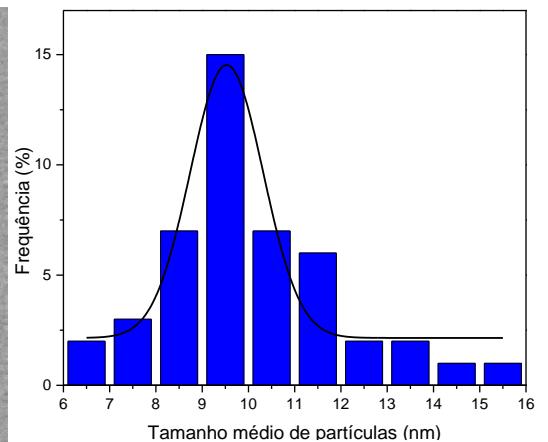
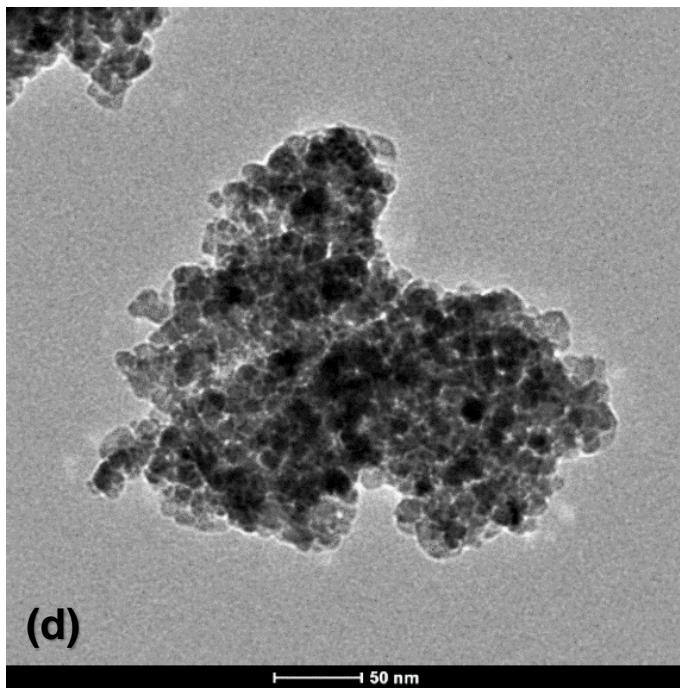
Figura 28 - Fotomicrografias obtidas por MET, histogramas de distribuição do tamanho das partículas e espectros de EDS para: (a) TiO_2 , (b) Ag5N18,5TiO_2 , (c) Ag5N18,5TiO_2 -2, (d) Ag0,5N37TiO_2 , (e) Ag5N37TiO_2 e (f) Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO.

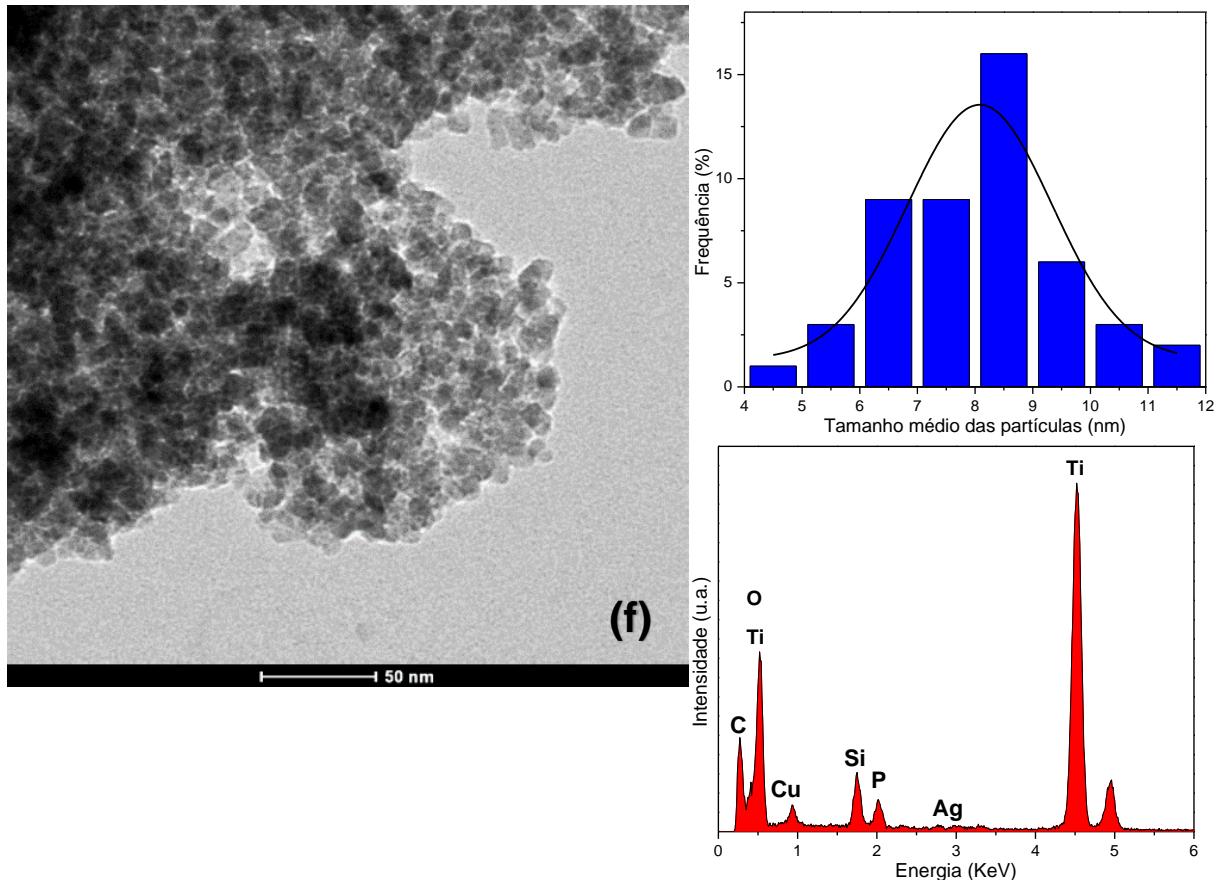


(a)









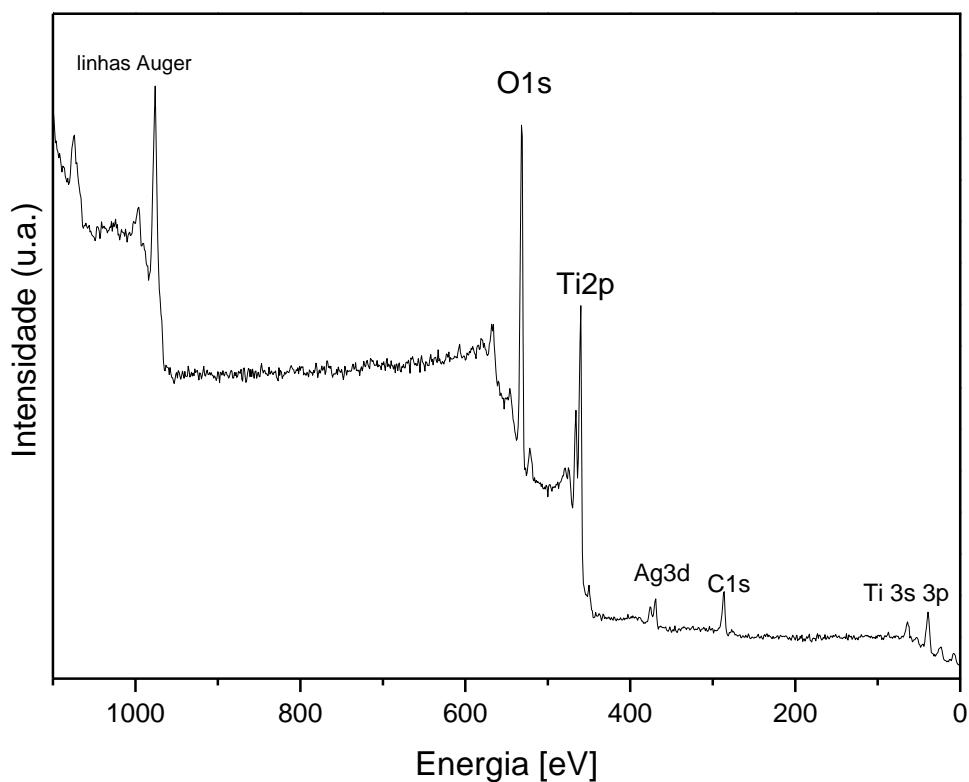
Fonte: Autor.

Os espectros de EDS confirmam a presença de prata, em torno de 3 keV, nos catalisadores sintetizados. Na Figura 28 (c) é possível observar os aglomerados de prata metálica. Uma vez que a densidade eletrônica da prata é maior do que a do TiO_2 , os aglomerados são as manchas irregulares significativamente mais escuras do que a matriz do óxido (Su et al., 2009). A banda centrada em 460 nm, observada no espectro de reflectância difusa (Figura 26), confirma a presença desses aglomerados metálicos.

6.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A fim de elucidar o ambiente eletrônico e os estados dos átomos dos óxidos codopados, foi realizada análise de XPS para o catalisador $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$ (Figura 29).

Figura 29 - Espectro de XPS para o catalisador $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$.



Fonte: Autor.

Pode-se observar um pico de carbono em 285 eV (Figura 30) referente ao carbono residual dos precursores orgânicos.

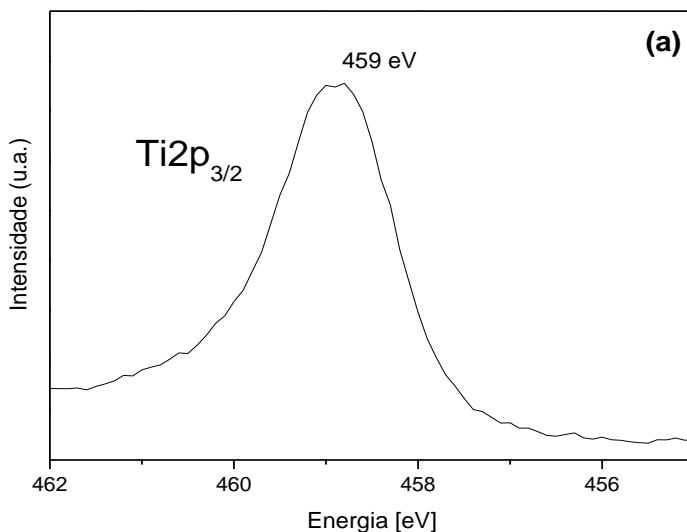
Na Figura 30 são apresentados os espectros de XPS de alta resolução. O pico de Ti 2p 3/2 em 459 eV, típico da anatase pura (Patrocinio et al., 2008), indica que a dopagem não causou alterações significativas na estrutura nanocristalina do TiO_2 conforme foi observado nos resultados obtidos pelo Refinamento Rietveld, o que reforça a possibilidade de dopagem intersticial ou superficial tanto para o nitrogênio quanto para a prata.

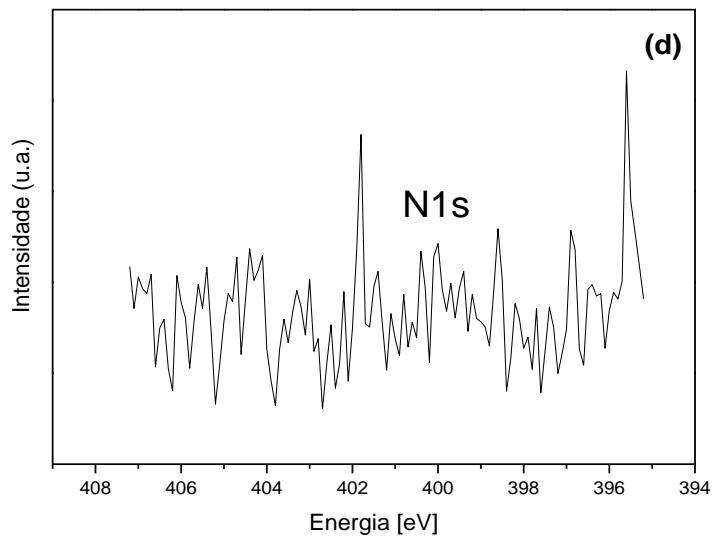
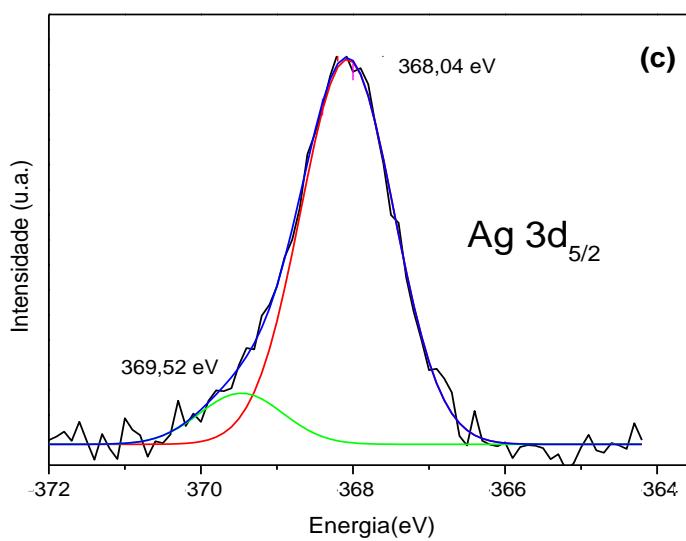
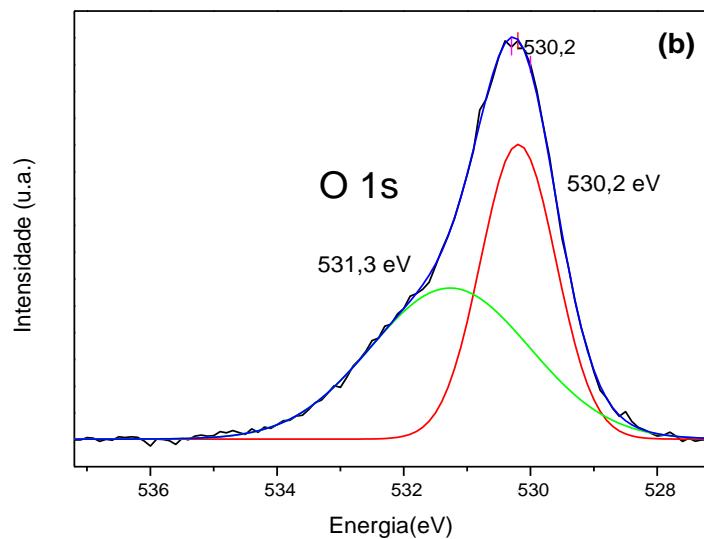
Após a deconvolução do pico O 1s (Figura 30 (b)), obteve-se dois picos em 530,2 e 531,3 eV. O pico em 530,2 eV também é característico da anatase pura (Chen e Burda, 2004), já o segundo pico (531,3 eV) sugere a presença de grupos hidroxila na superfície do catalisador (Patrocínio et al., 2008), confirmando o que foi observado nos espectros de infravermelho (Figura 13). Sugerindo que a dopagem pode melhorar a superfície do material, gerando mais grupos hidroxila superficiais. Nas reações photocatalíticas, quanto mais grupos hidroxilas na superfície, maior a tendência de produção de radicais hidroxila, e consequentemente maior a atividade photocatalítica (Lei et al., 2014).

A deconvolução do pico Ag 3d 5/2 (Figura 30 (c)) mostra a presença de Ag^0 (368,05 eV) e Ag_2O (369,52 eV) (Dhanapal et al., 2014). A concentração total calculada para a prata foi de 2,48%, com predominância da forma metálica.

O espectro do pico N 1s (Figura 30 (d)) indica baixa incorporação de nitrogênio (menor que 2%), a perda do dopante provavelmente ocorreu durante a etapa de tratamento térmico. Segundo Ashkakarran e colaboradores (Ashkarran et al., 2014), dependendo da fonte de nitrogênio e circunstâncias experimentais, as espécies são incorporadas no TiO_2 de diferentes formas. A dopagem intersticial é favorecida em meios ricos em oxigênio, enquanto que a dopagem do tipo substitucional ocorre sob condições altamente redutoras e/ou na ausência de oxigênio.

Figura 30 - Espectro de XPS de alta resolução do catalisador $\text{Ag}_{5}\text{N}_{18,5}\text{TiO}_2$: (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) Ag 3d e (d) N 1s.





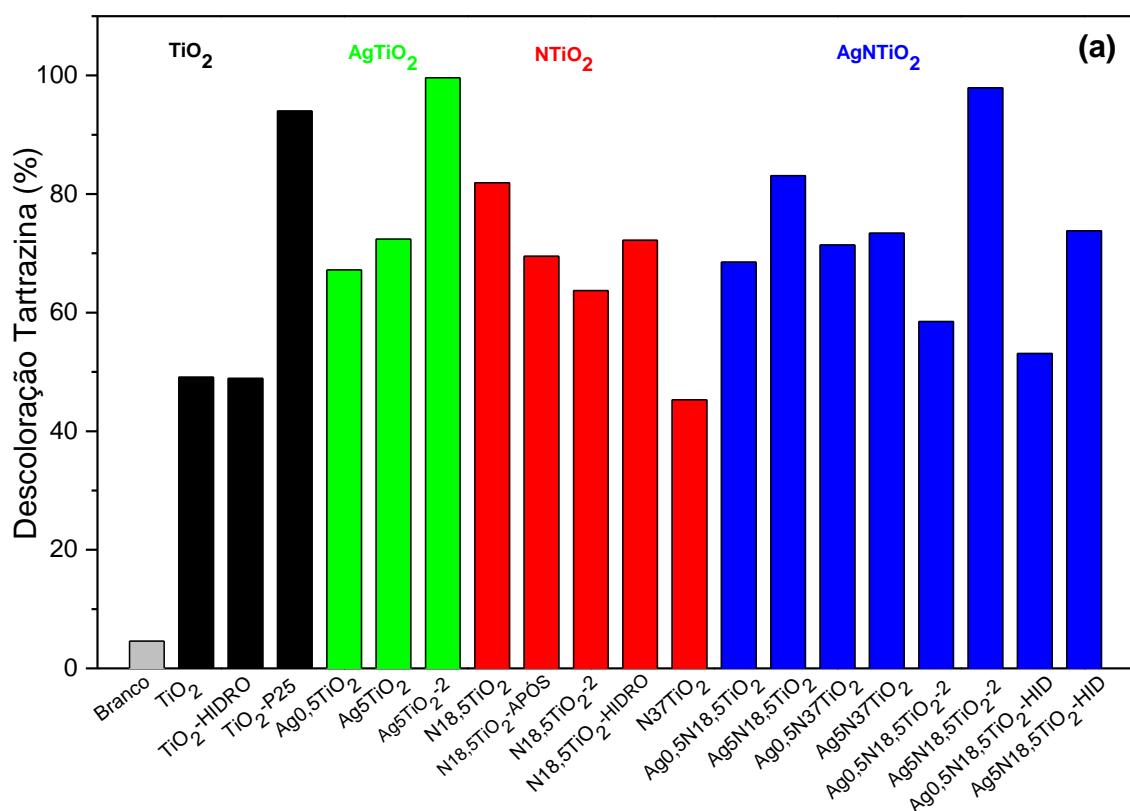
Fonte: Autor.

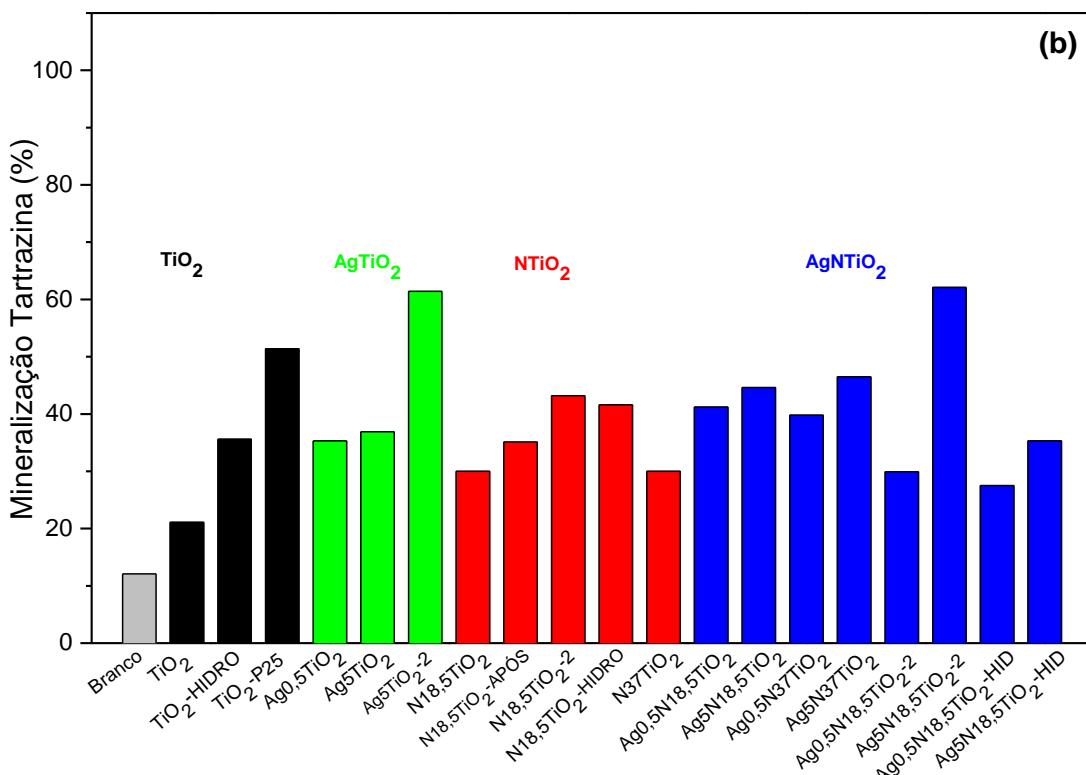
6.8. Ensaios de fotodegradação

A atividade photocatalítica de um semicondutor depende da sua capacidade de mediar reações fotoquímicas e de catálise (Xu et al., 2011). A capacidade fotoquímica está relacionada com a absorção de luz, energia de *band gap*, formação de pares elétron/lacuna e defeitos estruturais, enquanto a capacidade de catálise inclui a área superficial, porosidade, formação de radicais (como superóxido e hidroxila) e interação entre a superfície do catalisador e as espécies químicas do meio.

Primeiramente, a atividade photocatalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada através da descoloração e mineralização do corante Tartrazina (Figura 31) obtidas após a realização de experimentos em escala de bancada.

Figura 31 - Descoloração (a) e redução do COT (b) do corante Tartrazina em função do tempo de reação para os photocatalisadores sintetizados. Condições experimentais: concentração do corante Tartrazina igual a 42,5 ppm; concentração do catalisador 100 ppm. Suspensão aquosa sem ajuste do pH. Reações em escala de bancada empregando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W.





Fonte: Autor.

Os óxidos dopados com prata apresentaram atividade photocatalítica superior ao óxido puro, o que pode ser atribuído à criação de níveis energéticos intermediários no intervalo de bandas do semicondutor, ou formação de clusters na superfície do TiO₂, que aprisionam os elétrons promovidos à banda de condução, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga.

Esperava-se uma elevação na atividade photocatalítica dos óxidos com o aumento da concentração dos íons prata, porém os resultados mostram uma melhora apenas na descoloração, enquanto a mineralização para os óxidos Ag0,5TiO₂ e Ag5TiO₂ permaneceu praticamente a mesma.

Embora o photocatalisador Ag5TiO₂-2 possua praticamente a mesma área superficial (53,3 m² g⁻¹) do catalisador puro TiO₂ (56,5 m² g⁻¹), obteve-se com ele as maiores porcentagens de descoloração (99,6%) e mineralização (61,4%) dentre os óxidos dopados com prata, superando o catalisador comercial TiO₂-P25, sugerindo que a deposição do metal na superfície do óxido pode ser mais efetiva do que a dopagem nos interstícios para retardar a recombinação elétron/lacuna.

Liu e colaboradores (Liu, R. et al., 2012) sintetizaram TiO₂ dopado com íons prata ou carregado com prata metálica usando AgNO₃. A atividade photocatalítica dos

catalisadores foi avaliada através da degradação do corante alaranjado de metila, sendo que o óxido carregado com prata foi mais eficiente na descoloração do corante do que o óxido dopado com prata sob radiação ultravioleta, o que mostra que o TiO_2 carregado com prata tem uma transferência de carga mais eficiente quando comparado com o TiO_2 com prata intersticial.

Para os óxidos dopados com nitrogênio, observou-se que a adição da uréia acarreta em um aumento da área superficial, porosidade e uma maior porcentagem da fase broquita, estes fatores contribuíram para uma atividade photocatalítica potencializada em relação ao catalisador puro, TiO_2 . Estas modificações causadas pela uréia são devido à sua capacidade de controlar a nucleação promovendo a precipitação e controle do crescimento dos cristais (Lu et al., 2011).

Com o catalisador N18,5 TiO_2 -HIDRO obteve-se 41,6% de mineralização da Tartrazina contra 35,1% do N18,5 TiO_2 , este aumento na degradação mostra que a diminuição do tamanho de cristalito e aumento na porcentagem de fase secundária causados pelo tratamento térmico hidrotermal contribuem para uma atividade photocatalítica potencializada.

Observou-se um aumento da atividade photocatalítica causada pela codopagem em relação à dopagem devido ao efeito sinérgico do nitrogênio e dos íons prata na modificação da estrutura e propriedades eletrônicas do TiO_2 (Nasir et al., 2014). Em nenhum caso há o aparecimento de novas bandas de absorção em diferentes regiões, na faixa monitorada do espectro eletromagnético (Anexo 7).

Os catalisadores Ag0,5N18,5 TiO_2 e Ag5N18,5 TiO_2 apresentaram maior mineralização e descoloração em relação aos catalisadores dopados e puro. A maior área superficial, porosidade e menor tamanho de cristalito causados pela codopagem propiciaram um aumento na atividade catalítica.

Os óxidos codopados tiveram o mesmo comportamento dos dopados frente ao aumento da concentração dos íons prata, sendo que o aumento na mineralização quando a concentração de prata varia de 0,5 para 5% foi pequeno, o que sugere que a concentração de 5% de íons prata está próxima da concentração ótima. É relatado na literatura que altas concentrações de dopantes acarretam em uma maior frequência de estados intermediários na banda proibida, o que resulta no favorecimento do processo de recombinação dos portadores de carga, comprometendo a atividade photocatalítica do catalisador (Gupta e Tripathi, 2011). Por

conseguinte, existe uma quantidade ótima de defeitos incorporados ao material, que varia de acordo com o método de síntese, tratamento térmico e precursores de dopantes utilizados.

Xu e colaboradores (Xu et al., 2011) sintetizaram filmes de TiO_2 codopados com nitrogênio e prata pelo método sol-gel com diferentes concentrações do metal, 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (mol Ti/Ag) e calcinados a 500°C por 2 horas. A atividade photocatalítica dos filmes foi avaliada através da degradação e esterilização de águas residuárias, sendo que a melhor degradação ocorreu com o filme dopado na concentração de 1,5% de prata, e a pior, com o filme com 2,0% de prata para a mesma concentração de nitrogênio, evidenciando que a concentração ótima de prata é 1,5%.

Nos catalisadores $\text{Ag}_{0,5}\text{N}_{37}\text{TiO}_2$ e $\text{Ag}_{5}\text{N}_{37}\text{TiO}_2$ o efeito sinérgico da codopagem com nitrogênio e prata ficou mais evidenciado, uma vez que as porcentagens de mineralização e descoloração foram bem superiores às obtidas com o catalisador dopado apenas com nitrogênio, $\text{N}_{37}\text{TiO}_2$. Este resultado reforça a eficiência dos íons prata no retardamento da recombinação de cargas.

Wang e colaboradores (Zhou et al., 2014) sintetizaram pelo método sol-gel, sem a adição de surfactantes, partículas de TiO_2 dopado com nitrogênio e carregado com prata com formato de bastões. Obtiveram bastões com tamanho médio de 3 μm . A atividade photocatalítica dos bastões sintetizados foi demonstrada através da degradação do corante azul de metíleno. Após 3 horas de irradiação no visível, os bastões codopados descoloriram 97% do corante, enquanto os catalisadores, TiO_2 , N-TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ descoloriram 57, 79 e 80%, respectivamente. Esta significativa melhora da atividade photocatalítica sob irradiação no visível foi atribuída ao efeito sinérgico da codopagem com nitrogênio e prata.

A fase cristalina anatase é a mais fotoativa quando comparada às fases broquita e rutilo. No entanto, estudos (Park et al., 2009; Di Paola et al., 2013) têm sugerido que a broquita possui energia de Fermi menor que a dos outros dois polimorfos, o que, na combinação entre anatase e broquita, poderia favorecer a separação de cargas aumentando a atividade photocatalítica. Di Paola e colaboradores (Di Paola et al., 2013) relataram que a relação ótima entre anatase e broquita varia entre 20 e 40%. A grande maioria dos óxidos dopados e codopados sintetizados neste trabalho são uma mistura bifásica de anatase e broquita em

diferentes proporções. Então, os resultados sugerem que essa mistura de fases, contribuiu para as expressivas eficiências obtidas para os óxidos sintetizados, quando comparados com o catalisador comercial TiO₂-P25 apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados em relação ao TiO₂-P25 e à área superficial.

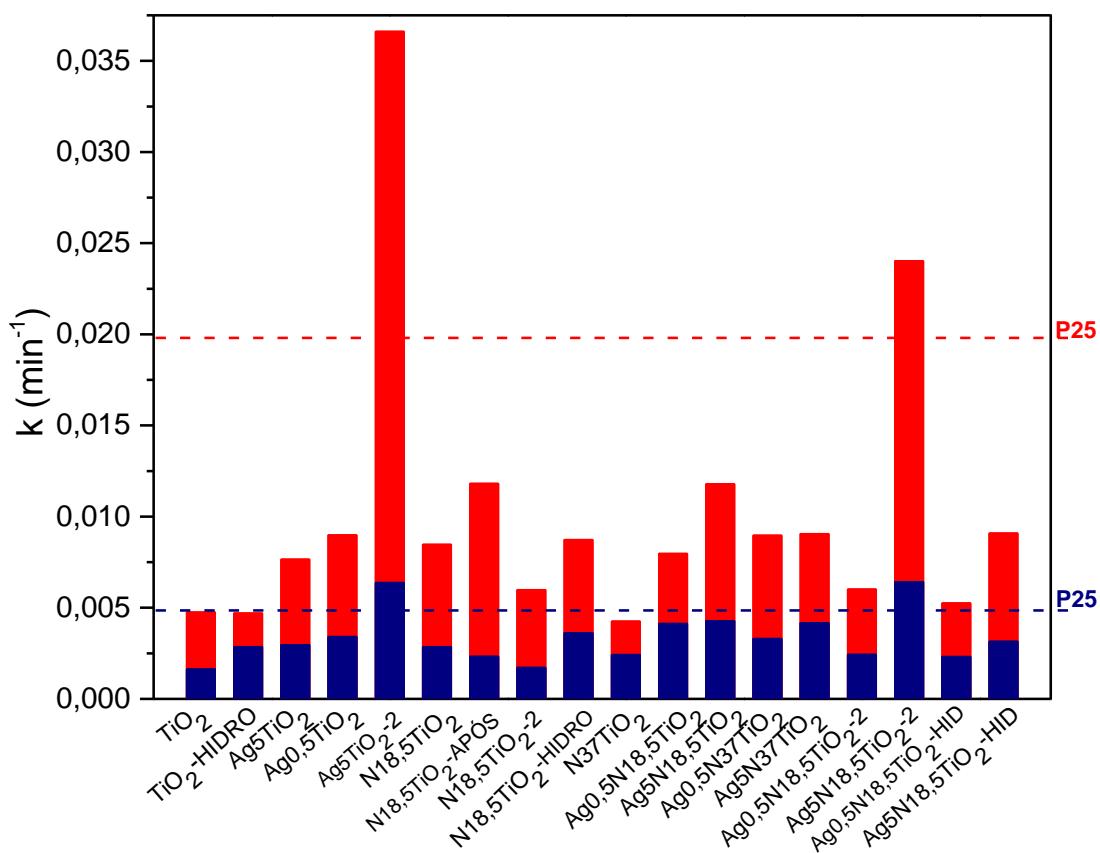
Catalisador	Descoloração / TiO ₂ -P25	Descoloração /Área superficial	Mineralização/ TiO ₂ -P25	Mineralização / Área superficial
TiO ₂	0,52	0,87	0,41	0,37
TiO ₂ -HIDRO	0,52	0,26	0,69	0,19
Ag0,5TiO ₂	0,71	—	0,69	—
Ag5TiO ₂	0,77	0,79	0,72	0,40
Ag5TiO ₂ -2	1,06	1,87	1,19	1,15
N18,5TiO ₂ -APÓS	0,87	1,17	0,58	0,43
N18,5TiO ₂	0,74	0,87	0,68	0,44
N37TiO ₂	0,48	—	0,58	—
N18,5TiO ₂ -HIDRO	0,77	—	0,81	—
N18,5TiO ₂ -2	0,68	0,96	0,84	0,70
Ag0,5N18,5TiO ₂	0,73	0,81	0,80	0,48
Ag5N18,5TiO ₂	0,88	0,81	0,87	0,44
Ag0,5N37TiO ₂	0,76	0,76	0,77	0,42
Ag5N37TiO ₂	0,78	0,65	0,91	0,41
Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO	0,56	—	0,53	—
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO	0,78	0,40	0,69	0,19
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2	0,62	0,77	0,58	0,39
Ag5N18,5TiO ₂ -2	1,04	1,82	1,21	1,15

Fonte: Autor.

Conforme já mencionado, o comportamento dos fotocatalisadores depende de vários fatores, dentre eles o grau de cristalinidade. Os catalisadores Ag5NTiO₂-2 Ag5N18,5TiO₂-2 apresentaram as estruturas mais cristalinas, devido ao duplo tratamento térmico em mufla. A alta organização estrutural aliada à deposição de prata na superfície contribuiram para uma elevação considerável nas taxas de descoloração e mineralização do corante Tartrazina, conforme apresentado na

Figura 32, embora estes óxidos tenham apresentado baixas áreas específicas, 53, 3 e 53,8 m² g⁻¹, respectivamente.

Figura 32 – Constantes de descoloração (■) e mineralização (■) para os óxidos sintetizados.



Fonte: Autor.

Em contrapartida, o photocatalisador Ag₅N_{18,5}TiO₂-HIDRO possui uma das constantes de descoloração e mineralização mais baixas dentre os óxidos codopados, mesmo apresentando a maior área superficial, 186 m² g⁻¹, o que provavelmente está associado ao excesso de defeitos introduzidos pela codopagem e tratamento hidrotermal, além da presença de grupos nitroso, como apresentado no espectro de infravermelho (Figura 13), que podem ter comprometido a atividade photocatalítica.

6.9. Ensaios de produção de hidrogênio gasoso

Os ensaios de produção de hidrogênio gasoso foram realizados a fim de avançar na compreensão de como a dopagem favorece ou prejudica os processos de redução que ocorrem na banda de condução de um fotocatalisador. Além disto, esses ensaios são parte dos objetivos deste trabalho, que visam o desenvolvimento de fotocatalisadores melhorados para a produção de H₂.

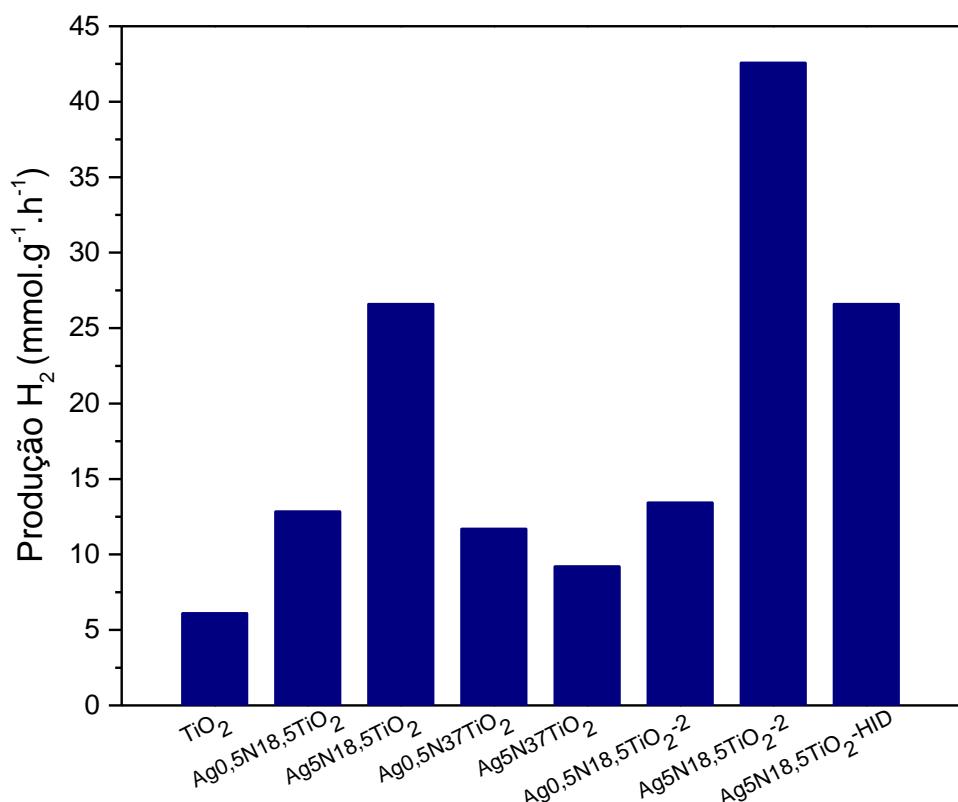
Os cocatalisadores utilizados na produção de H₂ são geralmente metais nobres, que têm o papel de ‘aprisionar’ os elétrons na banda de condução, promovendo uma separação mais efetiva de cargas, favorecendo a redução dos prótons através da disponibilização de sítios reacionais, em virtude de suas propriedades de adsorção (Leung et al., 2010). Como a codopagem foi realizada com esta mesma finalidade, optou-se por não utilizar cocatalisadores, tais como a platina metálica, nos ensaios.

O emprego de reagentes de sacrifício também tem a finalidade de aumentar a eficiência da geração de gás hidrogênio, graças à capacidade de reagirem prontamente com as vacâncias, reduzindo a ocorrência do processo de recombinação do par elétron/lacuna (Bahnemann e Schneider, 2014). Neste trabalho a escolha do metanol como reagente de sacrifício bem como a sua concentração, foram baseados em trabalhos prévios do LAFOT-CM e da literatura (Wang et al., 2013; Fan et al., 2015; Oliveira, 2015).

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) do TiO₂-P25, pH em que a superfície do catalisador está eletricamente neutra, é 6,25 (Hoffmann et al., 1995). Desta forma, em pH<pH_{pcz} a superfície do semicondutor está carregada positivamente e, em pH>pH_{pcz}, está carregada negativamente. Como a reação de produção de hidrogênio gasoso ocorre na superfície, é desejável que ela esteja neutra para que haja igual interação entre o TiO₂, os cátions e ânions do meio. Como não foram realizadas medidas de ponto de carga zero para os catalisadores, a escolha do pH foi baseada em um trabalho anterior do LAFOT-CM, em que foi utilizado pH 6,2 para os ensaios de produção de hidrogênio com compósitos de Ftalocianina de zinco e TiO₂ (Oliveira, 2015).

A Figura 33 mostra as taxas de produção de hidrogênio gasoso obtidas com catalisadores puro e codopados, sintetizados neste trabalho.

Figura 33 – Taxas de produção fotocatalítica de gás hidrogênio para os catalisadores codopados e puro. Massa de catalisador 75 mg, tempo de reação 5 horas, 35% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício), a pH 6,2, sem adição de cocatalisador. O sistema fotocatalítico é constituído por uma lâmpada de mercúrio (HPL-N) de 400 W, um reator fotocatalítico de vidro borossilicato com volume útil de 1,2 L e um agitador magnético.



Fonte: Autor.

Os catalisadores apresentaram comportamento similar nos processos de fotodegradação e na produção fotocatalítica de hidrogênio, sendo que a evolução de hidrogênio foi influenciada pela concentração de dopantes, área superficial e diminuição do tamanho de cristalito.

Assim como na degradação da Tartrazina, na reação empregando o catalisador $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-2}$ alcançou-se a maior taxa de produção de hidrogênio gasoso, $42,6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, um valor sete vezes maior que a taxa obtida empregando

o catalisador puro (6,1 mmol g⁻¹ h⁻¹), o que confirma a importância da codopagem para a eficiência do processo.

Os catalisadores com a mesma concentração de dopantes do Ag₅N_{18,5}TiO₂-2, mas com a prata inserida nos interstícios do TiO₂, Ag₅N_{18,5}TiO₂ e Ag₅N_{18,5}TiO₂-HIDRO, obtiveram taxas de produção de gás H₂ iguais, 26,6 mmol g⁻¹ h⁻¹. A taxa mais baixa para estes catalisadores pode ser explicada pela localização do dopante metálico. No catalisador Ag₅N_{18,5}TiO₂-2, os aglomerados de prata metálica na superfície do NTiO₂ agem como "reservatórios" de elétrons, diminuindo assim a taxa de recombinação do par elétron/lacuna, e, por consequência, aumentando a produção de H₂. Como abordado anteriormente, a menor energia de Fermi da prata, favorece a migração dos fotoelétrons gerados no N-TiO₂ para os aglomerados de prata. Logo, a reação de formação de H₂ ocorre, preferencialmente, nos aglomerados de prata e a reação de oxidação do metanol ocorre nas lacunas na BV do N-TiO₂. Já nos catalisadores, Ag₅N_{18,5}TiO₂ e Ag₅N_{18,5}TiO₂-HIDRO, a separação das cargas é menos efetiva e a disponibilidade de elétrons para reduzir o próton é menor, uma vez que na banda de condução o elétron pode participar da redução do Ti⁴⁺ em Ti³⁺ ou retornar à banda de valência.

A relação entre as taxas de produção de H₂ dos catalisadores Ag_{0,5}N_{18,5}TiO₂-2, 13,4 mmol g⁻¹ h⁻¹ e Ag/N-TiO₂-08, 42,6 mmol g⁻¹ h⁻¹, e suas respectivas áreas superficiais, 76,2 e 53,8 m² g⁻¹, mostra que os aglomerados de prata depositados na superfície agem como sítios ativos para as reações de redução, uma vez que mesmo com a diminuição da área superficial a taxa de produção aumentou.

Com o catalisador Ag₅N₃₇TiO₂ obteve-se uma taxa menor de produção de hidrogênio (9,2 mmol g⁻¹ h⁻¹) do que com o catalisador Ag_{0,5}N₃₇TiO₂, (11,7 mmol g⁻¹ h⁻¹), embora o primeiro tenha apresentado maior área superficial, 112 m² g⁻¹ em comparação com o segundo, 93,7 m² g⁻¹, sugerindo que a recombinação do par elétron/lacuna foi favorecida pelo excesso de defeitos causados pelas altas concentrações de dopantes, reduzindo assim, a eficiência do processo.

Sun e colaboradores (Sun et al., 2013) sintetizaram nanopartículas de TiO₂ dopadas com ferro e carregadas com prata pelo método solvotermal, e obtiveram catalisadores com 100% de fase anatase e tamanho médio de partícula igual a 12 nm. Testes fotocatalíticos utilizando 400mg de catalisador e 600 mL de uma solução

10% v/v metanol/água, sob irradiação no visível ($>400\text{nm}$) indicaram uma taxa máxima de produção de hidrogênio gasoso, obtida em seis horas de reação, igual a $515,45 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para o catalisador contendo 4.5% de ferro e 4.5% de prata, superando o catalisador com 5% de ferro e 4% de prata ($476,06 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

A maior produção de H_2 via fotocatálise mediada pelos catalisadores Ag5N18,5TiO_2 e $\text{Ag5N18,5TiO}_2\text{-HIDRO}$ em relação aos catalisadores Ag0,5N18,5TiO_2 , Ag0,5N37TiO_2 e Ag5N37TiO_2 pode ser atribuída também, à maior proporção da fase broquita. Como a banda de condução da broquita é mais negativa do que a da anatase (Carneiro et al., 2010), os elétrons são transferidos da BC da broquita para a da anatase aumentando a disponibilidade de elétrons para a redução dos prótons.

Dois óxidos sintetizados por França (França, 2015), o $\text{TiO}_2\text{-1}$ pelo método sol-gel e o $\text{TiO}_2\text{-2}$ pelo método hidrotermal, foram estudados por Patrocínio e colaboradores (Patrocínio et al., 2015) quanto à capacidade de catalisar a produção de H_2 gasoso. Para isso, platina metálica foi previamente depositada na superfície de ambos catalisadores. O $\text{TiO}_2\text{-2}$ exibe menor tamanho de partícula, baixa cristalinidade e maior área superficial. Os pesquisadores observaram que a recombinação elétron/buraco no $\text{TiO}_2\text{-2}$ é mais rápida, o que foi evidenciado por espectroscopia de absorção de transiente na região dos nanossegundos. Com base na análise dos resultados e dos parâmetros morfológicos, os autores concluíram que a área superficial possui papel minoritário na evolução de H_2 , e que o desempenho do fotocatalisador é controlado pela eficiente transferência eletrônica para os agregados de platina depositados na superfície, e pela cristalinidade do fotocatalisador.

Em estudo paralelo, Oliveira (Oliveira, 2015) associou aos catalisadores $\text{TiO}_2\text{-1}$ e $\text{TiO}_2\text{-2}$ o corante Ftalocianina de Zinco na concentração de 2,5% m/m, visando favorecer, via fotossensibilização, o aumento da densidade eletrônica na banda de condução do TiO_2 . Uma vez que a BC do corante é mais negativa do que a do óxido, os elétrons fotogerados no corante por irradiação no visível são injetados na BC do semicondutor (Machado et al., 2008). A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi verificada através de ensaios de produção de hidrogênio. As taxas obtidas com os catalisadores $\text{TiO}_2\text{-1}$ e $\text{TiO}_2\text{-2}$, foram $16,62$ e $27 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, e com os compósitos $\text{TiO}_2\text{-1/FtZn}$ e $\text{TiO}_2\text{-2/FtZn}$, $44,92$ e $36,32 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Os

resultados obtidos com os compósitos reforçam o que foi afirmado por Patrocínio e colaboradores (Patrocínio et al., 2015), que a transferência de carga tem maior influência do que a área superficial no processo de produção de H₂.

A Tabela 9 relaciona os catalisadores codopados e puro sintetizados neste trabalho com as suas propriedades morfológicas, estruturais, eletrônicas, e seu desempenho fotocatalítico. Com base nesta tabela e no que foi discutido, pode-se afirmar que um conjunto de fatores como área superficial, tamanho de cristalito, cristalinidade, quantidade de defeitos, energia de *band gap*, dentre outros, é que faz com que um catalisador tenha características fotocatalíticas superiores, como o óxido Ag₅N_{18,5}TiO₂-2.

Tabela 9 – Relação entre propriedades morfológicas, estruturais, eletrônicas de alguns catalisadores sintetizados e seu desempenho photocatalítico.

Catalisador	Broquita (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Descoloração (%)	Mineralização (%)	Produção de H ₂ (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
TiO ₂	9	9,71	3,33	56,5	49,1	21,1	6,12
Ag0,5N18,5TiO ₂	18	7,85	3,36	85,0	68,5	41,2	12,9
Ag5N18,5TiO ₂	33	6,25	3,34	102	83,1	44,6	26,6
Ag0,5N37TiO ₂	18	7,74	3,21	93,7	71,4	39,8	9,22
Ag5N37TiO ₂	21	6,14	3,32	112	73,4	46,5	11,7
Ag5N18,5TiO ₂ - HIDRO	30	5,61	3,28	186	73,8	35,3	26,6
Ag0,5N18,5TiO ₂ -2	12	11,8	3,21	76,2	58,5	29,9	13,4
Ag5N18,5TiO ₂ -2	0	12,1	3,32	53,8	97,9	62,1	42,6

7. Conclusões

Conforme mostraram os resultados obtidos pelas análises de DRX, reflectância difusa e XPS, a dopagem com prata foi bem sucedida. A deposição de prata na superfície do catalisador resultou em espécies mais ativas do ponto de vista photocatalítico, visto que o catalisador com prata depositada na superfície foi capaz de mediar com maior eficiência a descoloração e mineralização do corante Tartrazina, superando em alguns casos o TiO₂-P25.

Quanto à dopagem com nitrogênio os resultados sugerem uma pequena porcentagem de dopagem intersticial. Uma vez que durante a calcinação, método de tratamento térmico empregado para a maioria dos catalisadores, ocorre a perda de quase todo o nitrogênio, é preferível usar uma terminologia mais ampla para se referir a estes catalisadores, como “N-TiO₂ modificado”.

Para os catalisadores modificados com nitrogênio, a adição de uréia resultou em materiais com características morfológicas e estruturais mais interessantes como maior área superficial e porcentagem de fase secundária, aumentando assim a atividade photocatalítica. Os catalisadores sintetizados com maior concentração de uréia ou que receberam tratamento térmico hidrotermal, também tiveram suas eficiências photocatalíticas melhoradas, sugerindo que a perda de nitrogênio nestas condições foi minimizada.

O efeito sinérgico da adição de íons prata e de nitrogênio na estrutura do TiO₂ foi constatado através da área superficial, porosidade, tamanho de cristalito, formação de fase secundária, absorção na região do visível, estado de oxidação dos elementos, taxas de produção de hidrogênio gasoso e constantes de degradação e mineralização.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que foram obtidos catalisadores dopados com prata e modificados por nitrogênio com eficiência photocatalítica potencializada para aplicação na produção photocatalítica de hidrogênio, uma vez que as taxas obtidas foram mais altas do que os valores relatados na literatura.

8. Sugestões para trabalhos posteriores

Efetuar ensaios fotocatalíticos por irradiação solar, de modo a avaliar o efeito do aumento da absorção no visível produzido por codopagem.

Estimar o pH_{pcz} dos catalisadores codopados, pois conhecendo o pH_{pcz} é possível melhorar as taxas de produção fotocatalítica de hidrogênio, já que a dopagem modifica o ponto isoelétrico do TiO_2 .

Efetuar previamente a fotorredução da prata nos catalisadores codopados a fim de avaliar a interferência do estado de oxidação do metal nos processos fotocatalíticos.

Como foram realizadas análises de XPS para apenas um catalisador, faz-se necessário repetir essa análise para os demais catalisadores codopados, pois assim é possível determinar os estados de oxidação dos dopantes na amostra. Seria interessante também, realizar essas análises para os catalisadores recuperados após os ensaios de produção fotocatalítica de hidrogênio, a fim de verificar se toda a prata foi reduzida para a forma metálica.

9. Referências

- ASHKARRAN, A. A. et al. Double-doped TiO₂ nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 338-345, May 15 2014. ISSN 0169-4332.
- ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. LTC Editora, 2003.
- BAHNEMANN, D. W.; SCHNEIDER, J. Sacrificing mechanistic information: The undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 247, Mar 16 2014. ISSN 0065-7727.
- BAO, N. et al. Synthesis of dual-phase titanate/anatase with controllable morphology doped with nitrogen from a bola-amphiphile amine surfactant as template. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5916-5925, May 2015. ISSN 0272-8842.
- BARR, T. L. **Modern ESCA: the principle and practice of x-ray photoelectron spectroscopy**. 1. CRC Press, 1994. 376.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. ISSN 0002-7863.
- BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de TiO₂**. 2010. 122 Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- BINITHA, N. N.; YAAKOB, Z.; RESMI, R. Influence of synthesis methods on zirconium doped titania photocatalysts. **Central European Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 182-187, Feb 2010. ISSN 1895-1066.
- BLANCO, M. N.; PIZZIO, L. R. Properties of mesoporous tungstosilicic acid/titania composites prepared by sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 11, p. 3546-3553, Mar 15 2010. ISSN 0169-4332.
- BORGES, K. A. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARNEIRO, J. T. et al. Toward a Physically Sound Structure-Activity Relationship of TiO₂-Based Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 327-332, Jan 14 2010. ISSN 1932-7447.

CHEN, X. B.; BURDA, C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15446-15449, Oct 7 2004. ISSN 1520-6106.

CHEN, X. B. et al. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 41-49, Jan 2005. ISSN 1616-301X.

CHIARELLO, G. L.; FERRI, D.; SELLI, E. Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 280, n. 2, p. 168-177, Jun 13 2011. ISSN 0021-9517.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 1173-1179, Feb 9 2010. ISSN 0897-4756.

DARZI, S. J. Mesoporous interstitial and substitutional nitrogen-containing titanium dioxide photocatalysts prepared by acid-assisted sol-gel procedure. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 11, n. 5, p. 1363-1371, Oct 2014. ISSN 1735-207X.

DAWSON, M.; SOARES, G. B.; RIBEIRO, C. Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO₂ by the polymeric precursors method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 215, p. 211-218, Jul 2014. ISSN 0022-4596.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 140, p. 559-587, Aug-Sep 2013. ISSN 0926-3373.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. Review on modified N-TiO₂ for green energy applications under UV/visible light: selected results and reaction mechanisms. **Rsc Advances**, v. 4, n. 54, p. 28265-28299, 2014. ISSN 2046-2069.

DHANAPAL, K. et al. Magnetic anisotropy studies on pulsed electrodeposited Ni/Ag/Ni trilayer. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 698-703, Sep 15 2014. ISSN 0169-4332.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36-73, Mar 2013. ISSN 2073-4344.

FAN, X. et al. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO₂ nanotube arrays. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 5107-5116, Apr 2015. ISSN 0272-8842.

FENG, N. D. et al. Understanding the High Photocatalytic Activity of (B, Ag)-Codoped TiO₂ under Solar-Light Irradiation with XPS, Solid-State NMR, and DFT Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1607-1616, Jan 30 2013. ISSN 0002-7863.

FILHO, A. A. Q.; AMORIM, A. A. A. **Sumário Mineral: Titânia**. Brasília: Departamento Nacional De Produção Mineral, 2014.

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatálise heterogênea solar**. 2015. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-+, 1972. ISSN 0028-0836.

GAO, Y. P. et al. Enhancement of stability of N-doped TiO₂ photocatalysts with Ag loading. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 796-801, Jan 15 2013. ISSN 0169-4332.

GAZSI, A. et al. Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 19, p. 7756-7766, Jun 27 2013. ISSN 0360-3199.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, Nov 15 2001. ISSN 0028-0836.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, Jun 2011. ISSN 1001-6538.

HAYNES, J. M. Adsorption, Surface-Area and Porosity - Gregg,Sj, Sing,Sw. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 79, p. 1059-1060, 1983. ISSN 0300-9599.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995. ISSN 0100-4042.

HOFFMANN , M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69-96, 1995.

ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, Jan 2013. ISSN 0924-2031.

KANDIEL, T. A. et al. Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 4909-4915, Mar 25 2010a. ISSN 1932-7447.

KANDIEL, T. A. et al. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2050-2060, Mar 23 2010b. ISSN 0897-4756.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013. ISSN 1474-905X.

KHAN, M. et al. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO₂. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 18, Jul 20 2014. ISSN 0217-9792.

KHATAEE, A. R.; ZAREI, M.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 338, n. 1-2, p. 84-91, Mar 16 2011. ISSN 1381-1169.

KIM, H.; HWANG, T. Mixed binder of silica nanoparticles and titanium isopropoxide for low-temperature cured titanium oxide photoanode of dye-sensitized solar cell. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 74, n. 1, p. 143-150, Apr 2015. ISSN 0928-0707.

KUBELKA, P. M., F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 12, p. 9, 1931.

KUVAREGA, A. T.; KRAUSE, R. W. M.; MAMBA, B. B. Evaluation of the simulated solar light photocatalytic activity of N, Ir co-doped TiO₂ for organic dye removal from water. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 127-136, Feb 28 2015. ISSN 0169-4332.

LAZAU, C. et al. Development of a novel fast-hydrothermal method for synthesis of Ag-doped TiO₂ nanocrystals. **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 337-339, Jan 31 2011. ISSN 0167-577X.

LEI, X. F.; XUE, X. X.; YANG, H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 396-403, Dec 1 2014. ISSN 0169-4332.

LEUNG, D. Y. C. et al. Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts. **Chemsuschem**, v. 3, n. 6, p. 681-694, 2010. ISSN 1864-5631.

LIU, E. Z. et al. Plasmonic Ag deposited TiO₂ nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting. **Nanotechnology**, v. 25, n. 16, Apr 25 2014. ISSN 0957-4484.

LIU, G. L. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23, n. 29, Jul 27 2012. ISSN 0957-4484.

LIU, R. et al. UV-and Visible-Light Photocatalytic Activity of Simultaneously Deposited and Doped Ag/Ag(I)-TiO₂ Photocatalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 33, p. 17721-17728, Aug 23 2012. ISSN 1932-7447.

LU, X. et al. Hexagonal hydroxyapatite formation on TiO₂ nanotubes under urea modulation. **CrystEngComm**, v. 13, n. 11, p. 3741-3749, Jun 2011. ISSN 1466-8033.

LUIS, A. M. et al. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 20-25, Jan 1 2011. ISSN 0254-0584.

LV, T. et al. Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by CdS-TiO₂-Au composites synthesized via microwave-assisted reaction. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 216-220, Nov 30 2012. ISSN 0013-4686.

MA, T. Y. et al. High surface area titanium phosphonate materials with hierarchical porosity for multi-phase adsorption. **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 1209-1216, 2010. ISSN 1144-0546.

MACHADO, A. E. H. et al. Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials — Case Study of TiO₂. In: BELLO, S. R. (Ed.). **Solar Radiation Applications**. Rijeka: Solar Radiation Applications, 2015. cap. 5, p.87-118. ISBN 978-953-51-2124-4.

MACHADO, A. E. H. et al. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, 2008. ISSN 1110-662X.

MACHADO, A. E. H. et al. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS, A. (Ed.). **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**. Badajoz: Formatex, 2013. p.867-879.

MACHADO, A. E. H. et al. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: B., B. E. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012. cap. 19, p.339-378.

MACHADO, G. **Estudo da morfologia e cristalinidade do polipropileno isotáctico submetido à deformação uniaxial em temperatura ambiente**. 2012. 199 Tese de doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MAHATA, S. et al. Chemical modification of titanium isopropoxide for producing stable dispersion of titania nano-particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 151, p. 267-274, Feb 1 2015. ISSN 0254-0584.

MATTHEWS, R. W. Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water - an Aid to Environmental Preservation. **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 9, p. 1285-1290, Sep 1992. ISSN 0033-4545.

MENENDEZ-FLORES, V. M.; OHNO, T. High visible-light active Ir-doped-TiO₂ brookite photocatalyst synthesized by hydrothermal microwave-assisted process. **Catalysis Today**, v. 230, p. 214-220, Jul 2014. ISSN 0920-5861.

NASIR, M. et al. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 388-397, Jan 15 2014. ISSN 1385-8947.

OLIVEIRA, S. M. **Produção fotocatalítica de gás hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 91 Dissertação de mestrado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

OZDAL, T.; HAMES, Y.; ASLAN, E. A comparative study on TiO₂ doped hybrid solar cells. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 13, p. 5259-5264, Apr 15 2012. ISSN 0169-4332.

PARK, J. Y. et al. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 402-404, Feb 20 2009. ISSN 0253-2964.

PATROCINIO, A. O. T. et al. XPS characterization of sensitized n-TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cell applications. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 6, p. 1874-1879, Jan 15 2008. ISSN 0169-4332.

PATROCINIO, A. O. T. et al. **TiO₂-based photocatalysis: relationship between morphology, electronic properties and activity**. Unpublished work 2015.

PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014. ISSN 2046-2069.

PENG, F. et al. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 1, p. 130-136, Jan 2008. ISSN 0022-4596.

PHILIPS. 2015. Disponível em: <http://download.p4c.philips.com/l4b/9/928053507495_eu/928053507495_eu_pss_brp_br.pdf>. Acesso em: 05/05/2015.

RAMACHARYULU, P. V. R. K. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Ag-TiO₂ nanoparticulate film. **Rsc Advances**, v. 5, n. 2, p. 1309-1314, 2015a. ISSN 2046-2069.

RAMACHARYULU, P. V. R. K. et al. N-doped, S-doped TiO₂ nanocatalysts: synthesis, characterization and photocatalytic activity in the presence of sunlight. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 37096-37101, 2015b. ISSN 1473-7604.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-&, 1969. ISSN 0021-8898.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Physica B**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, Oct 1993. ISSN 0921-4526.

SANTOS, L. M. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatálise.** 2013. 92 Dissertação de mestrado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, Oct 8 2014. ISSN 0009-2665.

SEEBAUER, E. G.; KRATZER, M. C. **Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion.** Springer-Verlag London, 2009. 298 ISBN 978-1-84882-059-3.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5. Editora Bookman, 2002.

STELMACHOWSKI, M. et al. The Photocatalytic Conversion of (Biodiesel Derived) Glycerol to Hydrogen - A Short Review and Preliminary Experimental Results Part 1: A Review. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 2, p. 167-178, Jul 2014. ISSN 1203-8407.

STENGL, V. et al. Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2-3, p. 370-378, Apr 15 2008. ISSN 1387-1811.

SU, W. et al. Preparation of TiO₂/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 716-720, Dec 30 2009. ISSN 0304-3894.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p. 4943-4950, Apr 21 2004. ISSN 0002-7863.

SUN, T. et al. High photocatalytic activity of hydrogen production from water over Fe doped and Ag deposited anatase TiO₂ catalyst synthesized by solvothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 896-906, Jul 15 2013. ISSN 1385-8947.

TOBALDI, D. M. et al. Phase composition, crystal structure and microstructure of silver and tungsten doped TiO₂ nanopowders with tuneable photochromic behaviour. **Acta Materialia**, v. 61, n. 15, p. 5571-5585, Sep 2013a. ISSN 1359-6454.

TOBALDI, D. M. et al. Sol-gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped TiO₂ nanopowders. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 364-375, Jan 1 2013b. ISSN 1385-8947.

WANG, C. et al. Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO₂ film. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 188-192, Oct 15 2013. ISSN 0169-4332.

WANG, C. et al. Enhanced hydrogen production by water splitting using Cu-doped TiO₂ film with preferred (001) orientation. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 161-164, Feb 15 2014. ISSN 0169-4332.

WANG, X. F. et al. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sm, N, and P tridoped anatase-TiO₂ nanosheets from TiCl₄ hydrolysis. **Materials Letters**, v. 147, p. 72-74, May 15 2015. ISSN 0167-577X.

WU, D. Y.; LONG, M. C. Visible light assisted photocatalytic degradation of methyl orange using Ag/N-TiO₂ photocatalysts. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 6, p. 1027-1032, 2012. ISSN 0273-1223.

WU, J. et al. Influence of praseodymium and nitrogen co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 1997-2003, Nov 2011. ISSN 0025-5408.

WU, L. et al. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. **Powder Technology**, v. 199, n. 3, p. 293-297, May 15 2010. ISSN 0032-5910.

WUNDERLICH, W. et al. Electronic properties of nano-porous TiO₂- and ZnO-thin films-comparison of simulations and experiments. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 5, n. 4, p. 343-354, 2004. ISSN 1229-9162.

XU, K. J.; YANG, W. J.; DONG, S. H. Effect of Ag/N codoping on photoactivity of TiO₂ thin film. **Surface Engineering**, v. 27, n. 7, p. 480-484, Aug 2011. ISSN 0267-0844.

YANG, H. G. et al. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 11, p. 4078-4083, Mar 25 2009. ISSN 0002-7863.

YIN, S. et al. Synthesis of excellent visible-light responsive TiO₂-xNy photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 674-682, 2005. ISSN 0959-9428.

ZALESKA, A. Characteristics of Doped-TiO₂ Photocatalysts. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, n. 42, p. 211-221, 2008. ISSN 1643-1049.

ZHANG, H. M. et al. Defect-Mediated Formation of Ag Cluster-Doped TiO₂ Nanoparticles for Efficient Photodegradation of Pentachlorophenol. **Langmuir**, v. 28, n. 8, p. 3938-3944, Feb 28 2012. ISSN 0743-7463.

ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481-3487, Apr 20 2000. ISSN 1089-5647.

ZHAO, C. Y. et al. Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 9967-9976, Jul 2012. ISSN 0360-3199.

ZHOU, X. F. et al. Simple fabrication of rod-like N-doped TiO₂/Ag with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 3975-3979, Apr 2014. ISSN 0272-8842.

ZHOU, Y. et al. Solvothermal synthesis and high optical performance of three-dimensional sea-urchin-like TiO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 66, p. 115-122, Jun 2015. ISSN 0025-5408.

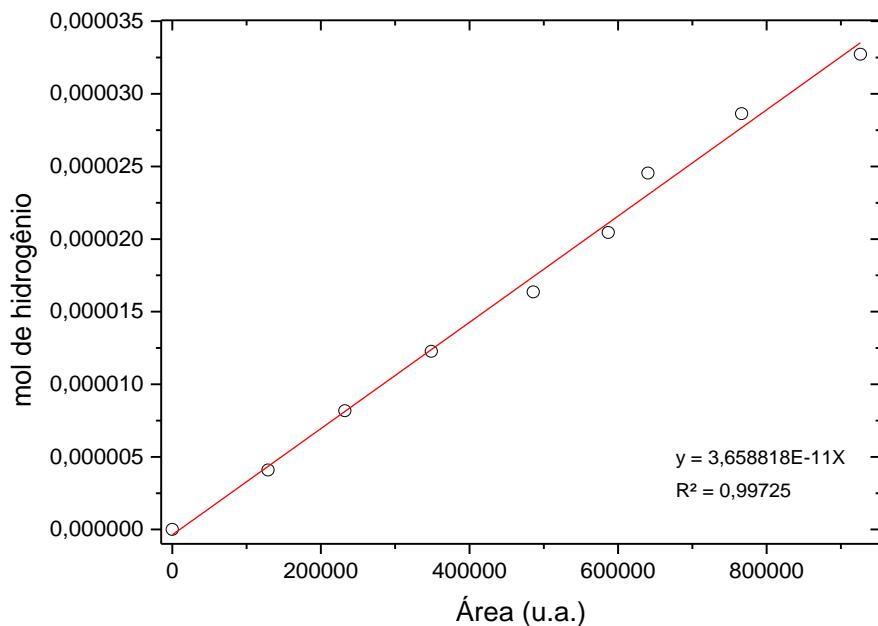
ZHU, W. D. et al. Enhanced field emission from hydrogenated TiO₂ nanotube arrays. **Nanotechnology**, v. 23, n. 45, Nov 16 2012. ISSN 0957-4484.

ZIELINSKA, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. A study on the synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ derived nanostructures. **Materials Science-Poland**, v. 28, n. 3, p. 625-637, 2010. ISSN 0137-1339.

ZOU, Y. L. et al. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures. **Materials Letters**, v. 132, p. 182-185, Oct 1 2014. ISSN 0167-577X.

10. Anexos

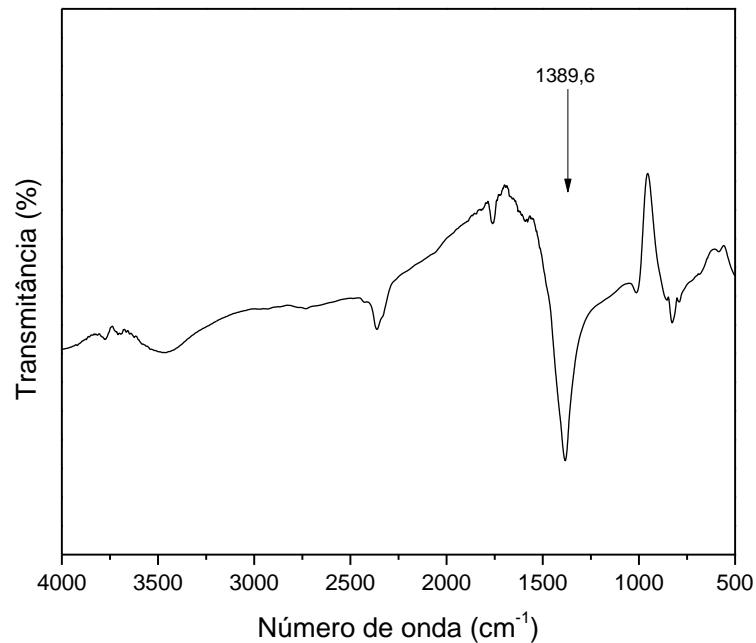
Anexo 1. Curva de calibração para a determinação do número de mols de hidrogênio gasoso produzido nos ensaios.



Fonte: (Oliveira, 2015).

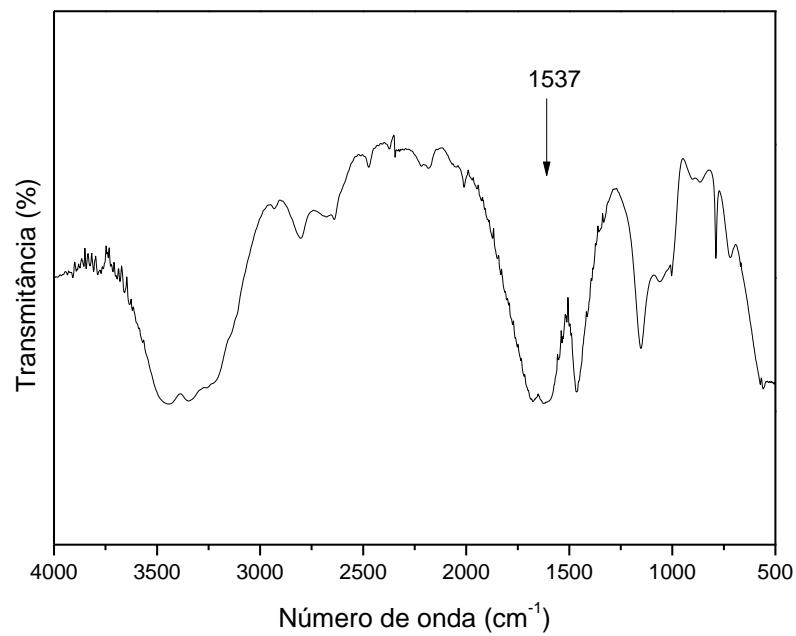
Anexo 2

(a) Espectro de infravermelho do nitrato de prata.



Fonte: Autor.

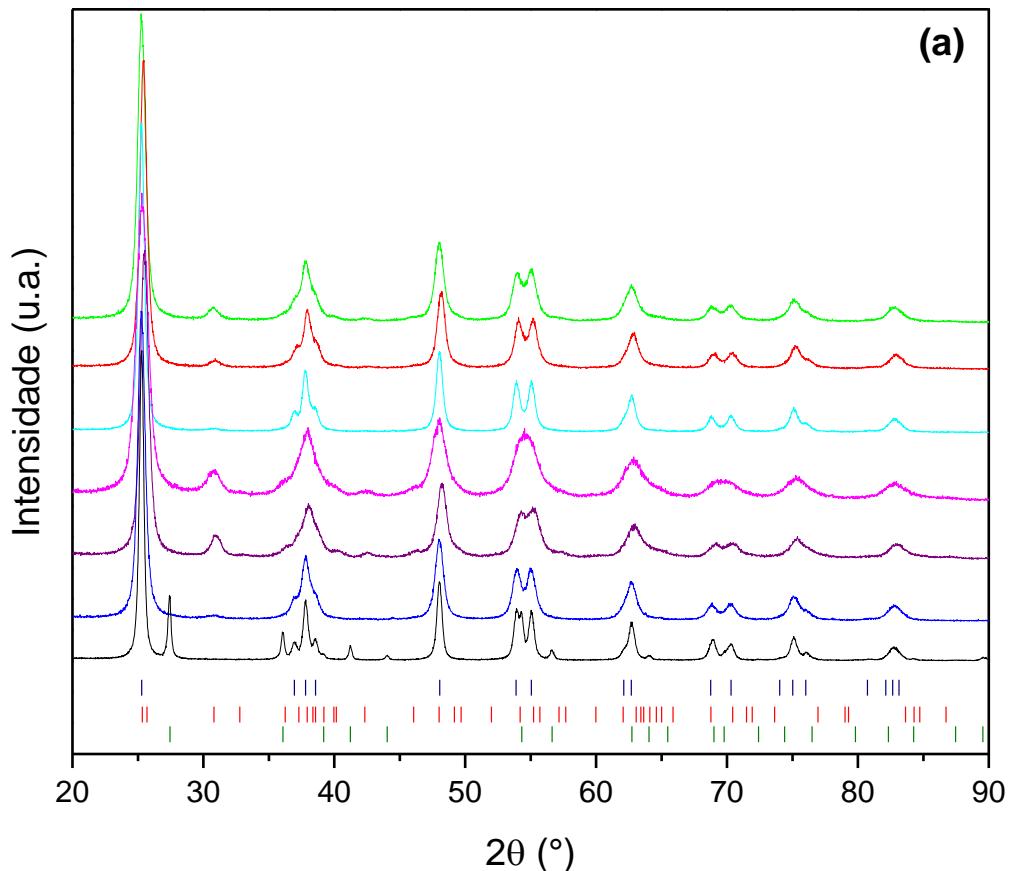
(b) Espectro de infravermelho da uréia.



Fonte: Autor.

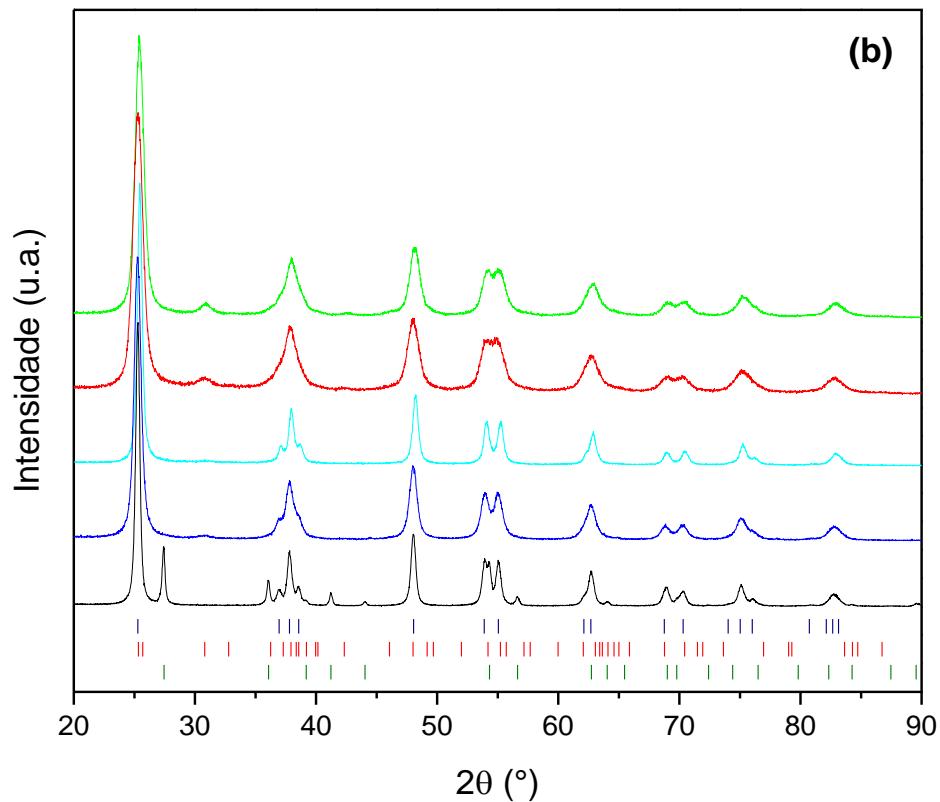
Anexo 3

(a) Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) N18,5TiO₂, (—) N18,5TiO₂-APÓS, (—) N18,5TiO₂-2, (—) N18,5TiO₂-HIDRO, (—) N37TiO₂, (—) TiO₂ e (—) TiO₂-P25. Difrações de Bragg referentes à fase: (|) Anatase, (||) Broquita e (|) Rutilo.



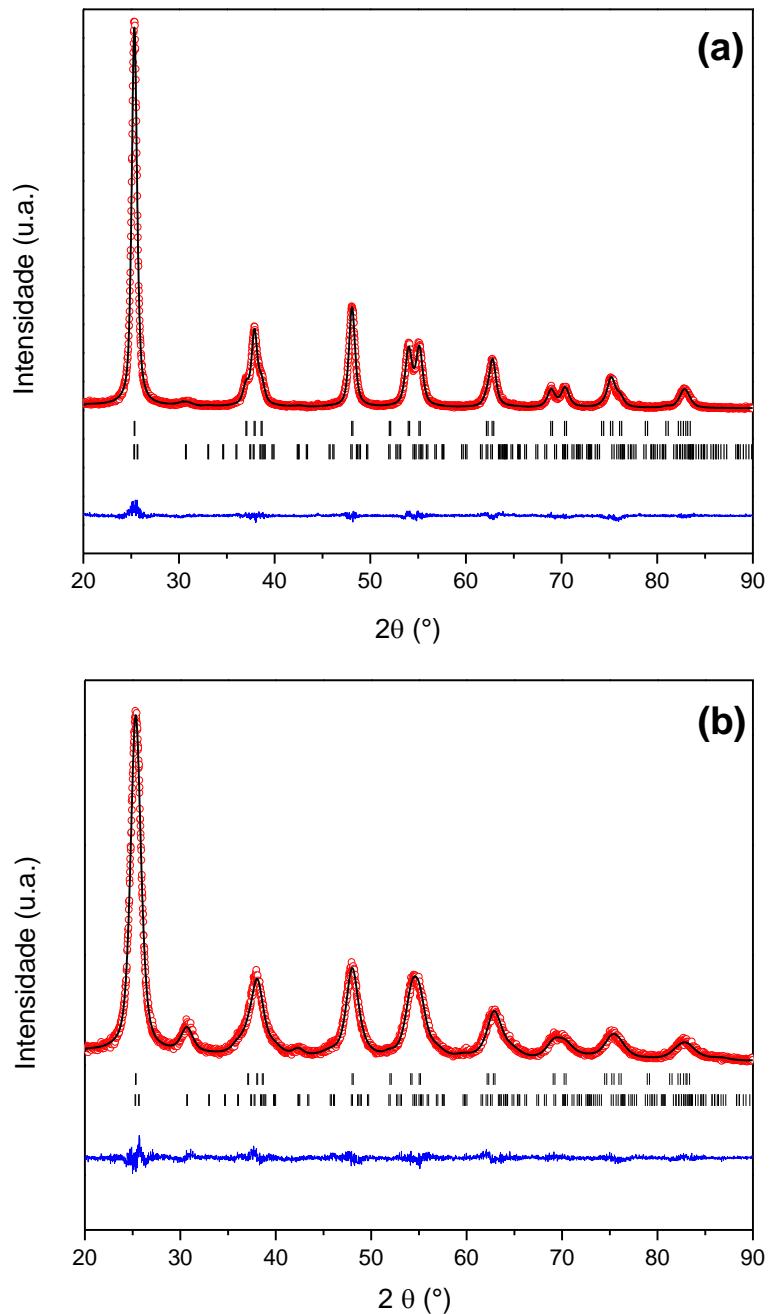
Fonte: Autor.

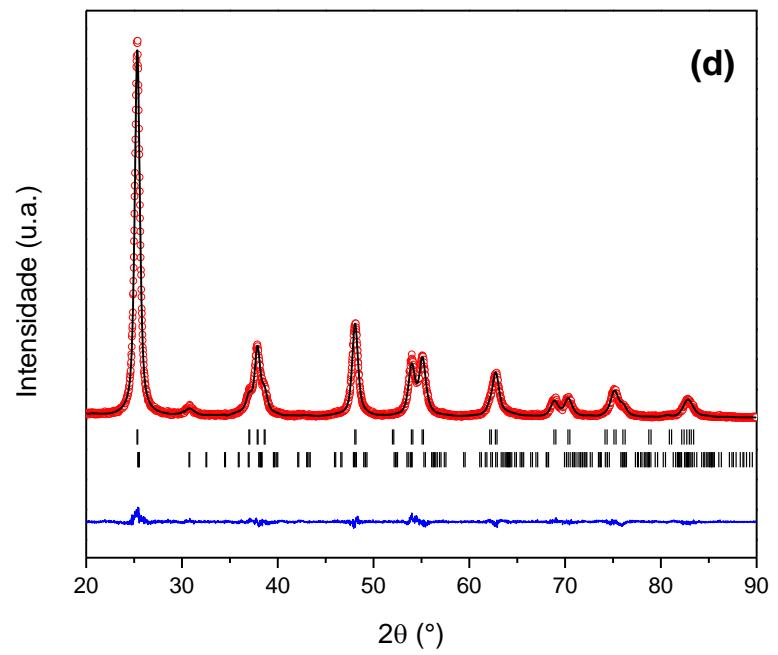
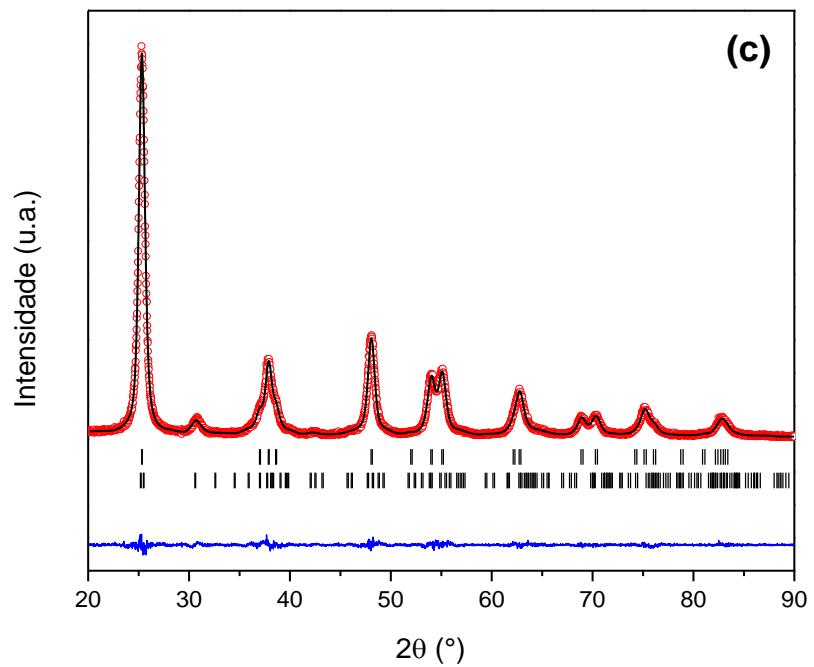
(b) Difratogramas normalizados dos catalisadores: (—) $\text{Ag}_{0,5}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{5}\text{TiO}_2$, (—) $\text{Ag}_{5}\text{TiO}_{2-2}$, (—) TiO_2 e (—) $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Difrações de Bragg referentes à fase: (|) Anatase, (|) Broquita e (|) Rutilo.

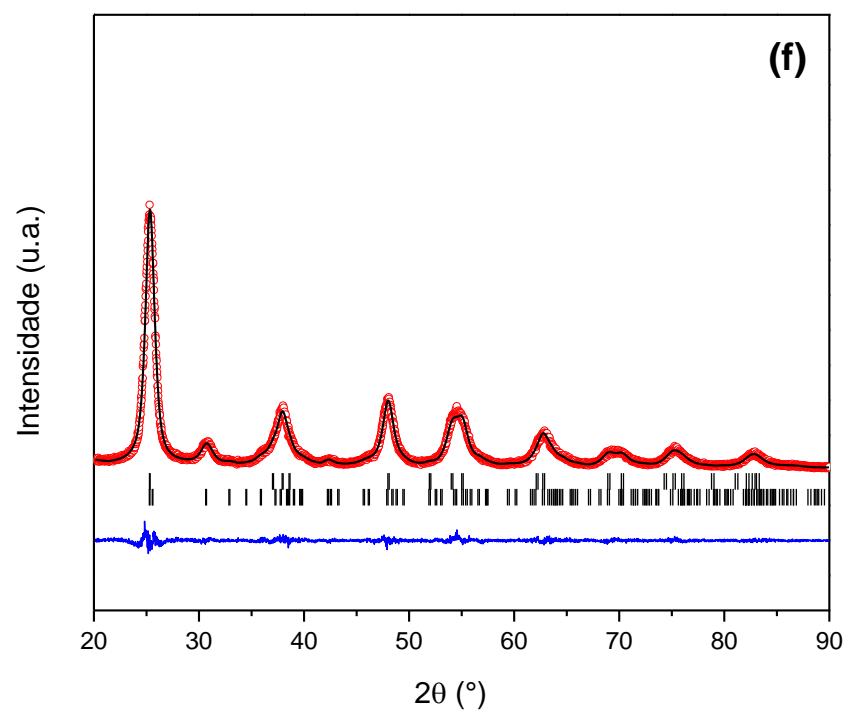
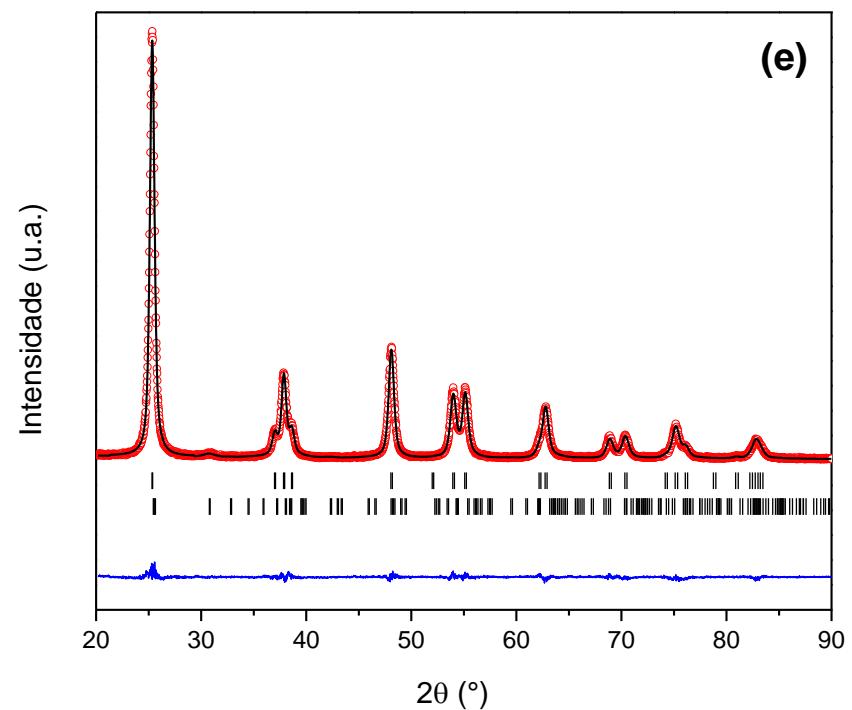


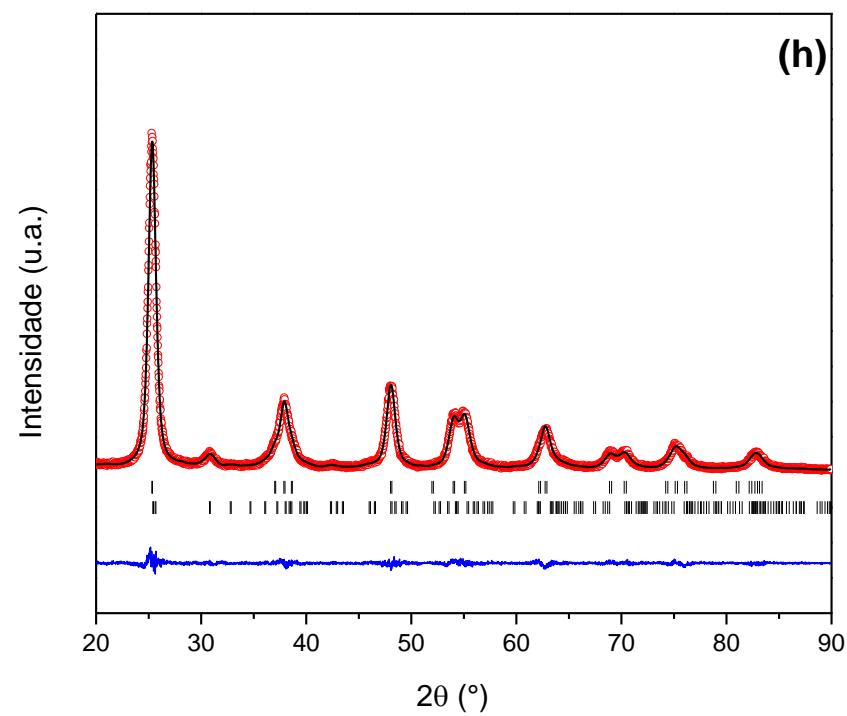
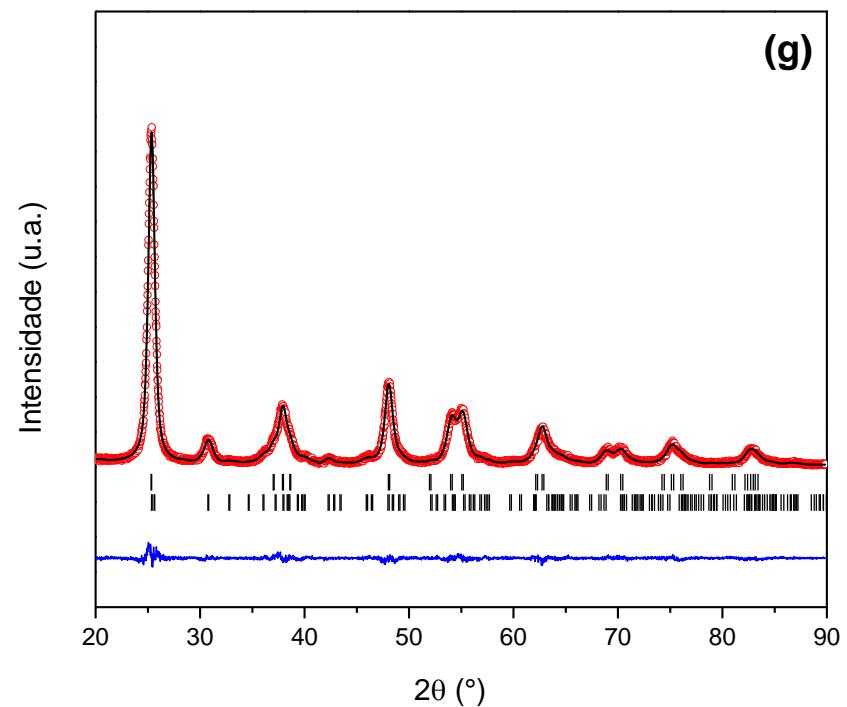
Fonte: Autor.

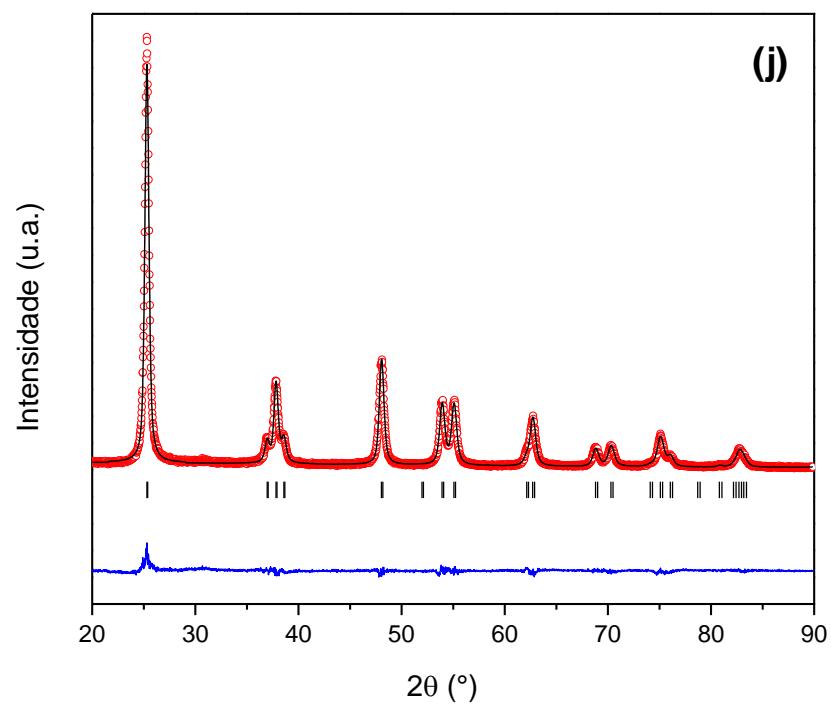
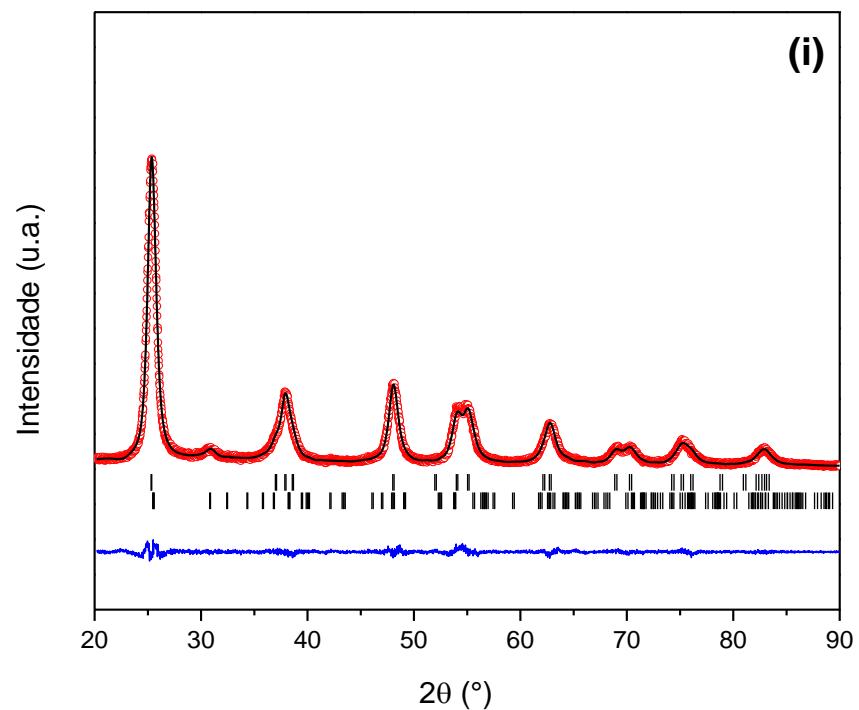
Anexo 4. Gráfico obtido após refinamento Rietveld para: (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -HIDRO, (c) N18,5 TiO_2 , (d) N18,5 TiO_2 -APÓS, (e) N18,5 TiO_2 -2, (f) N18,5 TiO_2 -HIDRO, (g) N37 TiO_2 , (h) Ag0,5 TiO_2 , (i) Ag5 TiO_2 e (j) Ag5 TiO_2 -2. (○) Experimental, (—) Calculado, (—) Experimental - Calculado, (|) Reflexões de Bragg para as fases anatase e broquita.











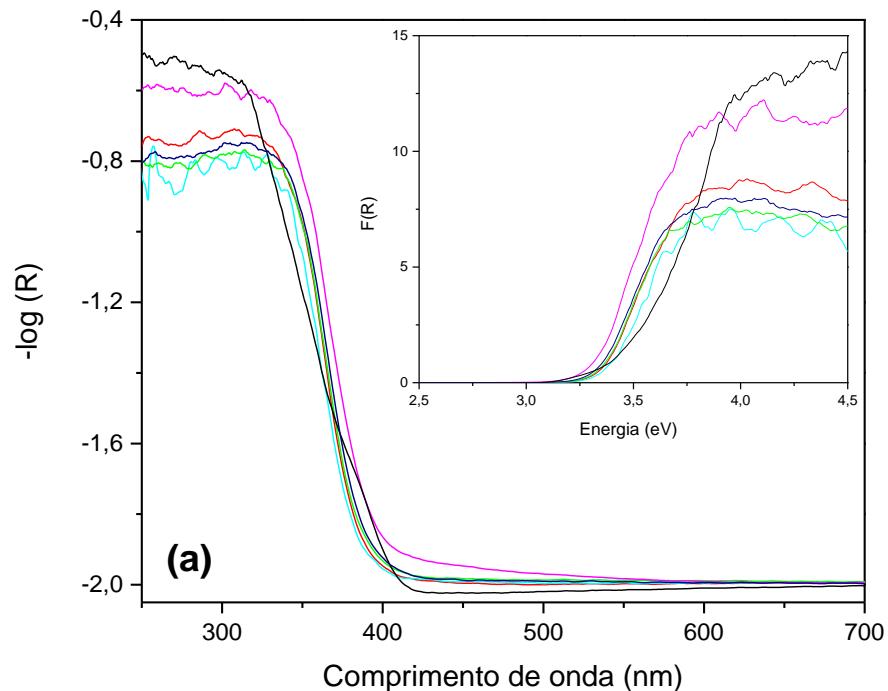
Fonte: Autor.

Anexo 4.1. Índices de qualidade do refinamento feito pelo método Rietveld. Fonte: Autor.

Catalisador	R _{Bragg} (%)		R _f (%)		χ^2	S
	Anatase	Broquita	Anatase	Broquita		
TiO ₂	2,100	4,79	1,340	2,760	1,57	1,27
TiO ₂ -HIDRO	0,865	1,46	0,680	0,805	1,33	1,15
Ag0,5TiO ₂	1,050	1,20	0,634	1,000	1,30	1,14
Ag5TiO ₂	0,839	1,46	0,566	0,995	1,43	1,19
Ag5TiO ₂ -2	3,170	—	1,700	—	2,39	1,41
N18,5TiO ₂ -APÓS	1,500	2,09	0,886	1,170	1,50	1,22
N18,5TiO ₂	0,885	1,33	0,597	0,980	1,33	1,15
N37TiO ₂	1,390	1,35	0,890	0,929	1,45	1,2
N18,5TiO ₂ -HIDRO	0,902	1,11	0,586	0,765	1,42	1,19
N18,5TiO ₂ -2	1,690	4,72	1,260	2,640	1,56	1,25
Ag0,5N18,5TiO ₂	0,677	1,20	0,470	0,998	1,29	1,14
Ag5N18,5TiO ₂	0,883	1,45	0,457	0,860	1,58	1,26
Ag0,5N37TiO ₂	0,780	1,22	0,520	0,909	1,27	1,13
Ag5N37TiO ₂	0,682	1,23	0,452	0,933	1,57	1,25
Ag0,5N18,5TiO ₂ -HIDRO	0,984	1,13	0,682	0,653	1,30	1,14
Ag5N18,5TiO ₂ -HIDRO	1,340	1,33	0,714	0,785	1,26	1,12
Ag5N18,5TiO ₂ -2	2,020	—	0,923	—	1,46	1,17

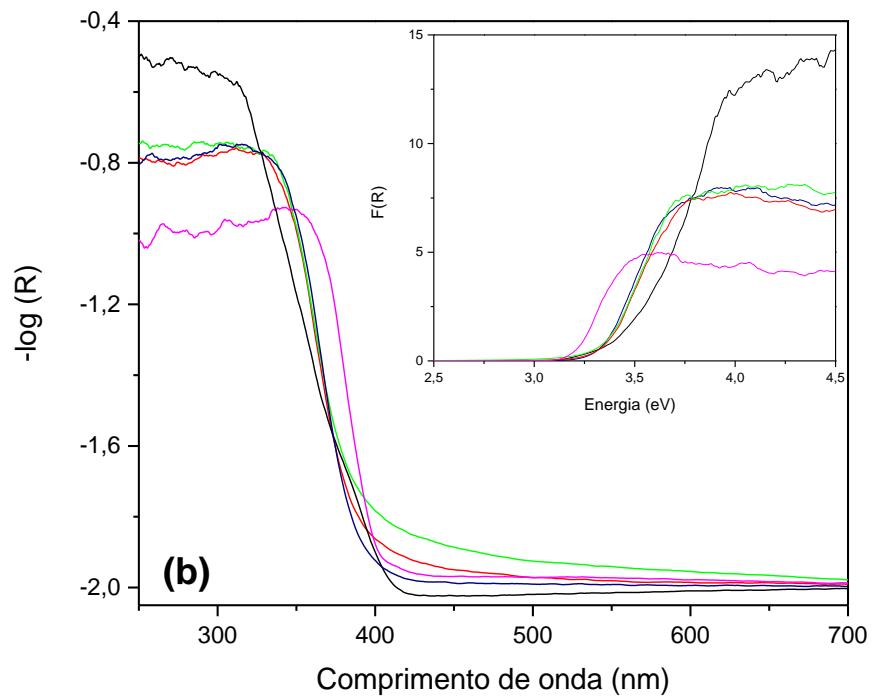
Anexo 5

(a) Espectros de reflectância difusa para: (—) N18,5TiO₂, (—) N18,5TiO₂-APÓS, (—) N18,5TiO₂-2, e (—) N18,5TiO₂-HIDRO, (—) TiO₂ e (—) TiO₂-P25. Inserto: F(R) vs Energia (eV).



Fonte: Autor.

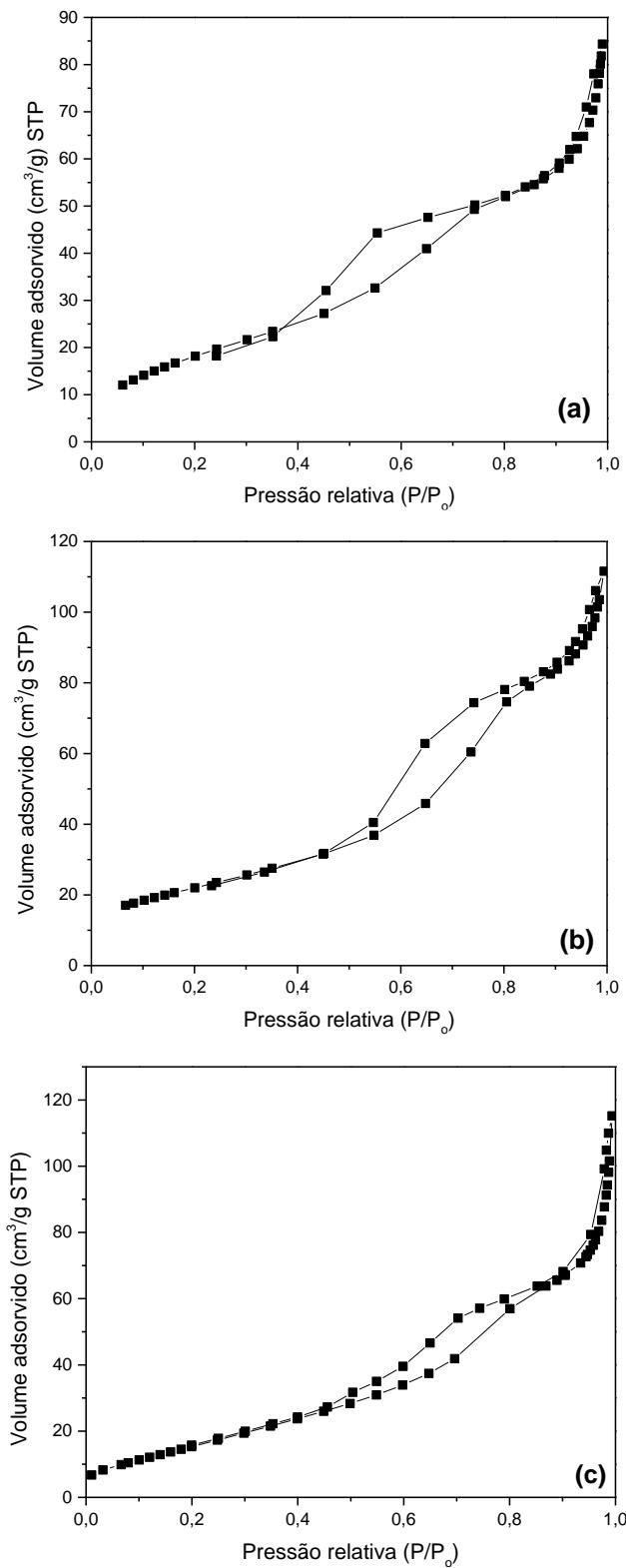
(b) Espectros de reflectância difusa para: (—) Ag0,5TiO_2 , (—) Ag5TiO_2 , (—) $\text{Ag5TiO}_2\text{-2}$, (—) TiO_2 e (—) $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Inserto: $F(R)$ vs Energia (eV).



Fonte: Autor.

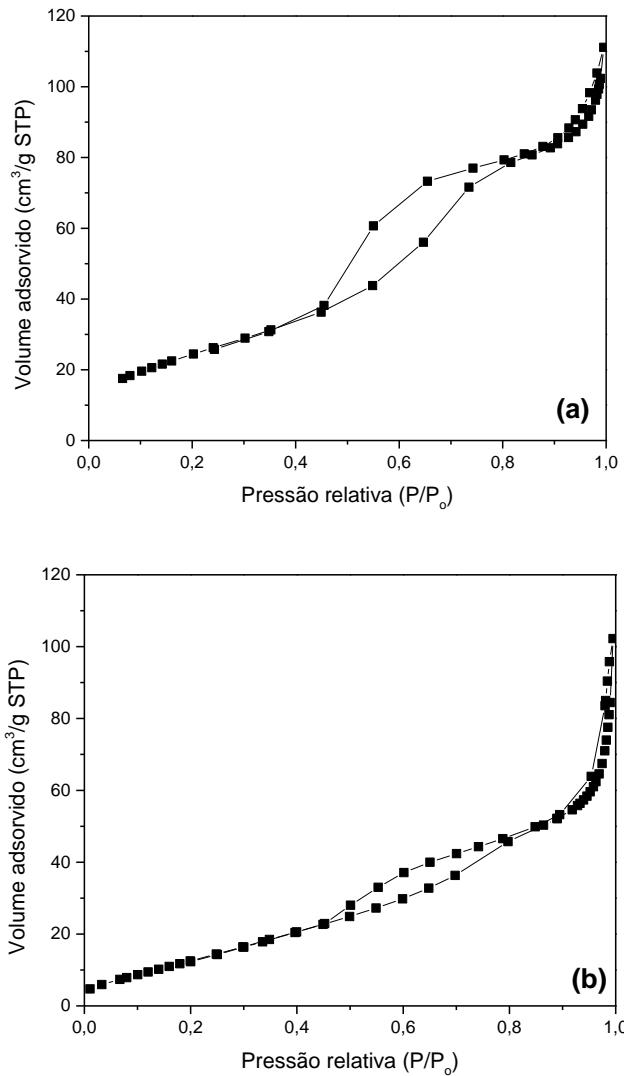
Anexo 6

(a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) N18,5TiO₂-APÓS, (b) N18,5TiO₂ e (c) N18,5TiO₂-2.



Fonte: Autor.

(b) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) Ag5TiO₂ e (b) Ag5TiO₂-2.



Fonte: Autor.

Anexo 7 - Espectros de absorção da descoloração da tartrazina em função do tempo e do photocatalisador: (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -HIDRO, (c) Ag0,5N18,5TiO_2 , (d) Ag5N18,5TiO_2 , (e) Ag0,5N37TiO_2 , (f) Ag5N37TiO_2 , (g) Ag0,5N18,5TiO_2 -HIDRO, (h) Ag5N18,5TiO_2 -HIDRO, (i) Ag0,5N18,5TiO_2 -2 e (j) Ag5N18,5TiO_2 -2. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 min; [Tartrazina] = 42,5 mg L⁻¹, [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹.

