



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

M.Sc. KAREN ARAÚJO BORGES

**SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 DOPADO COM
NITROGÊNIO**

Uberlândia

2015

KAREN ARAÚJO BORGES

**SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 DOPADO COM
NITROGÊNIO**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Otavio Toledo Patrocínio

Uberlândia

2015

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

B732s Borges, Karen Araújo, 1987-
2015 Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica de
TIO₂ dopado com nitrogênio / Karen Araújo Borges. - 2015.
103 f. : il.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
Coorientador: Antônio Otavio Toledo Patrocínio.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

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



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 38/PPQUI.**

DATA: 17/07/2015

DISCENTE: Karen Araújo Borges

MATRÍCULA: 11123QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores otimizados baseados no óxido de titânio dopado com nitrogênio.

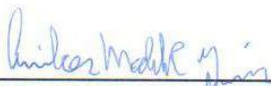
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


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

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de novos materiais.

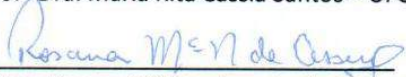
Às nove horas do dia dezessete de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Amilcar Machulek Júnior, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul; Maria Rita Cássia Santos, da Universidade Federal de Goiás, Rosana Maria Nascimento de Assunção e Sheila Cristina Canobre, do Instituto de Química da UFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, 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 Regulamentar 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 sequência, 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) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TiO₂ DOPADO COM NITROGÊNIO.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. 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 12 horas e 06 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Amilcar Machulek Júnior – UFMS


Profª Dra. Sheila Cristina Canobre – IQUFU


Profª Dra. Maria Rita Cássia Santos – UFG


Profª Dra. Rosana Mª Nascimento de Assunção –
IQUFU


Professor(a) Orientador(a): Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

Agradecimentos

Meus sinceros votos de agradecimentos,

A Deus, que me acompanha e protege em todos os momentos de minha vida e a quem recorro nos momentos de dificuldade e sempre encontro amparo.

Ao Professor Antonio Eduardo, pela acolhida gentil em seu laboratório, desde o mestrado e cuja preciosa orientação, aliada à generosa transmissão de conhecimentos foram imprescindíveis neste trabalho.

Ao professor Antônio Otávio pela co-orientação e fundamental contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Manuel, que infelizmente não está mais entre nós, mas a quem não poderia deixar de agradecer, pois foi com quem eu iniciei a pesquisa acadêmica, e quem me incentivou a cursar a pós graduação.

Aos amigos do Laboratório de Fotoquímica, pela amizade, constante apoio e colaboração prestada no decorrer da pesquisa.

Meus respeitosos agradecimentos aos professores da banca do exame de qualificação (Rodrigo, Rosana e Sheila), e também aos professores Amilcar e Maria Rita, membros externos da banca examinadora de defesa, que tiraram o seu valioso tempo para participarem deste momento e darem suas valiosas contribuições.

À Fundação CAPES pela bolsa concedida.

À minha família, pais, irmãos e noivo, por todo apoio ao longo de todos esses 10 anos de estudo, entre Graduação, Mestrado e Doutorado. Com toda certeza, não teria conseguido chegar ao fim desta etapa da minha vida sem vocês.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.

Resumo

Com a finalidade de obter um fotocatalisador com atividade fotocatalítica melhorada otimizou-se a rota de síntese para a obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio dopado com nitrogênio. A partir deste procedimento foi possível obter um fotocatalisador capaz de descolorir em 100% o corante Ponceau 4R (P4R), e mineralizar 64% sua carga orgânica. Os catalisadores que apresentaram a maior e menor atividade fotocatalítica, e o óxido não dopado foram analisados por difração de raios-X, que mostrou a predominância da fase cristalina anatase nos óxidos dopados. Além disso, no óxido não dopado, além da fase anatase constatou-se, usando o método de Rietveld, a presença de 17,3 % da fase broquita. Por espectroscopia de reflectância difusa observou-se, para os óxidos dopados, um pequeno deslocamento da absorção de luz para a região do visível, com destaque para o óxido com a maior atividade fotocatalítica, que apresentou um “*band gap*” de 3,29 eV. Este óxido, (K1), apresentou área específica de 63,03 g/m², enquanto que para o de menor atividade fotocatalítica, (K2), foi de 12,82 g/m². Por espectroscopia Raman verificou-se que as amostras dopadas são mais ordenadas que a amostra não dopada. Por outro lado, não foram observados modos vibracionais relacionados ao nitrogênio. Os espectros de infravermelho mostraram que a calcinação dos óxidos dopados causa uma perda considerável no conteúdo de nitrogênio, o que é confirmado por medidas de XPS. Para o catalisador K1 foram realizados experimentos em escala de laboratório com o intuito de otimizar as condições reacionais para a mineralização do P4R. Foram avaliados o efeito da concentração do substrato, concentração do catalisador e pH do meio reacional, onde os melhores resultados (85% de mineralização) foram obtidos utilizando-se 15 mg/L do P4R, 100 mg/L do catalisador, em pH 6.4. Os testes fotocatalíticos feitos sob irradiação solar evidenciaram que a dopagem amplia a atividade fotocatalítica sob irradiação no UV-A e visível, já que com 600 kJ m⁻² (equivalente a 9 minutos de reação nos experimentos em escala de bancada) de radiação UV-A acumulada, 100% do corante foi mineralizado com o catalisador dopado, e apenas 77% com o seu similar não dopado.

Palavras-Chave: Dióxido de Titânio, Otimização, Dopagem, Nitrogênio, fotocatalise heterogênea, mineralização, carga orgânica.

Abstract

The optimization of the synthetic route of titanium dioxide nanoparticles doped with nitrogen was carried out in order to obtain photocatalysts with improved photocatalytic activity. Thereby, from the synthesized photocatalysts was possible to reach about 100% discoloration and 64% mineralization of Ponceau 4R (P4R) dye. Both doped (with largest and smallest photocatalytic activity) and undoped catalysts were analyzed by X-ray diffraction showing the predominance of the crystalline anatase phase. Besides, using the Rietveld method, the results showed 17.3% of brookite phase in the undoped oxides. By further analysis of diffuse reflectance spectroscopy was observed that doped catalysts presented slight shift on absorption band to the visible region, highlighting the best photocatalytic activity of the oxide with a band gap of 3.29 eV. This oxide (K1) exhibited specific area of 63.03 g/m² while the oxide with lower photocatalytic activity (K2) exhibited a specific area of 12.82 g/m². The Raman spectroscopy analysis showed that doped samples are more ordered than no doped, and vibrational modes related to nitrogen was not observed. Infrared spectra showed that calcination of the doped oxides leads to considerable loss in nitrogen content, and this is corroborated by the XPS measurements. Photocatalytic assays were carried out on laboratory scale using K1 catalyst in order to optimize the mineralization of P4R. Thus, the substrate concentration, catalyst concentration and pH of reaction medium were evaluated and the best result was 85% mineralization using 15 mg/L of P4R, 100 mg/L of catalyst and pH 6.4. Additional photocatalytic tests were conducted under solar radiation showing that doping increases photocatalytic activity under UV-A and visible irradiation, since 600 kJ of accumulated UV-A radiation (referring to 9 minutes of reaction time in bench scale) proved to be enough to reach 100% mineralization of dye using doped catalyst against 77% mineralization using undoped catalyst.

Keywords: Titanium dioxide, Optimization, Doping, Nitrogen, heterogeneous photocatalysis, mineralization, organic charge.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estrutura cristalina da anatase, rutilo e broquita (FONTE: O Autor). | 15 |
| Figura 2. a) Esquema representativo das bandas de valência e condução do TiO_2 sem a dopagem e com dopagem com nitrogênio b) Representação da dopagem com nitrogênio substitucional e intersticial (Zhao e Liu, 2008)..... | 18 |
| Figura 3. Representação da estrutura do azocorante Ponceau 4R [(4E)-5-oxo-1-(4-fenilssulfonato)-4-[(4-fenilssulfonato) hidrazono]-3-pirazolcarboxilato trissódico] na sua forma neutra. | 29 |
| Figura 4. Esquema representativo do reator fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório: (1) Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Bomba hidráulica, (4) Reservatório, (5) Sistema de resfriamento.. | 36 |
| Figura 5. Gráfico de Pareto obtido a partir do tratamento estatístico do processo de síntese do TiO_2 dopado com nitrogênio..... | 41 |
| Figura 6. Superfície de resposta obtida pela otimização da temperatura da mufla vs tempo de calcinação. | 45 |
| Figura 7. Mineralização (a) e descoloração (b) do corante Ponceau 4R sob ação dos catalisadores K1 (●) e K2 (■) e TiO_2 (▲)..... | 47 |
| Figura 8. Contantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem de descoloração (●) e mineralização (■) do corante P4R sob ação dos catalisadores TiO_2 (a), K1 (b) e K2 (c). Condições reacionais: $[\text{P4R}] = 31,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{catalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,4$ | 49 |
| Figura 9. Difração de raios-X das amostras de TiO_2 sintetizadas: TiO_2 (—), K1 (—) e K2 (—)..... | 53 |
| Figura 10. Gráfico obtido pelo refinamento Rietveld do catalisador TiO_2 (a) e K1 (b). | 56 |
| Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores K1 (a) e K2 (b). | 59 |
| Figura 12. Representação dos seis tipos principais de isoterma: I, sólidos microporosos; II, sólidos não porosos; III, sólidos macroporosos; IV e V, sólido mesoporoso; VI, sólido não poroso com superfície uniforme (Barrett <i>et al.</i> , 1951). | 61 |
| Figura 13. Espectro de reflectância UV-Vis dos catalisadores TiO_2 (—) K1 (—) e K2 (—) | 65 |
| Figura 14. Relação entre a função de Kubelka Munk, $F(R)$, e a energia da radiação incidente para o TiO_2 (—) K1 (—) e K2 (—)..... | 66 |
| Figura 15. Aparência dos catalisadores TiO_2 (a) e K1 (b). | 68 |

| | |
|---|----|
| Figura 16. Espectro Raman dos catalisadores sintetizados: TiO ₂ não dopado (—), K1 (—) e K2 (—). Inseto: Bandas em 248 cm ⁻¹ , 320 cm ⁻¹ , 366 cm ⁻¹ e 450 cm ⁻¹ no TiO ₂ não dopado, atribuídas à fase broquita. | 70 |
| Figura 17. Espectros FT-IR das amostras de TiO ₂ não dopado (—), K1 (—) e K2 (—) sem calcinação (a) e com calcinação (b). | 72 |
| Figura 18. Espectros de XPS dos catalisadores (a) K1 calcinado a 333°C e (b) K2 calcinado a 500°C | 75 |
| Figura 19. Espectro de XPS do catalisador K1 antes do tratamento térmico..... | 76 |
| Figura 20. Deconvolução do sinal correspondente ao N 1s no catalisador K1 antes do tratamento térmico. | 77 |
| Figura 21. (a) Influência da concentração de corante (10 ppm (■); 15 ppm (●), 20 ppm (▲), 30 ppm (▼) e 40 ppm (◆)) sobre a mineralização promovida pelo catalisador K1. (b) Percentagem de mineralização em função do aumento na concentração de corante. [Catalisador] = 100 mg.L ⁻¹ ; pH=6,4..... | 79 |
| Figura 22. (a) Influência da concentração de catalisador (50 ppm (■); 100 ppm (●), 150 ppm (▲), 175 ppm (◆) e 200 ppm (▼)) sobre a atividade fotocatalítica. (b) Percentagem de mineralização em função do aumento na concentração de catalisador. Condições utilizadas nos ensaios: [P4R] = 15 mg L ⁻¹ e pH= 6,4. | 81 |
| Figura 23. Influência do pH do meio sobre a atividade fotocatalítica na mineralização do corante Ponceau 4R: pH 3,0 (■); pH 6,4 (●) e e pH 10,0 (▲). Condições experimentais: [P4R] = 15 mg L ⁻¹ , [K1] = 100 mg L ⁻¹ | 83 |
| Figura 24. (a) Descoloração e (b) mineralização do corante Ponceau 4R usando o K1 (■) e TiO ₂ não dopado (●) sob radiação solar..... | 85 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese, do TiO_2 dopado ou não, caracterização e ensaios fotocatalíticos. | 31 |
| Tabela 2. Equipamentos utilizados na síntese, do TiO_2 dopado ou não, caracterização e ensaios fotocatalíticos. | 32 |
| Tabela 3. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na síntese do TiO_2 dopado com nitrogênio. | 34 |
| Tabela 4. Planejamento experimental para a síntese de TiO_2 dopado com nitrogênio. | 34 |
| Tabela 5. Planejamento experimental da síntese de TiO_2 dopado com nitrogênio. | 40 |
| Tabela 6. Melhor condição experimental obtida através do planejamento experimental. | 43 |
| Tabela 7. Matriz do planejamento composto central para a síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ | 44 |
| Tabela 8. Condições operacionais para a síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ otimizado (catalisador K1). | 46 |
| Tabela 9. Condições operacionais para a síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ com menor taxa de mineralização (catalisador K2). | 46 |
| Tabela 10. Constantes cinéticas de mineralização e descoloração e tempos de meia-vida do Ponceau 4R por via fotocatalítica induzida pelo TiO_2 não dopado e pelos catalisadores dopados com nitrogênio (K1 e K2). | 51 |
| Tabela 11. Índices de qualidade de refinamento pelo método Rietveld para os catalisadores TiO_2 e K1. | 58 |
| Tabela 12. Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, tamanho de partícula e coordenadas atômicas, obtidos pelo refinamento de Rietveld para os catalisadores TiO_2 e K1. | 58 |
| Tabela 13. Área superficial, volume, tamanho e diâmetro de poros dos catalisadores K1 e K2 | 64 |

Lista de Abreviações

BC – Banda de Condução;

BV – Banda de Valência;

CCD – “*Central Composite Design*”;

COT – Carbono Orgânico Total;

DRX – Difractometria de Raios-X;

ERD – Espectroscopia por Reflectância Difusa;

E_g – Energia de “*band gap*”;

e⁻ – Elétron transferido para a banda de condução;

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy;

h⁺ - Vacância produzida na banda de valência com a transferência de elétron para a banda de condução;

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada;

JCPD - Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Comitê Misto sobre Normas difração de pó;

K1 – Catalisador TiO₂-N otimizado

K2 – Catalisador TiO₂-N com a menor taxa de mineralização obtido pelo planejamento

PCZ – Ponto de Carga Zero;

UV – Ultravioleta;

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X;

Sumário

| | |
|---|----|
| Agradecimentos | 5 |
| Resumo | 6 |
| Lista de Figuras | 8 |
| Lista de Tabelas | 10 |
| 1. Introdução | 14 |
| 1.1. Dióxido de titânio | 14 |
| 1.2.1. Dopagem com nitrogênio | 17 |
| 1.3. Metodologias de síntese e morfologias dos óxidos obtidos | 19 |
| 1.3.1. Síntese pelo método sol-gel | 20 |
| 1.3.2. Precipitação Homogênea | 21 |
| 1.4. Principais técnicas aplicadas na remediação ambiental | 22 |
| 1.4.1. Técnicas Convencionais | 22 |
| 1.4.2. Fotocatálise Ambiental | 22 |
| 1.5. Quimiometria | 26 |
| 2. Objetivos | 30 |
| 2.1. Objetivos Gerais | 30 |
| 2.2. Objetivos específicos | 30 |
| 3. Materiais e Métodos | 31 |
| 3.1. Reagentes | 31 |
| 3.2. Equipamentos | 31 |
| 3.3. Síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ | 33 |
| 3.4. Ensaio Fotocatalítico em escala de bancada | 35 |
| 3.6. Caracterização dos catalisadores | 37 |
| 3.6.1. Difractometria de Raios-X (DRX) | 37 |
| 3.6.3. Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa (ERD) | 38 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.6.4. | Área superficial, volume e diâmetro de poros | 38 |
| 3.6.5. | Espectroscopia Raman | 38 |
| 3.6.6. | Espectroscopia no Infravermelho | 39 |
| 3.6.7. | Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) | 39 |
| 4.0. | Resultados e Discussão | 39 |
| 4.1. | Planejamento Experimental | 39 |
| 4.2. | Planejamento Composto Central (CCD) | 43 |
| 4.3. | Caracterização dos fotocatalisadores | 52 |
| 4.3.1. | Difração de Raios X (DRX) | 52 |
| 4.3.2. | Área Superficial, volume e diâmetro de poros | 59 |
| 4.3.3. | Espectroscopia por reflectância difusa (ERD) | 65 |
| 4.3.4. | Espectroscopia Raman | 69 |
| 4.3.5. | Espectroscopia no Infravermelho | 71 |
| 4.3.6. | Espectroscopia por Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) | 74 |
| 4.4. | Ensaio fotocatalítico | 78 |
| 4.4.1. | Influência da concentração inicial de corante | 79 |
| 4.4.2. | Influência da concentração do catalisador | 80 |
| 4.4.3. | Influência do pH da solução | 82 |
| 4.4.4. | Fotocatálise solar | 84 |
| 5. | Conclusões | 86 |
| 6. | Sugestão para trabalhos futuros | 88 |
| 7. | Referências | 89 |
| 8. | Anexos | 100 |

1. Introdução

1.1. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio em forma nanoestruturada tem atraído interesse em diversas áreas de pesquisas, com destaque para aplicação na fotocatalise heterogênea (Bengtsson e Castellote, 2014; Lang *et al.*, 2014; Liu e Zhao, 2014; Lu e Yao, 2014), em células solares (Chao *et al.*, 2014; Kyaw *et al.*, 2014; Pai *et al.*, 2014; Patrocinio *et al.*, 2014; Paula *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2014; Wang e Liu, 2014) e produção de hidrogênio (Liu, B. *et al.*, 2014; Ramalingam e Kannan, 2014; Wu *et al.*, 2014). Isto se deve as propriedades elétricas e óticas do TiO_2 , que é um semicondutor com gap de energia na região do ultravioleta (387 nm) que permite a sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm) (Zhang *et al.*, 2012).

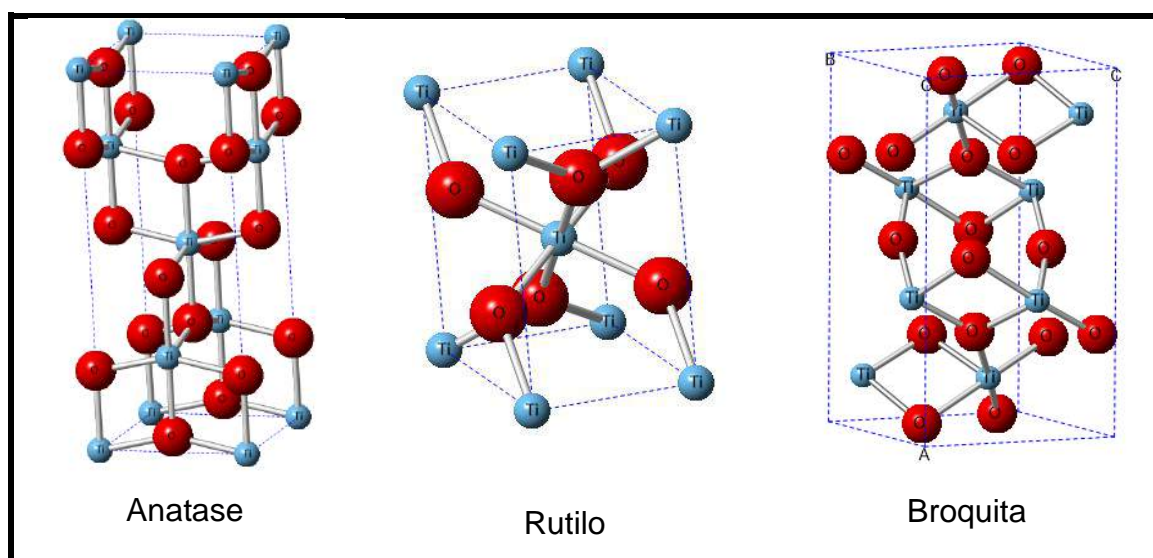
O TiO_2 é um semicondutor do tipo n e dessa forma o seu nível de Fermi (último nível eletrônico ocupado) está localizado próximo a extremidade inferior da banda de condução.

O TiO_2 é encontrado em três fases cristalinas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica), onde a fase anatase é a de maior fotoatividade, devido a sua maior energia de band gap e também a sua microestrutura cristalina que promovem uma melhor separação de carga inibindo a recombinação dos elétrons fotoexcitados. (Livraghi *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; El Saliby *et al.*, 2011). O polimorfo broquita é o menos estudado dentre os três. Tais estudos foram parcialmente prejudicados pela dificuldade de sintetizar a broquita pura, ou seja, desacompanhada de anatase e / ou fase rutilo. Nos últimos anos, no entanto, há um interesse crescente para este polimorfo e vários métodos de preparação de broquita pura estão sendo desenvolvidos (Osei *et al.*, 2014; Zou *et al.*, 2014; Kaplan *et al.*, 2015; Lopez-Munoz *et al.*, 2015) revelando um elevado potencial de aplicação em células solares e fotocatalise ambiental (Addamo *et al.*, 2006; Magne *et al.*, 2011).

Anatase e rutilo apresentam estrutura tetragonal onde a célula unitária da anatase apresenta três moléculas de TiO_2 enquanto que no rutilo existem duas moléculas de TiO_2 por célula unitária (Liu *et al.*, 2010).

As células unitárias tanto do rutilo quanto da anatase, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas do rutilo e da anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. No rutilo cada octaedro está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para a anatase cada octaedro está em contato com 8 vizinhos (Figura 1). (Chen e Mao, 2007; Gordon *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012).

Figura 1. Estrutura cristalina da anatase, rutilo e broquita (FONTE: O Autor).



Tanto a fase rutilo quanto a anatase e broquita possuem bandas de valência preenchidas compostas por orbitais O (2p) e bandas de condução vazias compostas por orbitais Ti (3d), (4s) e (4p). Além disso, vale ressaltar que o TiO_2 é comumente não-estequiométrico, possuindo defeitos intrínsecos em sua rede os quais incluem vacâncias de oxigênio, de titânio e/ou titânio intersticial. Esses defeitos estruturais tem grande importância nas suas propriedades eletrônicas as quais podem favorecer ou atrapalhar a atividade fotocatalítica do material (Leong *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2014).

O dióxido de titânio é um excelente fotocatalisador na região do ultravioleta. Porém, exibe uma baixa eficiência de absorção de radiação visível. Por este motivo muitas pesquisas tem sido focadas no aprimoramento do material no sentido de promover a absorção da luz na região do visível através de dopagens do TiO₂ (Mamane *et al.*, 2014; Munoz-Batista *et al.*, 2014; Xue *et al.*, 2015).

1.2. Dopagem

A utilização de fotocatalisadores baseados no TiO₂ tem sido restringida por sua elevada energia de “*bandgap*” (Para a fase anatase, $E_g = 3,2$ eV) que exige a utilização de radiação ultravioleta ($\lambda < 388$ nm) para sua fotoativação (Liu *et al.*, 2010; Machado *et al.*, 2012; Machado, A. E. H. *et al.*, 2013; Lang *et al.*, 2014; Liu, B. *et al.*, 2014). Assim, fotocatalisadores a base de TiO₂ apresentam baixa absorção de luz visível e, conseqüentemente, apenas 5% da radiação solar pode ser utilizada (Gupta e Tripathi, 2012). Portanto, um grande esforço tem sido feito para o desenvolvimento de fotocatalisadores que possam utilizar eficientemente a energia solar (Machado *et al.*, 2012; Vaiano *et al.*, 2014).

Um dos métodos mais promissores para estender as propriedades de absorção de luz do TiO₂ é a dopagem, que também pode trazer outras vantagens como a diminuição da taxa de recombinação de elétrons e buracos e o aumento da cristalinidade das nanopartículas (Iliev *et al.*, 2010; El Saliby *et al.*, 2011).

Geralmente, os dopantes podem ser introduzidos no TiO₂ em três momentos diferentes durante o processo de síntese. O primeiro é na solução inicial do precursor, que também é chamado de “*method one-pot*”. O segundo é depois da hidrólise do precursor mas antes do processo de calcinação, o que costuma ser chamado de “*impregnation method*”. A última é após o processo de calcinação, nomeado como método de pós-tratamento (Zhao e Liu, 2008; Devi e Kavitha, 2013).

A dopagem do TiO₂ pode ser feita utilizando ânions não-metálicos (Iliev *et al.*, 2010; Liu, B. *et al.*, 2014), cátions metálicos (Marschall e Wang, 2014; Wang, L. J. *et al.*, 2014) e metais nobres (Mahmoud *et al.*, 2012; Ayati *et al.*, 2014).

Os metais nobres, como Pt, Au, Pd, Rh, e Ag são eficazes para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂. Isto porque os níveis de Fermi destes metais

possuem menor energia que no TiO_2 . Assim, os fotoelétrons excitados podem ser transferidos da banda de condução (BC) para as partículas de metal depositadas sobre a superfície do TiO_2 . Essas ações tendem a reduzir enormemente a possibilidade de recombinação elétron-buraco, resultando em uma eficiente separação de cargas e elevada atividade fotocatalítica (El Saliby *et al.*, 2011; Babu *et al.*, 2012; Ayati *et al.*, 2014).

Apesar da melhoria na atividade fotocatalítica do TiO_2 com a utilização de dopantes metálicos, estudos mostram que os materiais dopados com cátions metálicos podem sofrer instabilidade térmica e aumento dos centros de recombinação dos transportadores de carga dependendo do tipo, concentração e distribuição eletrônica de elétrons d do dopante utilizado (Devi *et al.*, 2009; Machado *et al.*, 2012).

Por outro lado, a dopagem com espécies não-metálicas, tais como C, S, B, F, e N têm se mostrado mais eficiente no sentido de melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 sob ação de radiação visível (Devi e Kavitha, 2013; Liu, B. *et al.*, 2014).

1.2.1. Dopagem com nitrogênio

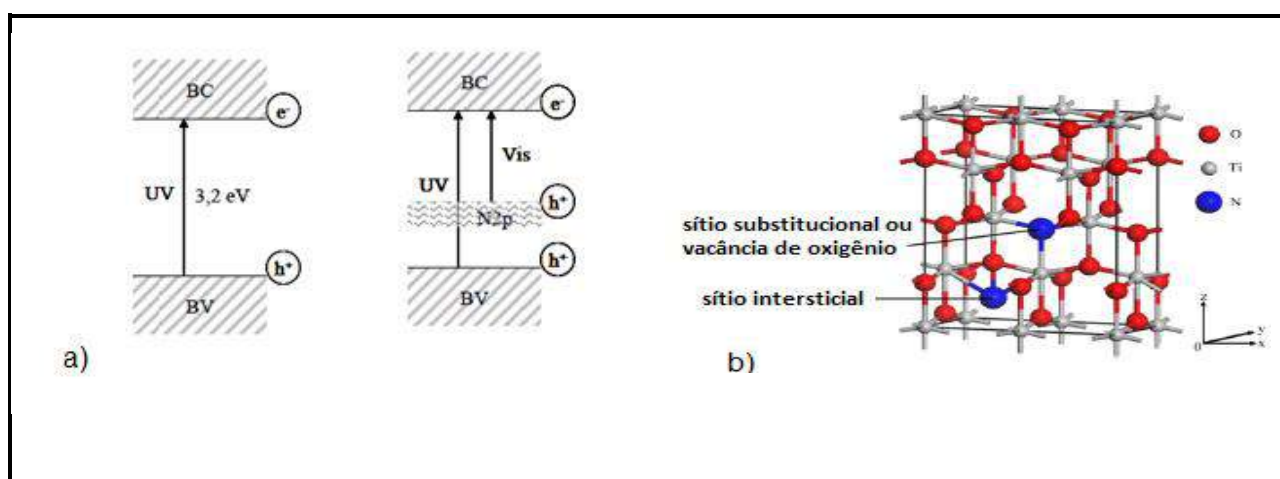
Dentre os tipos de dopantes utilizados para aumentar a eficiência fotocatalítica sob irradiação no visível destaca-se o nitrogênio (Graciani *et al.*, 2008; Zhao e Liu, 2008; Wang *et al.*, 2010). A dopagem de nitrogênio na matriz de TiO_2 é benéfica do ponto de vista da sua dimensão atômica, comparável com o oxigênio, baixa energia de ionização e formação de centro metaestável. A substituição do nitrogênio altera as propriedades eletrônicas e estruturais da superfície de TiO_2 , tendo em vista que o primeiro determina a faixa de resposta da luz e o último controla a transferência dos portadores de carga na superfície (Devi e Kavitha, 2013).

O mecanismo da dopagem do TiO_2 com nitrogênio ainda é desconhecido e várias hipóteses têm sido apresentadas. Asahi e colaboradores (Asahi *et al.*, 2001) propuseram que o nitrogênio substitui o oxigênio do TiO_2 , que contribui para o estreitamento do “bandgap” devido à mistura dos estados N 2p com O 2p.

Irie e coautores (Irie *et al.*, 2003) propuseram que a dopagem cria níveis de energia acima da banda de valência do TiO_2 reduzindo o seu “bandgap” e consequentemente aumentando a absorção de luz com comprimentos de onda menores que 550 nm. Lindgren et al. (Lindgren *et al.*, 2003) também efetuaram medições fotoeletroquímicas para confirmar que os estados de nitrogênio criados estavam localizados perto da banda de valência e que a posição da banda de condução mantém-se inalterada com a dopagem.

Ihara et al. (Ihara *et al.*, 2003) sintetizaram TiO_2 com estequiometria deficiente em oxigênio e concluíram que os sítios deficientes em oxigênio foram os responsáveis pela resposta à luz visível e a presença de nitrogênio apenas melhorou a estabilização destas vacâncias de oxigênio. Além disso, Serpone (Serpone, 2006) argumentou que a ativação do TiO_2 sob luz visível é o resultado da formação de centros de cor associados com as vacâncias de oxigênio criadas durante a dopagem. A Figura 2 apresenta os esquemas representativos das bandas de condução e valência do TiO_2 sem dopante e com a dopagem de nitrogênio (substitucional e intersticial).

Figura 2. a) Esquema representativo das bandas de valência e condução do TiO_2 sem a dopagem e com dopagem com nitrogênio **b)** Representação da dopagem com nitrogênio substitucional e intersticial (Zhao e Liu, 2008)



Muitos métodos de síntese utilizando diferentes compostos como fonte de nitrogênio são descritos na literatura para realizar este tipo de dopagem (Asahi *et al.*,

2001; Huang, Y. *et al.*, 2007; Gorska *et al.*, 2008; Babu *et al.*, 2012; Devi e Kavitha, 2013).

Iliev e coautores (Iliev *et al.*, 2010) sintetizaram N-TiO₂ utilizando solução aquosa de uréia durante a hidrólise do precursor metálico. O óxido obtido foi cristalizado por calcinação obtendo-se um material com coloração amarela e absorção de luz com comprimento de onda em torno de 460 nm.

Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2010) obtiveram nanopartículas de TiO₂ dopado com nitrogênio a partir do tratamento térmico do TiO₂-P25 em atmosfera de NH₃. O material calcinado a 600 °C apresentou uma maior absorção de luz visível na região entre 400-520 nm, atribuída à presença de nitrogênio na forma de NO na superfície do TiO₂.

1.3. Metodologias de síntese e morfologias dos óxidos obtidos

Muitas metodologias têm sido adotadas para a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio. Dentre elas destaca-se o método sol-gel e precipitação homogênea devido à capacidade de um controle mais preciso no tamanho e morfologia das nanopartículas sintetizadas. (Laranjo *et al.*, 2014; Mohammadi *et al.*, 2014; Yadav *et al.*, 2014).

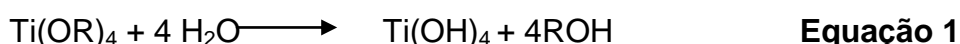
A eficiência fotocatalítica de um catalisador está diretamente relacionada com suas características morfológicas e estruturais, as quais dependem da metodologia de síntese adotada. E, dependendo da metodologia de síntese utilizada é possível obter nanopartículas na forma de filmes, esferas, nanotubos, nanobastões, nanofolhas, entre outros (Gupta e Tripathi, 2012) (Izadyar *et al.*, 2013).

Assim, esforços têm sido dispendidos no desenvolvimento de métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada (Luevano-Hipolito *et al.*, 2014; Mohammadi *et al.*, 2014; Myilsamy *et al.*, 2015).

1.3.1. Síntese pelo método sol-gel

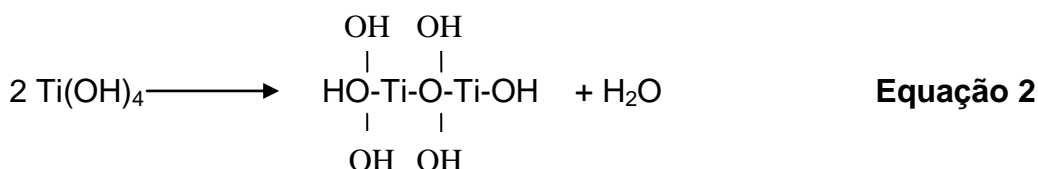
O método sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânica e inclui basicamente quatro etapas (Gupta e Tripathi, 2012; Wang, Y. *et al.*, 2014):

- a) Na primeira, ocorre a hidrólise dos precursores (alcóxidos) metálicos com água ou álcool:



Em que R é um grupo alquílico.

- b) Em seguida, moléculas hidrolisadas reagem entre si em uma reação de policondensação.



- c) Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxiânions metálicos.
- d) Após a condensação, o solvente é removido por secagem e o produto formado a calcinação em temperaturas mais elevadas a fim de assegurar a remoção total do precursor orgânico por decomposição, e cristalizar os óxidos formados, já que na maioria das vezes o material obtido encontra-se amorfo.

O método sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação, tais como: homogeneidade, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações, simplicidade no processo de síntese, obtenção de materiais com alta pureza, etc (Pai *et al.*, 2014).

Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor utilizado, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanho, morfologia e estado de aglomeração controlados (Gupta e Tripathi, 2012; Kessler, 2013; Liu, N. *et al.*, 2014).

Huang e colaboradores (Huang, Y. *et al.*, 2007) obtiveram nanopartículas de TiO₂ dopado com nitrogênio pelo método sol-gel utilizando tetrabutyl-titanato como precursor de titânio e álcool anidro. Essa mistura resultou em um gel que foi deixado em agitação por 24 horas e posteriormente seco e calcinado em diferentes temperaturas. Essa metodologia de síntese permitiu obter um material capaz de decompor totalmente o 4-clorofenol por irradiação visível.

1.3.2. Precipitação Homogênea

Quimicamente, a formação de um precipitado em uma solução pode ocorrer por dois fatores: devido a mudanças físicas no meio reacional (mudança de temperatura, pH, evaporação do solvente, concentração do reagente, dentre outros), ou por reações químicas (adição de ácidos ou bases, utilização de agentes complexantes). Ao controlar estes fatores que determinam o processo de precipitação, pode-se obter nanopartículas com tamanho e distribuição controlada (Machado, A. E. H. *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2014; Luevano-Hipolito *et al.*, 2014).

Especificamente na síntese de óxidos, a precipitação ocorre pela adição de bases (NaOH, NH₄OH, Uréia) na solução contendo o precursor metálico. O óxido formado necessita de tratamento térmico, normalmente por calcinação, para sua cristalização (Gupta e Tripathi, 2012).

A principal desvantagem desse método é a dificuldade no controle do tamanho de partícula, pois precipitações muito rápidas podem causar a formação de partículas muito grandes (fora da escala nanométrica). Dessa forma, o controle da temperatura do meio reacional é um fator importante no processo de precipitação. Trabalhos sugerem que a utilização de temperaturas mais baixas no meio reacional são mais eficientes pois é possível controlar melhor a dispersão do precursor metálico no meio e assim obter partículas com dimensões mínimas e elevada área superficial (Chen e Mao, 2007).

Song e coautores (Song *et al.*, 2014) obtiveram nanopartículas de TiO₂ na forma de flores utilizando o método de precipitação homogênea usando (NH₄)₂TiF₆ como precursor de titânio em solução aquosa 0,5 M de uréia. O precipitado obtido foi separado por centrifugação, lavado e seco para remover possíveis impurezas, e calcinado a 550°C por 2 horas, obtendo assim nanopartículas de TiO₂ na forma de

flor. Este material foi capaz de degradar 91,4% do corante Rodamina B em 40 minutos de reação.

1.4. Principais técnicas aplicadas na remediação ambiental

1.4.1. Métodos convencionais

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (Krümmerer, 2001; Machado *et al.*, 2003). No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como a descarga de resíduos de forma não-racional é uma realidade (Trovó, 2009).

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes (Rachel *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2012). No entanto, apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. Quanto ao tratamento biológico, o mesmo vem vivenciando um grande desenvolvimento nos últimos anos graças principalmente aos avanços da microbiologia. No entanto, este processo requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, ainda que apresente um avanço com relação a outros processos físico-químicos utilizados, como por exemplo, a adsorção usando carvão ativado, processo largamente utilizado que se baseia somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que estes sejam destruídos (Reis Filho *et al.*, 2007; Muruganandham *et al.*, 2014).

1.4.2. Fotocatálise Ambiental

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo propostos como alternativas no tratamento de efluentes, em especial processos fotocatalíticos utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos (Machado *et al.*, 2003; Machado *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2012; Muruganandham *et al.*, 2014; Murgolo *et al.*, 2015).

Os POA baseiam-se na geração de radicais altamente reativos, tal como o radical hidroxila (OH^\cdot), um oxidante forte e não seletivo que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida (Fujishima *et al.*, 2008). Os radicais livres HO_2^\cdot e $\text{O}_2^{\cdot-}$ também podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas estes radicais são menos reativos do que os radicais hidroxila. A geração destes radicais pode ocorrer a partir de diversos processos, dos quais destacam-se UV/ TiO_2 (Khataee e Kasiri, 2010; Devi e Kavitha, 2013), UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton (Banic *et al.*, 2011; Polo-Lopez *et al.*, 2014).

Dentre as maneiras de gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação está o uso de semicondutores fotoativados, no processo conhecido como fotocatalise heterogênea (Machado *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2014; Mamane *et al.*, 2014; Umar *et al.*, 2014).

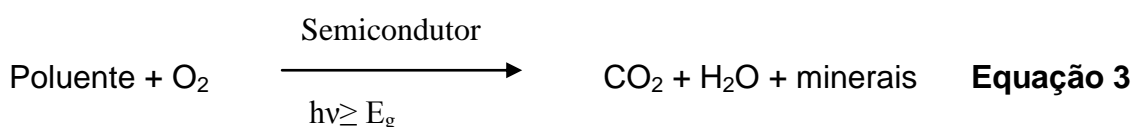
Tal como na catálise heterogênea, a fotocatalise heterogênea segue cinco passos (Herrmann, 2010):

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do catalisador;
2. Adsorção dos reagentes na superfície;
3. Reação:
 - 3.1. Absorção de fótons pelo sólido, com a criação de elétrons e lacunas fotoinduzidas;
 - 3.2. Reações de transferência de elétrons (neutralização de cargas, formação de radicais, reações na superfície);
4. Dessorção dos produtos finais;
5. Remoção dos produtos finais da fase fluida.

O uso de semicondutores como catalisadores em fotocatalise heterogênea, se deve à sua estrutura eletrônica que compreende uma banda de valência (BV)

preenchida e uma banda de condução (BC) vazia (Bengtsson e Castellote, 2014). Entre essas duas regiões existe a zona de “*band gap*”. A energia de “*band gap*” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia. A excitação do semicondutor com energia do fóton igual ou maior do que a sua E_g promove um elétron da banda de valência para a banda de condução. Os portadores de carga excitados (elétrons e buracos) são radicais altamente reativos com elevada capacidade de redução e oxidação, respectivamente. Esses elétrons e buracos podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ficarem presos em estados metaestáveis na superfície, ou ainda reagir com aceitadores/doadores de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (Herrmann, 2010; Machado, A. E. H. *et al.*, 2013; Liu, N. *et al.*, 2014).

O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela seguinte equação reacional (Machado *et al.*, 2012)

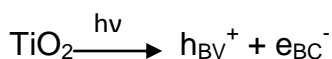


Um grande número de semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{20}\text{Ti}_{20}$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , BiTiO_3 , SrTiO_3 , ZnWO_4 , CuS / ZnS , WO_3 , Ag_2CO_3 , ZnS , podem ser utilizados na degradação de poluentes por via fotocatalítica, tanto em fase líquida ou gasosa (Zhang *et al.*, 2014; Rey *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2015). Porém, desde o estudo inicial sobre a oxidação da água em eletrodos de TiO_2 descritos por Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972), o TiO_2 tem sido destaque nas pesquisas envolvendo a fotocatalise heterogênea devido principalmente ao seu baixo custo, à sua baixa toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (Di Paola *et al.*, 2012). Além disso, é possível obter partículas de dióxido de titânio em diferentes tamanhos e morfologias com metodologias de síntese relativamente simples (Iliev *et al.*, 2010; Fu *et al.*, 2014; Marschall e Wang, 2014).

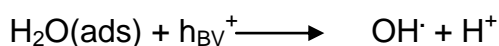
A seguir, são apresentadas as principais reações envolvidas no processo de formação dos radicais responsáveis pela degradação fotocatalítica utilizando o TiO_2 como catalisador (Kumar e Devi, 2011; Xiong *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2012).

Esquema. Principais reações envolvidas nos processos de degradação fotocatalítica (Fujishima *et al.*, 2008).

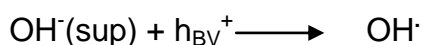
Fotoativação da partícula de semicondutor



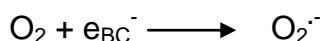
Reação entre o buraco e a água adsorvida



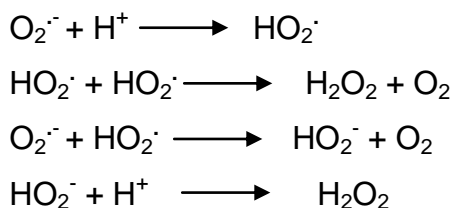
Reação entre o buraco e os grupos OH^- na superfície do TiO_2



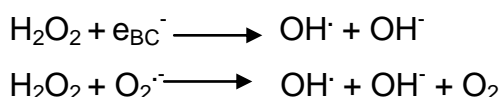
Formação do íon radical superóxido



Formação de peróxido de hidrogênio



Geração de radicais de radicais hidroxila pela clivagem do H_2O_2



Nota-se que a presença de oxigênio e água no meio reacional é importante para o desenvolvimento do processo fotocatalítico, pois na ausência de oxigênio os elétrons fotoexcitados podem se recombinar com as lacunas presentes na banda de

valência, diminuindo a eficiência do processo. Sem a presença de água no meio não é possível a formação dos radicais OH^\cdot (Zhao e Liu, 2008; Wu *et al.*, 2014).

1.5. Quimiometria

A quimiometria é definida pela IUPAC como: “*A ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do mesmo através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos*”. Estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória, processamento de sinais, imagens, dentre outras aplicações (Teofilo e Ferreira, 2006).

Em um experimento, diversas variáveis podem influenciar no resultado final. Por isso, para obter um resultado otimizado, é necessário determinar quais variáveis tem efeito significativo na resposta de interesse e como elas influenciam nesta resposta. Isto pode ser obtido através de planejamentos fatoriais (Safaei *et al.*, 2010; Izadyar *et al.*, 2013).

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos da interação entre elas na resposta ou respostas. Um número k de variáveis avaliadas em dois níveis resulta em 2^k experimentos (Teofilo e Ferreira, 2006).

Para os níveis das variáveis avaliadas são atribuídos um valor baixo (-1) e um valor alto (+1). No caso de variáveis qualitativas (por exemplo, tipo de catalisador, tipo de ácido, etc) em que não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis (Ismail *et al.*, 2008; Ko *et al.*, 2010).

Uma das desvantagens da utilização dos planejamentos fatoriais completos é o grande número de ensaios que devem ser realizados a cada nova variável adicionada ao estudo. Desta forma, para $k > 4$ variáveis, é preferível realizar os planejamentos fatoriais fracionados, já que com eles é possível obter informações dos efeitos mais importantes em um número menor de experimentos, e assim retirar as mesmas informações que um fatorial completo apresentaria. No planejamento

fracionado o número de experimentos passa a ser 2^{k-b} , em que k é o número de variáveis, e b o tamanho da fração (Safaei *et al.*, 2010; Xu e You, 2012; Izadyar *et al.*, 2013).

Como dito anteriormente, o uso do planejamento fatorial em um problema nos fornece as variáveis que influenciam significativamente na resposta de interesse, mas não nos fornece o valor destas variáveis. Para encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, é necessário realizar uma metodologia de análise de superfície de resposta, selecionando as variáveis significativas e assim otimizando o experimento (Teofilo e Ferreira, 2006).

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização (Izadyar *et al.*, 2013).

Dentre as classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos, destaca-se o planejamento composto central – “CCD - Central Composite Design”. Na sua construção é necessário novamente definir o número de variáveis a serem estudadas (k) e a partir disto o número de experimentos a ser realizado é dado por $2^k + 2K + 1$, em que $2K$ é o número de experimentos no ponto central, os quais são incluídos no planejamento para se obter uma boa estimativa dos erros e verificar se o modelo empregado está bem ajustado. É empregado nestes experimentos no ponto central o valor médio dos níveis de todas variáveis (Lin *et al.*, 2009; Ko *et al.*, 2010).

Embora na literatura seja encontrado um número grande de trabalhos sobre a dopagem do TiO_2 com nitrogênio (foco deste trabalho), não foram encontrados estudos relatando o emprego da quimiometria, com o fim de otimizar o processo.

1.6. Corante Ponceau 4R (P4R)

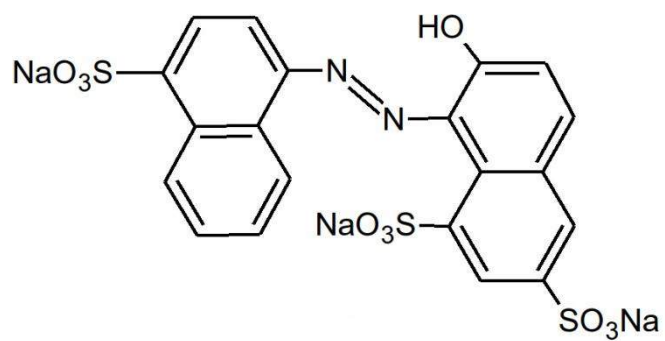
O Ponceau 4R também conhecido como Vermelho Cochonilha A, Vermelho Ácido 18, Escarlata Brilhante 3R, Escarlata Brilhante 4R, Nova Coccina, é um corante sintético vermelho utilizado industrialmente na adição de cor em uma grande variedade de alimentos como balas, doces, refrescos, bebidas enlatadas e na coloração de alguns medicamentos (Sadik *et al.*, 2007; Gan *et al.*, 2013). É um pó fino vermelho e geralmente é utilizado na forma de um sal sódico, podendo por isso ser facilmente dissolvido em soluções.

O esqueleto básico do ponceau 4R é composto por dois anéis nftaleno sulfonados conectados por um grupo azo (-N=N-). Por isso, esta substância pertence à classe de corantes azóicos, a mais importante classe entre os corantes sintéticos de alimentos. Além disso, o ponceau 4R pertence a uma família de corantes ponceaus, que incluem outras substâncias como o ponceau 2R, ponceau 6R, ponceau S e ponceu SX. O Ponceau 4R é considerado um corante ácido pois possui grupos sulfônicos que podem ser ionizados facilmente (Oliveira *et al.*, 2011; Gan *et al.*, 2013).

Devido a relatos de reações alérgicas ao Ponceau 4R, principalmente entre as pessoas com asma e algumas intolerantes à aspirina seu uso alimentício e em medicamentos foi proibido nos Estados Unidos, tendo seu uso restrito em alguns países da União Européia (Oliveira *et al.*, 2011). Estudos tem relacionado o uso do Ponceau 4R com a hiperatividade observada em crianças pequenas. O corante também foi relacionado à carcinogênese (câncer), no entanto, este ainda é um assunto polêmico e cheio de controvérsias (Sadik *et al.*, 2007).

No presente trabalho, foi realizado o planejamento experimental (experimentos de triagem e superfície de resposta) para identificar as variáveis no processo de síntese do TiO₂ dopado com nitrogênio capazes de afetar significativamente a atividade fotocatalítica do óxido. A atividade fotocatalítica dos materiais obtidos foi quantificada em condições-padrão, empregando-se o corante Ponceau 4R (P4R) (Figura 3) como molécula teste. Esta molécula foi escolhida devido à experiência prévia do grupo (Oliveira *et al.*, 2011).

Figura 3. Representação da estrutura do azocorante Ponceau 4R [(4E)-5-oxo-1-(4-fenilssulfonato)-4-[(4-fenilssulfonato) hidrazono]-3-pirazolcarboxilato trissódico] na sua forma neutra.



2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo principal do presente trabalho foi a obtenção de nanopartículas de TiO_2 dopadas com nitrogênio, através da realização da otimização da rota de síntese (método sol-gel) empregada, com atividade fotocatalítica potencializada.

2.2. Objetivos específicos

- Otimizar, através da realização do planejamento experimental, a síntese do TiO_2 dopado com nitrogênio, avaliando a temperatura da água de hidrólise, método de agitação após a hidrólise, tipo de dopante utilizado como fonte de nitrogênio, tempo de reação após a hidrólise, e temperatura de calcinação utilizada para o tratamento térmico, para a obtenção de nanopartículas com elevada atividade fotocatalítica;
- Caracterizar os óxidos obtidos do planejamento, empregando diferentes técnicas (espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa, difração de raios-X (DRX), área superficial (BET); volume e diâmetro de poros (BJH); espectroscopia RAMAN; espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS);
- Estudar, em escala de bancada, as condições operacionais para a degradação fotocatalítica do Ponceau 4R, avaliando o efeito da concentração inicial de catalisador, concentração inicial de substrato e pH da solução;
- Avaliar a atividade fotocatalítica do catalisador otimizado sob ação de radiação solar.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

Os reagentes, listados na Tabela 1, foram usados na síntese dos catalisadores, caracterização e ensaios fotocatalíticos.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese, do TiO₂ dopado ou não, caracterização e ensaios fotocatalíticos.

| Reagente | Pureza | Fornecedor |
|------------------------------|------------|------------|
| Tetraisopropóxido de Titânio | 97 % | Aldrich |
| 2-propanol | P.A. | Vetec |
| Uréia | P.A. | Vetec |
| Hidróxido de Amônio | 24% (P.A.) | Isofar |
| Ponceau 4R | 75% | Aldrich |
| Ácido Nítrico | 65% (P.A.) | Vetec |
| Hidróxido de Sódio | P.A | Proquimios |

3.2. Equipamentos

A Tabela 2 apresenta os equipamentos usados na síntese dos catalisadores, na caracterização e nos ensaios fotocatalíticos.

Tabela 2. Equipamentos utilizados na síntese, do TiO₂ dopado ou não, caracterização e ensaios fotocatalíticos.

| Equipamento | Marca | Modelo | Local onde se encontra |
|---|-------------------|-----------------|-------------------------------|
| Espectrofotômetro de feixe duplo | SHIMADZU | UV – 1650 | LABSIN-IQUFU |
| Analizador de carbono | SHIMADZU | TOC-VCPH/CPN | LAFOT-CM |
| Estufa de secagem e esterilização | NOVA ÉTICA | 402N | LAFOT-CM |
| Forno Mufla | FORNITEC | N1100 | LAFOT-CM |
| Agitador magnético | QUIMIS | Q261A21 | LAFOT-CM |
| Centrífuga | BECKMAN COULTER | ALLEGRA X-22 | LAFOT-CM |
| Banho ultrassônico | Ultrasonic | USC 1400 | LAFOT-CM |
| Purificador de água | Millipore | Elix 05 | LAFOT-CM |
| Balança Analítica | Ohaus | Explorer | LAFOT-CM |
| pH metro digital | Gehaka | PG 2000 | LAFOT-CM |
| Difratômetro | SHIMADZU | XRD-6000 | LM-IQUFU |
| Equipamento de fisissorção e quimissorção | MICROMETRICS | ASAP 2020 | FEQUI-UFU |
| Espectrômetro Raman | Horiba Jobin Yvon | T 64000 | IF-UFPA |
| Espectrômetro XPS | VG Scientific | ESCALAB 220 iXL | IF-UFMG |
| Espectrômetro IV | Shimadzu | Prestige-21 | LM-IQUFU |

3.3. Síntese do TiO₂-N

Para definir a melhor condição de síntese, considerando-a como sendo a capaz de fornecer o catalisador com a maior atividade fotocatalítica frente à mineralização do corante Ponceau 4R, foi realizado um planejamento experimental da síntese.

O método de preparo dos óxidos consiste fundamentalmente na solubilização de 5 mL de tetraisopropóxido de titânio em 13,3 mL de 2-propanol, seguida de sua hidrólise, sob adição de 50 mL de água deionizada por gotejamento e conseqüente precipitação (Machado, A. E. H. *et al.*, 2013).

Para a dopagem com nitrogênio utilizando NH₄OH como precursor, após a hidrólise adiciona-se NH₄OH a 30 % até pH 8. Essa mistura é deixada em agitação por 24 horas e em repouso por dois dias, sempre protegidas da luz. Após este tempo, as amostras são lavadas, secas em estufa e calcinadas em forno tipo mufla no tempo e temperatura definidos no planejamento experimental (Tabela 3).

Na dopagem utilizando ureia, o precipitado obtido após hidrólise foi imerso em uma solução aquosa 30% de ureia. A mistura foi deixada em agitação por 24 horas. Depois, foi mantida em repouso por dois dias, sempre protegida da luz. O mesmo procedimento de secagem e calcinação submetidos às amostras dopadas com NH₄OH foi adotada para as dopadas com ureia (CO(NH₂)₂).

Com base no método de síntese descrito, as variáveis escolhidas para serem avaliadas pelo planejamento experimental foram: Temperatura da água de hidrólise (1); Método de agitação após a hidrólise (2); Tipo dopante utilizado como fonte de nitrogênio (3); Tempo de reação após a hidrólise (4); e Temperatura de calcinação utilizada para o tratamento térmico (5).

Tabela 3. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na síntese do TiO₂ dopado com nitrogênio.

| Variáveis | Níveis | |
|--------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| | (-1) | (+1) |
| (1) Temperatura da água | 3°C | 25°C |
| (2) Agitação | Ultrassom | Agitação Magnética |
| (3) Dopagem | NH ₄ OH | CO(NH ₂) ₂ |
| (4) Tempo de reação | 1 hora | 2 horas |
| (5) Temperatura da mufla | 400 °C | 500 °C |

A partir da definição das variáveis e de seus níveis avaliados (Tabela 3), obtêm-se com o auxílio do programa *Statistica 7.0* os ensaios a serem realizados obedecendo o planejamento fatorial fracionado 2⁵⁻¹ (Tabela 4). A resposta de interesse definida para o planejamento foi a mineralização e todos os experimentos de fotólise foram realizados em triplicata.

Tabela 4. Planejamento experimental para a síntese de TiO₂ dopado com nitrogênio.

| Catalisador | Temperatura | | Forma de agitação | Tipo de dopagem | Tempo de reação | Temperatura na mufla (°C) |
|-------------|-------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| | da água de | hidrólise (°C) | | | | |
| 1 | 3 | | -1 | -1 | 60 | 500 |
| 2 | 25 | | -1 | -1 | 60 | 400 |
| 3 | 3 | | 1 | -1 | 60 | 400 |
| 4 | 25 | | 1 | -1 | 60 | 500 |
| 5 | 3 | | -1 | 1 | 60 | 400 |
| 6 | 25 | | -1 | 1 | 60 | 500 |
| 7 | 3 | | 1 | 1 | 60 | 500 |
| 8 | 25 | | 1 | 1 | 60 | 400 |
| 9 | 3 | | -1 | -1 | 120 | 400 |
| 10 | 25 | | -1 | -1 | 120 | 500 |

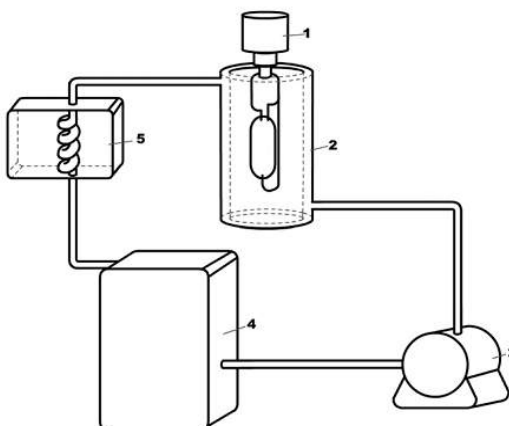
| | | | | | |
|----|----|----|----|-----|-----|
| 11 | 3 | 1 | -1 | 120 | 500 |
| 12 | 25 | 1 | -1 | 120 | 400 |
| 13 | 3 | -1 | 1 | 120 | 500 |
| 14 | 25 | -1 | 1 | 120 | 400 |
| 15 | 3 | 1 | 1 | 120 | 400 |
| 16 | 25 | 1 | 1 | 120 | 500 |

Após identificar as variáveis mais significativas, um planejamento composto central (CCD) foi usado para determinar os valores críticos para essas variáveis, otimizando o procedimento de síntese. Os modelos foram construídos usando o programa Statistica 7.0.

3.4. Ensaios Fotocatalíticos em escala de bancada

Os ensaios fotocatalíticos em escala de bancada foram realizados em um reator anular de vidro borossilicato, provido de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, sem o bulbo protetor, de 400 W. O volume de efluente irradiado é igual a 0,284 L. O sistema conta com uma bomba com vazão $0,142 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para promover a recirculação do efluente, que por sua vez passa por um resfriador, e em seguida retorna a um reservatório de 4 L a partir de onde inicia um novo ciclo (Figura 4).

Figura 4. Esquema representativo do reator fotoquímico empregado nos experimentos em escala de laboratório: (1) Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W, (2) Reator fotocatalítico, (3) Bomba hidráulica, (4) Reservatório, (5) Sistema de resfriamento.



Para o estudo da mineralização do corante Ponceau 4R com os catalisadores do planejamento experimental, foram utilizados 100 mg L^{-1} do catalisador e $31,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Ponceau 4R.

O tempo de reação foi limitado a 140 minutos, sendo que a cada 20 minutos de reação, alíquotas foram retiradas e filtradas com filtros Millipore ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade), de modo que todo o material particulado fosse removido da solução. Em seguida, as alíquotas foram analisadas por espectrofotometria na região de 180-800 nm (espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1650PC) e por medidas de carbono orgânico total - COT (TOC-VCPH/CPN SHIMADZU).

3.5. Ensaios fotocatalíticos empregando radiação solar

Para os ensaios utilizando radiação solar, alíquotas de 50 mL de uma mistura contendo 15 ppm do corante P4R e 100 ppm do catalisador foram adicionadas a placas de petrix com diâmetro de 8,5 cm e altura de 1,5 cm. Após tampadas, as

placas foram irradiadas com radiação solar, sendo recolhidas a cada 200 kJ m⁻² de radiação UVA acumulada, e submetidas a análises de COT e espectrofotometria na região de 180-800 nm. A dose total de radiação UVA acumulada foi limitada a 600 kJ m⁻² e foi obtida a partir de um radiômetro Solar Light, com detector de UVA modelo PMA 2100.

3.6. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores com máxima (K1) e mínima atividade (K2) fotocatalítica foram caracterizados quanto às suas propriedades morfológicas e estruturais.

Além disso, para fins de comparação, o catalisador sem adição de dopante (TiO₂) também foi caracterizado.

3.6.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

Com o intuito de determinar a estrutura cristalina e a dimensão dos cristalitos dos óxidos sintetizados foram efetuadas medidas de difração de raios-X utilizando-se um difratômetro XRD-6000 SHIMADZU com fonte monocromática CuK α (λ = 1,54148 nm), no intervalo angular compreendido entre $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, com passo de 1°/minuto.

3.6.2. Método Rietveld

Os espectros de DRX do catalisador sem dopante e do otimizado foram refinados pelo método de Rietveld utilizando o programa FULLPROF SUITE. Utilizou-se a função pseudo-Voight (pV) para ajustar os perfis de difração medidos. Com esse método, estimou-se a composição das amostras, em termos de fases

cristalinas, parâmetros de rede e tamanho médio de cristalitos. A qualidade do refinamento foi avaliada através dos índices Rwp, Rexp, e χ^2 .

3.6.3. Espectroscopia na região do UV-Vis por reflectância difusa (ERD)

Com a finalidade de determinar a energia de “*band gap*” dos catalisadores foram medidas as curvas de reflectância dos pós. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos à temperatura ambiente, com o auxílio de um espectrofotômetro UV-1650 SHIMADZU de feixe duplo, utilizando Sulfato de Bário como referência.

3.6.4. Área superficial, volume e diâmetro de poros

As medidas de área superficial, volume e diâmetro de poros foram efetuadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, empregando um equipamento ASAP 2020 de fisissorção e quimissorção da MICROMETRICS. A análise da área superficial dos catalisadores envolve a adsorção de uma espécie molecular (normalmente N_2), à sua superfície. Conhecendo-se a área ocupada por cada molécula de N_2 e com a massa de uma monocamada adsorvida, W_m , é possível se determinar a área total da amostra. Já na determinação do volume e diâmetro de poros foi utilizado o método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (Barrett *et al.*, 1951).

Nestes ensaios foram utilizados 100 mg de catalisador previamente seco e N_2 a 77K (temperatura do N_2 líquido) como adsorbato.

3.6.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um equipamento Raman T 64000 da Horiba Jobin Yvon. As amostras foram excitadas a 514 nm (emitido por um laser de argônio) e a luz dispersa foi recolhida através de uma lente objetiva 20X. Todas as

medições Raman foram efetuadas à temperatura ambiente com o pó de TiO_2 disperso em uma lâmina de vidro.

3.6.6. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros FT-IR das amostras foram registrados no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , usando um espectrômetro IR Prestige-21 (Shimadzu), com as amostras preparadas em pastilhas de KBr.

As amostras foram preparadas misturando-as com um sal altamente purificado, no caso o brometo de potássio. Essa mistura foi triturada e prensada através de uma prensa hidráulica, em altas pressões, formando uma pastilha pela qual a luz podia passar. O brometo de potássio é utilizado neste procedimento por não absorver radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer são do analito.

3.6.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em um sistema de análise de superfícies modelo ESCALAB 220 iXL (VG Scientific), com pressão base na câmara em 2×10^{-10} mbar equipado com ânodo duplo (Mg/Al), monocromador e analisador esférico de elétrons (6 channeltrons). As amostras foram previamente submetidas a um bombardeamento de íons Argônio com energia de 2 keV por 30 minutos (sputtering) a fim de se retirar 5 a 10 camadas atômicas da superfície.

4.0. Resultados e Discussão

4.1. Planejamento Experimental

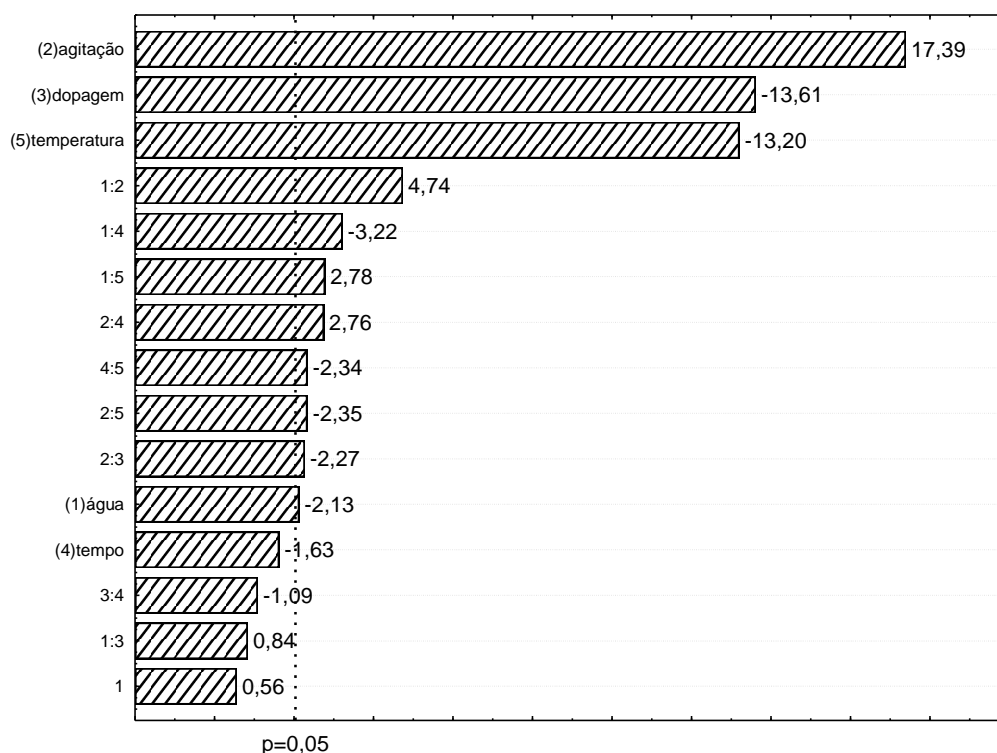
A Tabela 5 apresenta os experimentos de síntese realizados em triplicata (planejamento experimental) e a média das porcentagens de mineralização obtidos a partir dos ensaios fotocatalíticos em escala de bancada (concentração do corante: 31,2 ppm; sem ajuste de pH).

Tabela 5. Planejamento experimental da síntese de TiO₂ dopado com nitrogênio.

| | | | | | | Média |
|--------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------|-------------------|--------------|
| Catalisador | Temp.água | agitação | dopagem | tempo | Temp.mufla | (±2%) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | 28.93 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 33.13 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 53.00 |
| 4 | +1 | 1 | -1 | -1 | +1 | 45.00 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 29.13 |
| 6 | +1 | -1 | 1 | -1 | +1 | 19.30 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | +1 | 24.15 |
| 8 | +1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 41.77 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 41.83 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | 19.30 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | +1 | +1 | 40.73 |
| 12 | +1 | 1 | -1 | +1 | -1 | 56.23 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | +1 | +1 | 15.13 |
| 14 | +1 | -1 | 1 | +1 | -1 | 18.23 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | +1 | -1 | 43.33 |
| 16 | +1 | 1 | 1 | +1 | +1 | 27.73 |

Na Figura 5 é apresentado o gráfico de Pareto, um gráfico de colunas que ordena as frequências das ocorrências, da maior para a menor, permitindo a priorização dos problemas. Este gráfico foi obtido a partir dos dados contidos na Tabela 5 utilizando o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , e avalia os efeitos de cada variável de síntese sobre a mineralização do corante Ponceau 4R.

Figura 5. Gráfico de Pareto obtido a partir do tratamento estatístico do processo de síntese do TiO₂ dopado com nitrogênio.



Observa-se, a partir do gráfico de Pareto, que a variável mais significativa no processo de síntese de TiO₂ dopado com nitrogênio foi a agitação (2). A mineralização do corante foi favorecida quando se utilizou agitação magnética no processo de síntese. Sabe-se que o tipo de agitação influencia diretamente na distribuição dos tamanhos de partícula e na área superficial do TiO₂, características que afetam diretamente a sua atividade fotocatalítica (Cappelletti *et al.*, 2009; Gupta e Tripathi, 2012).

Observa-se também que as variáveis (3) dopagem e (5) temperatura de calcinação foram significativas e ambas favoreceram a mineralização do Ponceau 4R nos seus níveis baixos, ou seja, quando o NH₄OH foi utilizado como fonte de nitrogênio e a temperatura de calcinação mantida em torno de 400°C. A temperatura de calcinação, além de influenciar na cristalinidade do material e na formação das fases cristalinas, influencia também no tamanho das partículas. No entanto, temperaturas maiores que 400 °C promovem uma maior aglomeração dos cristalitos, formando partículas de diferentes tamanhos, o que tende a prejudicar a atividade

fotocatalítica do material em razão da diminuição na área superficial (Sato *et al.*, 2005; Gorska *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010).

Quanto ao efeito do dopante, na literatura são reportados diferentes métodos de dopagem, sendo que segundo alguns autores (Nakamura *et al.*, 2004; Zhao e Liu, 2008), para que a dopagem ocorra deve ser assegurado que o nitrogênio esteja presente na forma de íons nitreto e que estes íons estejam posicionados na rede de ânions O^{2-} , substituindo esses ânions (Zaleska, 2008). Além disso, dependendo da rota sintética e o precursor de Nitrogênio utilizado na preparação das amostras dopadas é possível obter um material que possua boa absorção na região do visível, porém sem atividade fotocatalítica. Isso porque, para uma atividade fotocatalítica potencializada sob luz visível, além da boa absorção de luz nessa região, deve-se assegurar que a taxa de recombinação elétron-lacuna seja baixa o suficiente para permitir que os elétrons alcancem a superfície do catalisador onde elas iniciam reações com as espécies adsorvidas (Asahi *et al.*, 2001; Huang, Y. *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2013).

A interação entre as variáveis (1) e (2) e (1) e (5) foram significativas e positivas. Assim, um aumento na mineralização é observado quando as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais são resguardadas (temperatura da água de hidrólise (1) = 3°C; agitação (2) = magnética; temperatura da mufla (5) = 400°C). Já a interação (1) e (4) é significativa, mas negativa. Já que causa redução na mineralização se obedecidas às tendências de cada um dos efeitos principais. É necessário, portanto inverter a tendência de um desses efeitos para que a mineralização seja favorecida. Como a variável (4) é a menos significativa, inverteu-se a tendência desta, trabalhando com o tempo de reação no seu nível alto (2 horas).

Com a análise do gráfico de Pareto pôde-se, então, obter as variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com nitrogênio (Tabela 6).

Como apresentado anteriormente, a temperatura de calcinação favorece a atividade fotocatalítica quando se utilizam temperaturas em torno de 400 °C. Como a temperatura é uma variável quantitativa, foi necessário realizar um estudo criando

uma superfície de resposta para obter o ponto ótimo em que as partículas de TiO_2 dopado com nitrogênio tem a maior conversão para a sua fase mais fotoativa.

Tabela 6. Melhor condição experimental obtida através do planejamento experimental.

| Variáveis | Condições de processo |
|--------------------------|-------------------------------------|
| (1) Temperatura da água | 3°C |
| (2) Agitação | Magnética |
| (3) Dopagem | NH_4OH |
| (4) Tempo | 2 horas |
| (5) Temperatura da mufla | (favorável no nível baixo – 400 °C) |

4.2. Planejamento Composto Central (CCD)

Após identificar as variáveis mais significativas, um planejamento composto central (CCD) foi usado para determinar os valores críticos para essas variáveis, otimizando o experimento. Os modelos foram construídos usando o programa Statistica 7.0.

Com a análise dos resultados obtidos pelo planejamento experimental, somente a temperatura da mufla e o tempo de calcinação foram utilizados no CCD, considerando que a fixação da temperatura da água, agitação, dopagem e tempo reacional não afetam significativamente a eficiência do fotocatalisador. A matriz do planejamento composto central para a síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ é ilustrada na Tabela 7.

Tabela 7. Matriz do planejamento composto central para a síntese do TiO₂-N

| Ensaio | Temperatura (°C) | Tempo de calcinação (horas) | Mineralização (%) |
|--------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 1 | 350,0 | 3,0 | 52,80 |
| 2 | 350,0 | 5,0 | 57,50 |
| 3 | 450,0 | 3,0 | 40,00 |
| 4 | 450,0 | 5,0 | 36,30 |
| 5 | 329,3 | 4,0 | 64,10 |
| 6 | 470,7 | 4,0 | 53,20 |
| 7 | 400,0 | 2,6 | 52,50 |
| 8 | 400,0 | 5,4 | 49,10 |
| 9 (C) | 400,0 | 4,0 | 59,70 |
| 10 (C) | 400,0 | 4,0 | 59,50 |
| 11 (C) | 400,0 | 4,0 | 59,50 |
| 12 (C) | 400,0 | 4,0 | 59,50 |
| 13 (C) | 400,0 | 4,0 | 59,60 |

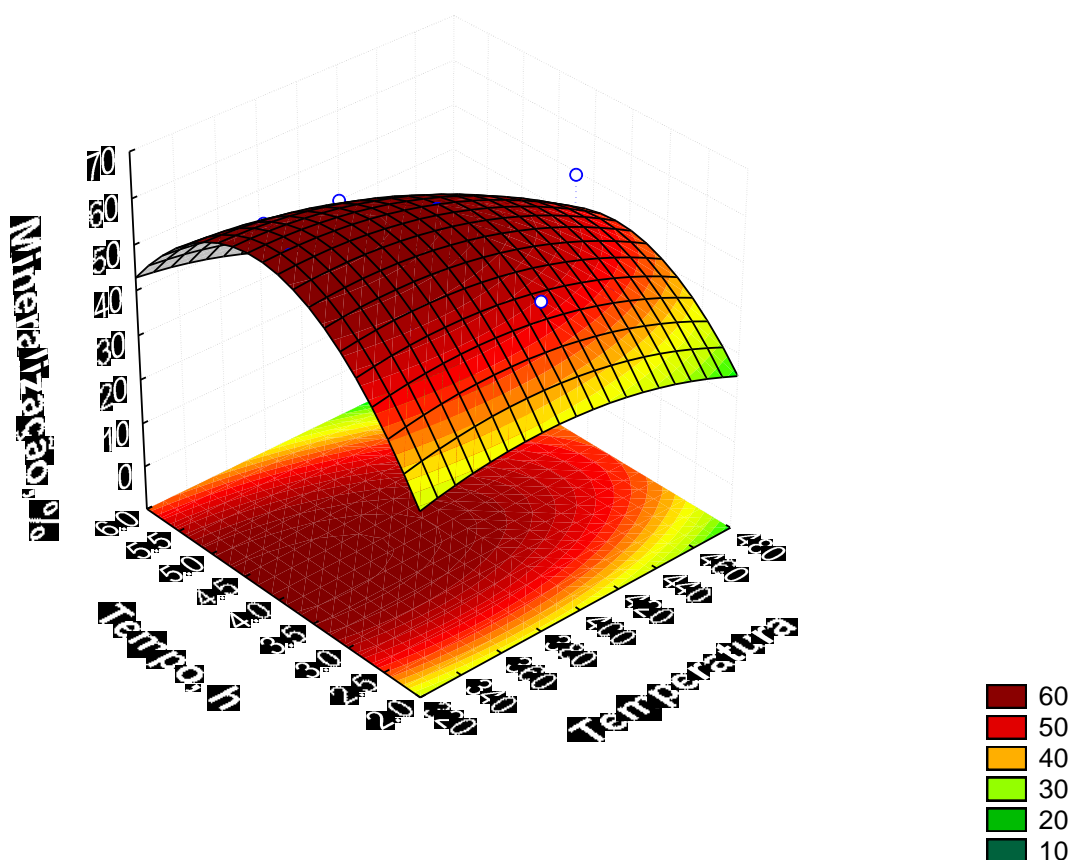
A partir dos dados obtidos nos experimentos de CCD, o programa Statistica 7.0 gera a Figura 6, que mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD. Esta superfície obedece a seguinte equação quadrática:

$$\text{Mineralização(\%)} = -217,67 + 0,83[\text{Temperatura}] + 68,67[\text{Tempo}] - 6,54[\text{Tempo}]^2 - 0,042[\text{Temperatura}][\text{Tempo}]$$

Equação 4

A solução desta equação quadrática representa as condições otimizadas do processo, onde a máxima mineralização é obtida quando a temperatura da mufla for de 333°C com um tempo de calcinação de 4,2 horas.

Figura 6. Superfície de resposta obtida pela otimização da temperatura da mufla vs tempo de calcinação.



Pode-se notar pela Figura 6 que a maior eficiência fotocatalítica (cerca de 64% de mineralização) para o $\text{TiO}_2\text{-N}$ está numa faixa de temperatura da mufla de 330 a 400°C, para um tempo de calcinação na faixa de 3,0 a 5,0 horas. Estas informações são importantes, principalmente para o controle do processo, pois mostram a robustez que definirá, por exemplo, o tipo de controlador e os sensores que deverão ser utilizados durante a calcinação do material, afetando diretamente a implementação e a viabilidade do processo de síntese.

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos pelo planejamento experimental e pelo planejamento composto central, obtêm-se as condições de processo otimizadas (Tabela 8) para a síntese do $\text{TiO}_2\text{-N}$ que proporcionam uma maior mineralização (~64%) do corante Ponceau-4R (K1)).

Tabela 8. Condições operacionais para a síntese do TiO₂-N otimizado (catalisador K1).

| Variáveis | Condições de processo |
|--------------------------|-----------------------|
| (1) Temperatura da água | 3°C |
| (2) Agitação | Magnética |
| (3) Dopagem | NH ₄ OH |
| (4) Tempo | 2 horas |
| (5) Temperatura da mufla | 333,1°C por 4,2 horas |

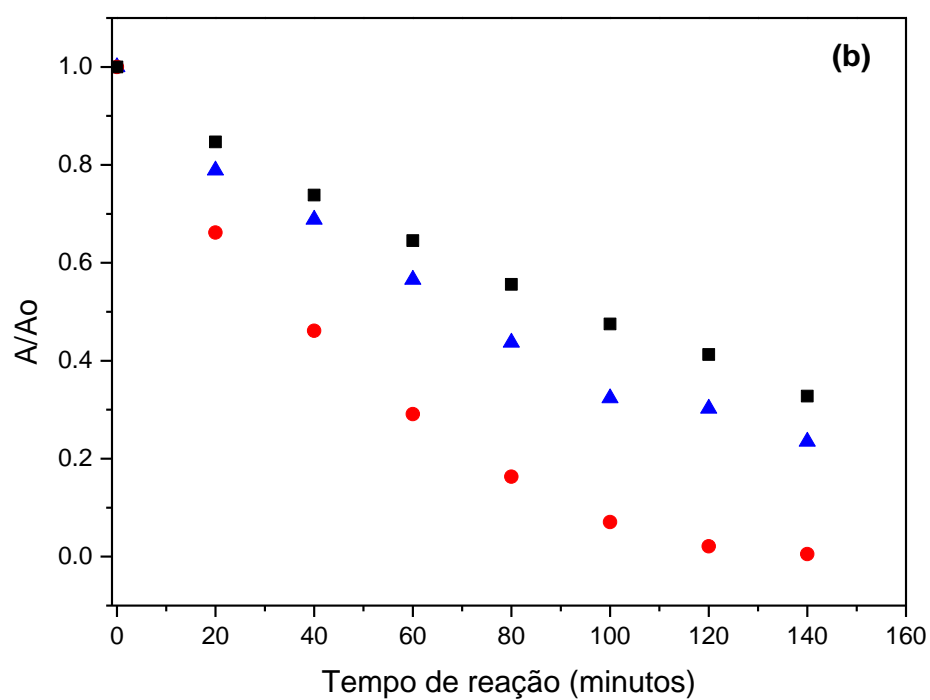
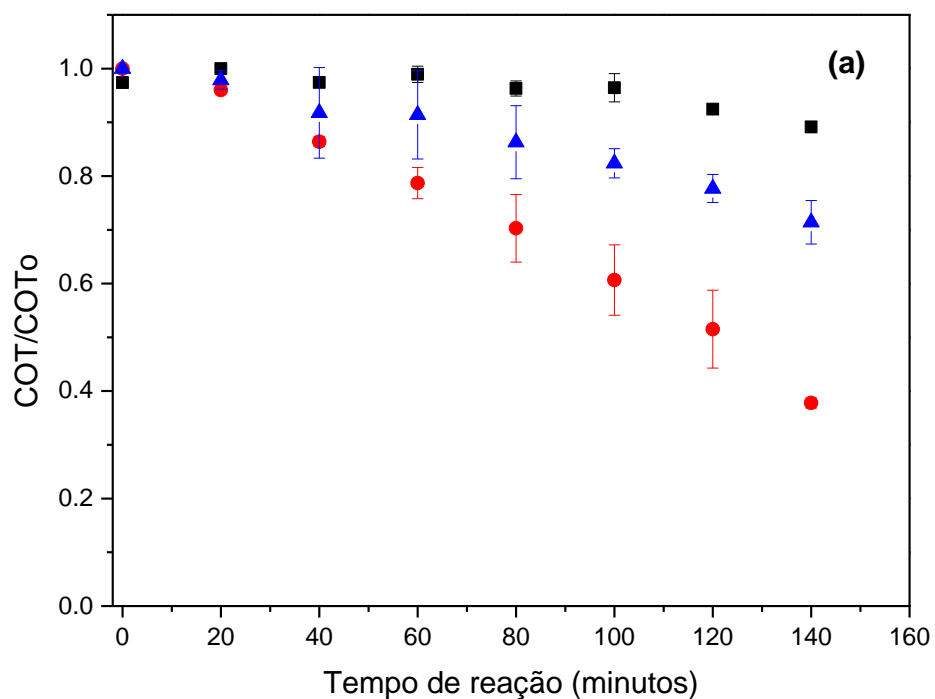
Em contrapartida, a Tabela 9 mostra as condições de síntese do TiO₂-N com a menor taxa de mineralização dos experimentos de otimização (cerca de 8%).

Tabela 9. Condições operacionais para a síntese do TiO₂-N com menor taxa de mineralização (catalisador K2).

| Variáveis | Condições de processo |
|--------------------------|-----------------------------------|
| (1) Temperatura da água | 3°C |
| (2) Agitação | Ultrassom |
| (3) Dopagem | CO(NH ₂) ₂ |
| (4) Tempo | 2 horas |
| (5) Temperatura da mufla | 500°C/ 3,0 horas |

Na Figura 7, encontram-se os gráficos de descoloração e mineralização do corante P4R sob ação dos catalisadores K1 e K2. Para fins de comparação, também foi avaliada a eficiência fotocatalítica do TiO₂ obtido nas mesmas condições do catalisador K1, porém sem adição de dopante.

Figura 7. Mineralização **(a)** e descoloração **(b)** do corante Ponceau 4R sob ação dos catalisadores K1 (●) e K2 (■) e TiO_2 (▲).



A oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood, que é uma função que representa uma transição gradual de um comportamento de primeira ordem, onde a taxa de formação de CO₂ depende da concentração do soluto, a outro de ordem zero, onde a taxa independe da concentração do soluto (Di Paola *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2012).

Para facilitar a interpretação matemática das reações de fotodegradação utiliza-se então o modelo cinético de reações de pseudo-primeira ordem (Equação 6).

$$-\ln (C/C_0) = k.t \quad \textbf{Equação 5}$$

Em que:

k é a constante de velocidade

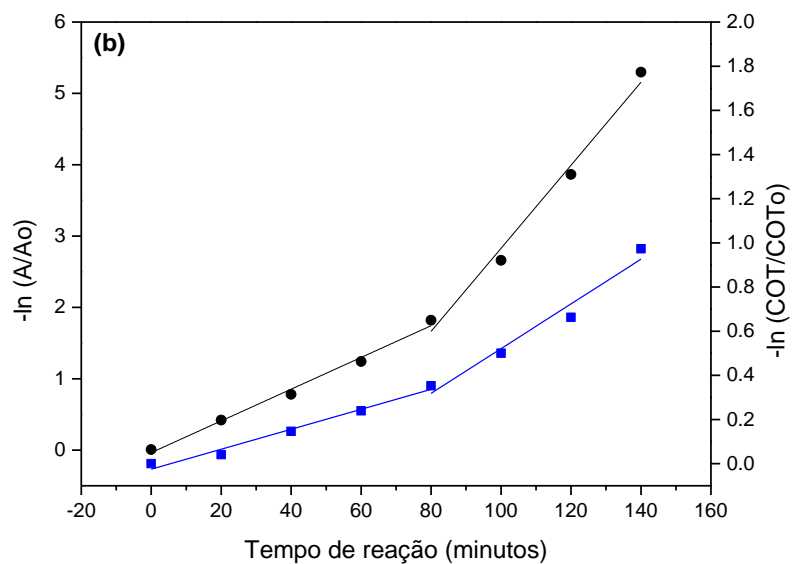
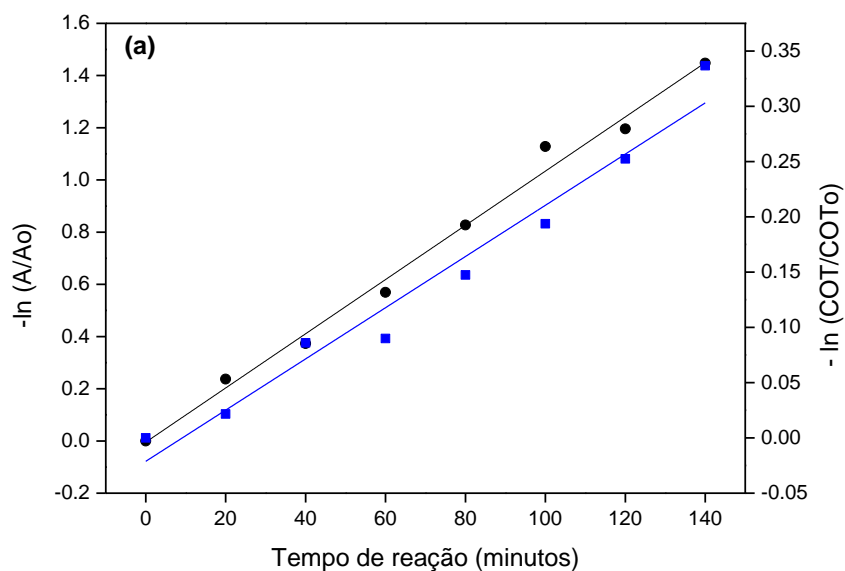
t é o tempo de reação

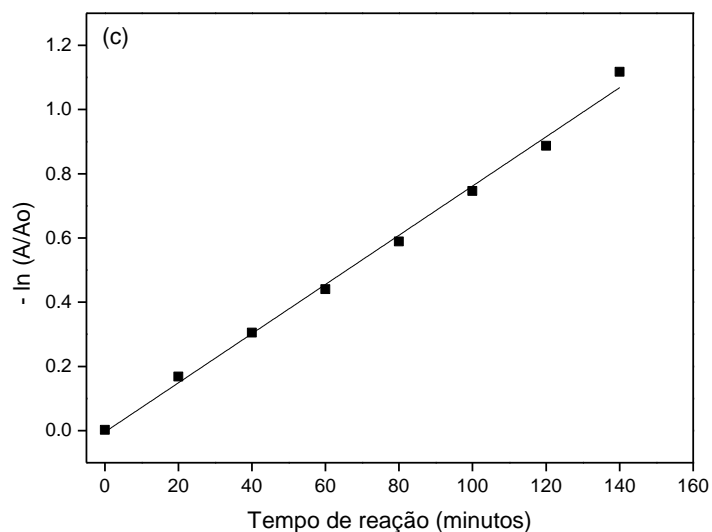
Plotando-se o gráfico de $-\ln (C/C_0)$ x t, o declive da reta obtida, é o valor da constante de velocidade (Figura 8).

O tempo de meia-vida por sua vez é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad \textbf{Equação 6}$$

Figura 8. Contantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem de descoloração (●) e mineralização (■) do corante P4R sob ação dos catalisadores TiO₂ (a), K1 (b) e K2 (c). Condições reacionais: [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [catalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,4.





Para o catalisador K2, não foi possível determinar a constante cinética de mineralização, isso porque os resultados não seguiram uma correlação linear em função da forte dispersão dos pontos que pode ser atribuída à baixa eficiência deste catalisador, que como mostrado na figura 7, este praticamente não consegue mineralizar o corante P4R.

Observa-se que para o catalisador K1 tanto a cinética de descoloração quanto a de mineralização ocorrem em duas etapas. Nos primeiros 80 minutos de reação o valor estimado da cinética de descoloração e mineralização são respectivamente $2,2 \times 10^{-2}$ e $4,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Após este tempo as cinéticas que descrevem os processos de descoloração e mineralização aumentam para $5,8 \times 10^{-2}$ (descoloração) e $1,0 \times 10^{-2}$ (mineralização) min^{-1} . Este aumento progressivo nas cinéticas de reação pode ser explicado pela maior quantidade de espécies reativas produzidas pelo fotocatalisador excitado ao longo do processo de fotodegradação (Yang *et al.*, 2012).

A Tabela 10 apresenta os valores determinados para as cinéticas de mineralização e descoloração do corante P4R sob ação dos catalisadores K1, K2 e TiO_2 com os seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2)

Tabela 10. Constantes cinéticas (k) de mineralização e descoloração e tempos de meia-vida ($\tau_{1/2}$), para a mineralização do Ponceau 4R por via fotocatalítica induzida pelo TiO₂ não dopado e pelos catalisadores dopados com nitrogênio (K1 e K2).

| | Catalisador | k (min ⁻¹) | R ² | $\tau_{1/2}$ (min) |
|---------------|------------------|--|----------------|-----------------------|
| Descoloração | K1 | 2,2 x 10 ⁻² /5,8 x 10 ⁻² | 0,995/ 0,993 | 31,5/11,94 |
| | K2 | 7,6 x 10 ⁻³ | 0,994 | 91,2 |
| | TiO ₂ | 1,0 x 10 ⁻² | 0,989 | 69,3 |
| Mineralização | K1 | 4,5 x 10 ⁻³ /1,0 x 10 ⁻² | 0,990/0,982 | 154/69,3 |
| | K2 | - | - | - |
| | TiO ₂ | 2,3 x 10 ⁻³ | 0,982 | 3,5 x 10 ² |

A eficiência de um fotocatalisador em promover a mineralização e descoloração de um composto orgânico está diretamente relacionada ao grau de recobrimento do semicondutor (adsorção), já que as reações de fotodegradação ocorrem na superfície do mesmo. Dessa forma, as constantes de mineralização e descoloração (Tabela 10) nos indicam a facilidade com que o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do catalisador (Gogate *et al.*, 2004).

Os valores das constantes cinéticas apresentadas na tabela 10 mostram que a velocidade de descoloração é maior do que a de mineralização para os três catalisadores, isto porque em um processo de fotodegradação os primeiros grupos a serem comprometidos são os grupos cromóforos responsáveis pela coloração do corante (Bengtsson e Castellote, 2014).

Observa-se que nas mesmas condições de processo, a descoloração e mineralização do P4R quando se utiliza o K1 é cerca de 10 vezes superior do que quando se utiliza o K2, mostrando o quanto as variáveis escolhidas para serem avaliadas na síntese influenciam a eficiência fotocatalítica do catalisador.

Quando a eficiência do catalisador K1 é comparada com a do TiO₂ não dopado observa-se que a velocidade de mineralização e descoloração mediada pelo primeiro é três vezes maior. Isso evidencia o efeito causado pela incorporação do nitrogênio sobre a eficiência desse catalisador.

4.3. Caracterização dos fotocatalisadores

Para correlacionar o melhor resultado fotocatalítico com as propriedades estruturais do catalisador, foram realizadas as caracterizações: difração de raios X (XRD), espectroscopia por reflectância difusa (ERD), determinação da área específica através do método BET, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e XPS, comparando, em alguns casos, o catalisador com maior atividade fotocatalítica (K1 – Tabela 9) com o que apresenta a menor atividade fotocatalítica (K2- Tabela 10). Para efeitos de comparação, o TiO₂ obtido nas mesmas condições do catalisador K1, porém sem adição de dopante (TiO₂), foi também submetido a algumas caracterizações.

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X consiste em incidir um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra cristalina. As ondas difratadas pelos planos cristalinos devem obedecer à relação de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 7

Em que:

λ é o comprimento de onda do feixe incidente

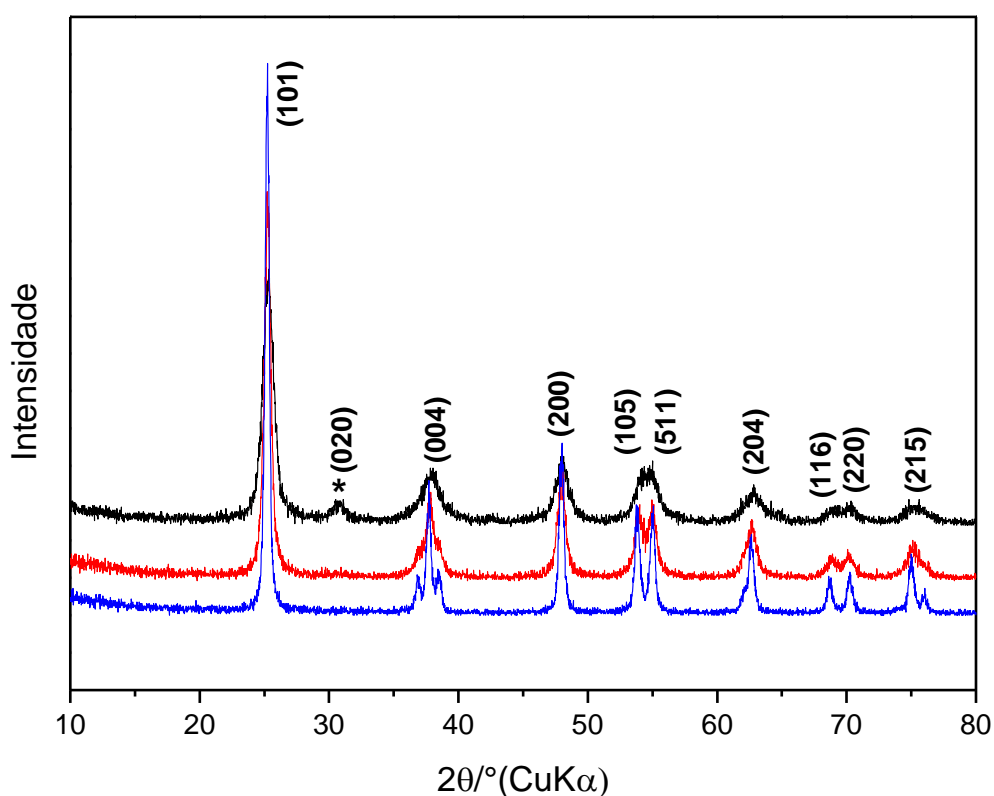
d é a distância interplanar

θ é o ângulo do feixe incidente

A partir da relação de Bragg é possível definir a direção dos raios difratados, os quais estão relacionados com a estrutura cristalina da amostra (Gorska *et al.*, 2008). Além disso, a intensidade desses raios nos fornece a dimensão dos cristalitos (Zhang *et al.*, 2015).

Portanto, a análise por difração de raios-X se mostra adequada na quantificação de algumas propriedades estruturais dos fotocatalisadores (estrutura cristalina, dimensão dos cristalitos). A Figura 9 apresenta os padrões de difração das amostras K1 e K2 e TiO_2 .

Figura 9. Difração de raios-X das amostras de TiO_2 sintetizadas: TiO_2 (—), K1 (—) e K2 (—).



Os picos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS N°. 89-4921. Para as três amostras foram observados picos de difração nos ângulos 2θ de 25,2 (101), 37,9 (004), 48,1 (200), 54,6 (105), 62,8 (204), 69,8 (116) e 75 (215), sendo possível indexá-los à estrutura da fase anatase. Para a amostra de TiO_2 foi observado também um pico adicional a 30° (020) referente à fase broquita.

Para as temperaturas estudadas, não foi observada a formação da fase rutilo. Além disso, em nenhum dos difratogramas foi observada a presença de picos relacionados ao nitrogênio – Ti-N (33,59; 37,33; 39,03; 43,33; 46,09; 62,33; 74,76; 78,33), o que implica dizer que possivelmente o nitrogênio está em solução sólida entre os cristalitos de anatase e por isso não puderam ser detectados por esta técnica de caracterização. Além disso, a ausência da fase broquita nas amostras dopadas é um indicativo das distorções na rede provocada pela inserção do nitrogênio que inibe a formação desta fase (Tobaldi *et al.*, 2012).

Huang e colaboradores (Huang, L. H. *et al.*, 2007) sintetizaram nanotubos de TiO₂ codopados com platina e nitrogênio, utilizando uma metodologia similar para a dopagem com nitrogênio, imersão dos titanatos em solução de NH₃. Ao variar a concentração de NH₃ no meio, verificaram que os picos de anatase eram menos intensos conforme se aumentava a concentração de NH₃. Dessa forma, também concluíram que a presença de nitrogênio inibia a formação de uma fase cristalina.

Analizando os picos de difração e os valores de FWHM (largura à meia altura do pico difratado da amostra) do catalisador K2 (FWHM = 0,40102), e do K1 (FWHM = 0,63376), verificamos que a primeira apresenta picos mais finos e definidos do que os da amostra K1. A largura e definição dos picos de difração estão relacionadas com a cristalinidade do material, o que implica dizer que como já esperado, o catalisador K2 possui maior cristalinidade do que o K1, já que foi calcinado a uma temperatura superior (Ihara *et al.*, 2003). Dessa forma, observa-se que a maior cristalinidade de um material não necessariamente leva a uma maior eficiência fotocatalítica, visto que tanto no CCD, quanto nos espectros de difração, as temperaturas onde a resposta é ótima são na região entre 300 e 400 °C que apresentam menor cristalinidade do que as amostras calcinadas a temperaturas superiores.

O tamanho dos cristalitos foi determinado usando a equação de Scherrer (Lessing, 1989), a qual relaciona o alargamento ocasionado nas linhas de difração com a diminuição do tamanho das partículas, que é dada pela seguinte expressão:

$$D_m = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Equação 8

Onde:

D_m = tamanho médio de cristalito;

B = largura à meia altura do pico de difração 100%;

K = constante (0,94)

λ = comprimento de onda da radiação empregada que é 1,54148 nm (λ_{Cu})

$$B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2}$$

Equação 9

Os valores de tamanho de cristalito calculados para as amostras com máxima, mínima mineralização e a de TiO_2 foram 14 nm e 23 nm e 8 nm, respectivamente.

A medida que se tem um menor tamanho de cristalito, espera-se um maior valor de área superficial e por consequência um material mais reativo. Entretanto, o catalisador TiO_2 apresenta pico de difração referente a fase broquita que é deletéria às respostas fotocatalíticas, como descrito anteriormente, devido às distorções na rede provocada pela presença dessa fase. Dessa forma, apesar de seu menor tamanho de cristalito e consequente maior área superficial, possui menor atividade do que o catalisador K1 que apresenta apenas a fase anatase.

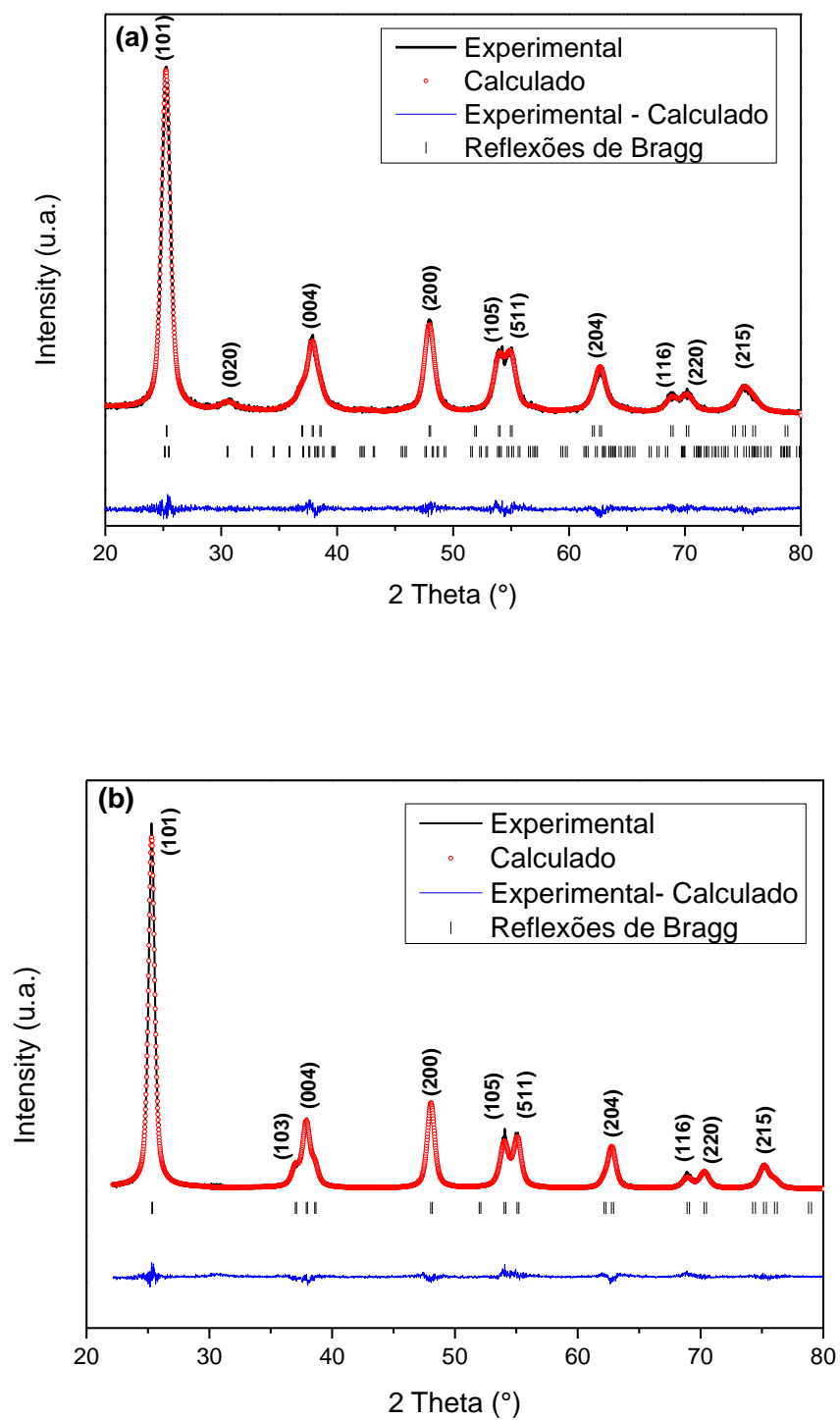
4.3.2. Método Rietveld

O refinamento Rietveld trata-se de um método no qual o perfil de um difratograma experimental é ajustado considerando o perfil calculado para aquela amostra. Os ajustes visam minimizar a diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto no difratograma (Cherian *et al.*, 2012; Tobaldi *et al.*, 2012).

A Figura 10 apresenta os difratogramas obtidos experimentalmente para as amostras de TiO_2 e K1 com as respectivas curvas resultantes do ajuste realizado pelo método de Rietveld. Os ângulos de difração de Bragg e a curva de diferença

entre os dados experimentais e os calculados pelo refinamento também são apresentados nessa figura.

Figura 10. Gráfico obtido pelo refinamento Rietveld do catalisador TiO_2 (a) e K1 (b).



Os critérios usados para avaliar se o ajuste é satisfatório são os fatores Rwp (Weight factor) e Rexp (Expected factor), apresentados nas equações abaixo. A razão entre esses dois parâmetros é conhecida como Goodness-of-fit (X^2), o qual deve se aproximar de 1 ($R_{wp} = R_{exp}$) (Tobaldi *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2015).

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i^n w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i^n w_i y_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad R_{exp} = 100 \left[\frac{n - p}{\sum_i^n w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Onde:

w_i é o peso para cada intensidade;

y_i é intensidade observada (ou experimental);

y_{ci} é a intensidade calculada;

n é o número de pontos y_i considerados;

p é o número de parâmetros refinados.

Durante o refinamento, foi observada uma diminuição dos índices de refinamento Rwp, o que evidencia a convergência do processo de refinamento. Além disso, foram obtidos valores próximos a 1 para o índice X^2 que são indicativos de um bom ajuste dos padrões de difração de raios-X. A Tabela 11 apresenta os índices de qualidade do refinamento.

Tabela 11. Índices de qualidade de refinamento pelo método Rietveld para os catalisadores TiO₂ e K1.

| Índices | TiO ₂ | K1 |
|------------------|------------------|------|
| R _{wp} | 12,0 | 11,2 |
| R _{exp} | 10,4 | 9,28 |
| X ² | 1,15 | 1,20 |

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld para o catalisador puro e K1.

Tabela 12. Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, tamanho de partícula e coordenadas atômicas, obtidos pelo refinamento de Rietveld para os catalisadores TiO₂ e K1.

| Parâmetros | K1 | TiO ₂ |
|------------------------|-------------|----------------------|
| Composição Anatase: | 100,0 : 0,0 | 82,7 : 17,3 |
| Broquita | | |
| Parâmetros de rede | 3,78/9,49 | 3,79/9,50 |
| Anatase (a = b/c) (Å) | | |
| Parâmetros de rede | - | 9,29/5,49/5,20 |
| Broquita (a/b/c) (Å) | | |
| V (Å ³) | 135,89 | 136,69 |
| | | (anatase)/294,983 |
| | | (broquita) |
| d (g/cm ³) | 3,95 | 3,88 (anatase)/ 4,00 |
| | | (broquita) |
| Tamanho de partícula | 9,81 | 7,32 |
| (nm) | | |

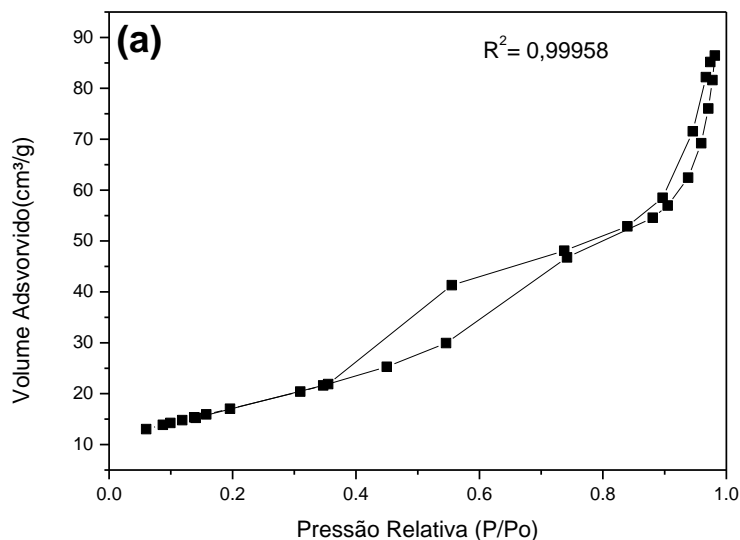
Os resultados da Tabela 12 mostram que a adição de nitrogênio praticamente não altera os parâmetros de rede e de volume de célula unitária da fase anatase da amostra dopada. Este resultado indica que o nitrogênio deve provavelmente estar

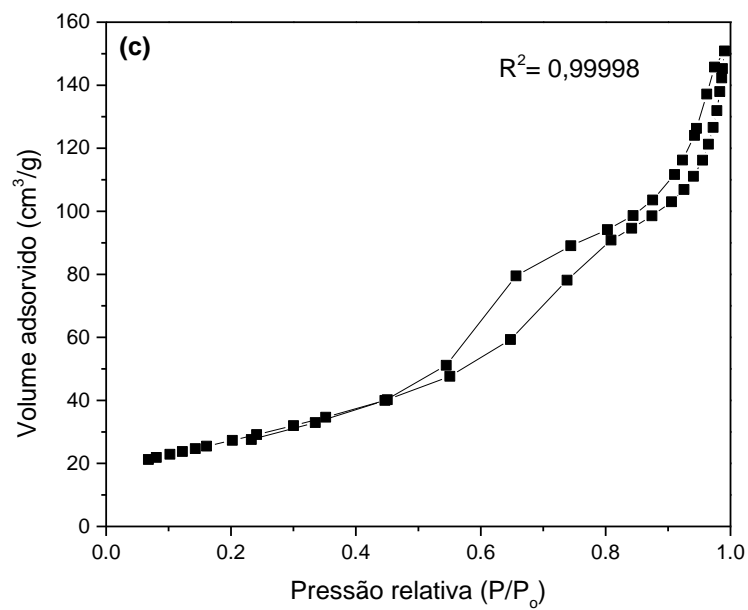
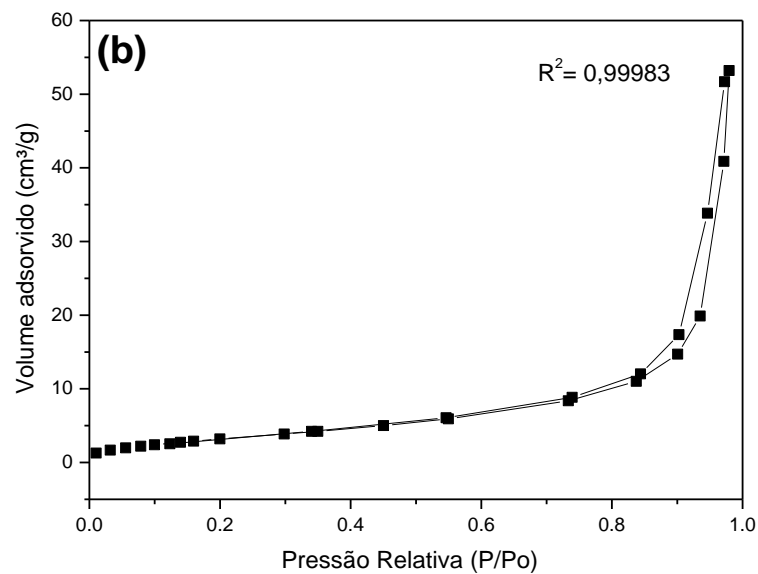
substituindo uniformemente o oxigênio na rede do TiO_2 entrando em solução sólida. E, como o seu raio atômico é muito próximo ao do oxigênio (65 pm - raio atômico do nitrogênio e 60 pm - raio atômico do oxigênio), esta substituição não provoca grandes variações nestes parâmetros (Kubacka *et al.*, 2010; Cherian *et al.*, 2012).

4.3.2. Área Superficial, volume e diâmetro de poros

A determinação da área específica, volume de poros e diâmetro de poros é comumente obtida através da análise das isotermas de adsorção. Existem 6 tipos de isotermas, segundo a classificação da IUPAC (Roberts, 1967). A Figura 11 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 dopado com nitrogênio (K1 e K2).

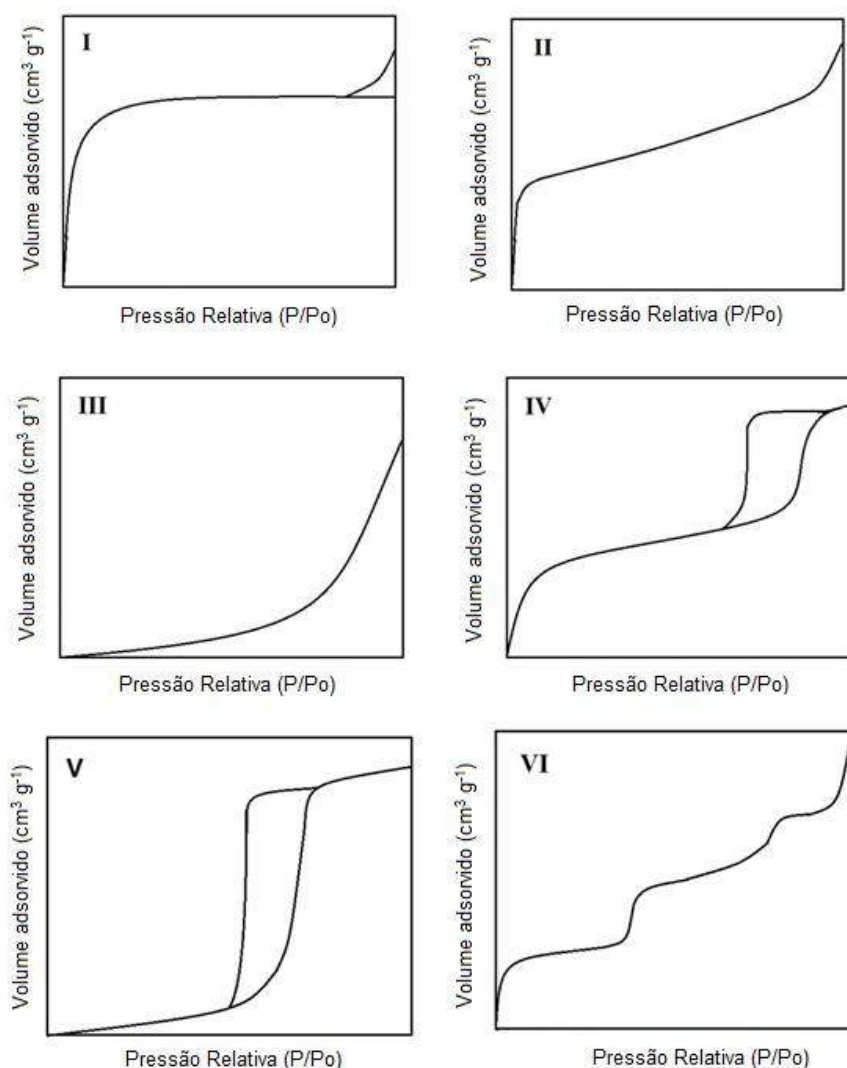
Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores K1 (a) e K2 (b) e TiO_2 (c).





O formato da isoterma sugere o tipo de porosidade apresentada por um sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas. Porém, todas são variações de seis tipos principais propostas por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller em 1938 (Roberts, 1967; Kao *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2014). A Figura 12 apresenta os seis tipos principais de isotermas.

Figura 12. Representação dos seis tipos principais de isoterma: I, sólidos microporosos; II, sólidos não porosos; III, sólidos macroporosos; IV e V, sólido mesoporoso; VI, sólido não poroso com superfície uniforme (Barrett *et al.*, 1951).



A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas, respectivamente, de sólidos não porosos e de sólidos com poros relativamente grandes. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da

adsorção de gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (Yang *et al.*, 2012).

Analisando a Figura 11, podemos classificar as isotermas obtidas como sendo do tipo V (K1 e TiO₂) e tipo IV (K2), evidenciando materiais predominantemente mesoporosos (Roberts, 1967).

O modelo BET é o mais utilizado para determinar a área específica de uma amostra e é baseada na quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador.

A equação de BET é dada por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

V é o volume do gás adsorvido à pressão P;

V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada (expresso nas mesmas unidades de V);

P₀ é a pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura em que o ensaio é efetuado;

C é uma constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

Quando a equação BET é verificada, um gráfico de P/V(P₀ – P) vs. P/P₀ deverá ser uma reta. A partir dos coeficientes angular, s, e linear, i, é possível determinar a massa da monocamada adsorvida,

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{Equação 11}$$

A área superficial, S_s, das partículas é determinada por meio da equação:

$$S_s = \frac{W_m N \Lambda}{MM} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

W_m é a Massa da monocamada adsorvida

N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ partículas);

Λ é a área da seção transversal (para o $N_2 = 16,2 \text{ \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$);

MM é a massa molecular do adsorbato (para o $N_2 = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$);

Já a distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (Silva *et al.*, 2008). O método matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (Barrett *et al.*, 1951; Joyner *et al.*, 1951) foi utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão.

Tanto os valores de área superficial, volume e diâmetro de poros foram obtidos diretamente pelo software do aparelho.

Se considerarmos o formato das partículas como sendo esféricas é possível obter, também, o diâmetro das partículas, D_{part} a partir da equação:

$$D_{part} = \frac{6}{S_s \delta} \quad \text{Equação 13}$$

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

Os valores de área superficial, volume de poros, diâmetro de poros e diâmetro de partículas estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Área superficial, volume, tamanho e diâmetro de poros dos catalisadores K1, K2 e TiO₂

| Catalisador | Área superficial (m ² /g) | Volume de poros (cm ³ /g) | Tamanho de poros (nm) | Diâmetro de partículas (nm) |
|------------------|--|---|--------------------------|--------------------------------------|
| K1 | 63,03 | 0,14 | 6,45 | 24 |
| K2 | 12,82 | 0,08 | 19,4 | 120 |
| TiO ₂ | 98,86 | 0,24 | 8,11 | 16 |

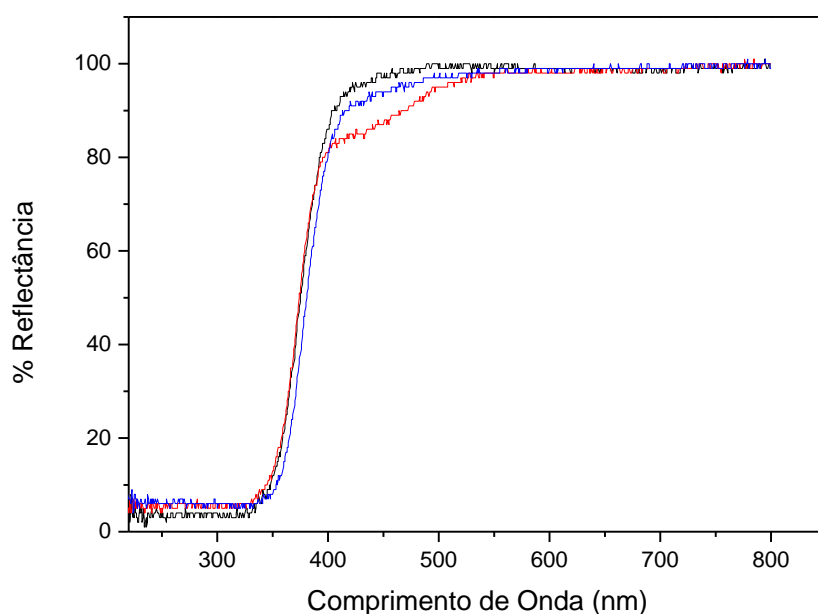
As medidas de área superficial mostraram que a área superficial do catalisador K2 é 80% menor do que a do catalisador K1, o qual apresentou tamanho de poros menor e volume de poros maior do que o catalisador K2, resultando em uma maior porosidade. Essas propriedades podem ser as responsáveis pela menor atividade fotocatalítica do catalisador K2 e podem ser consequência da diferença de temperatura de calcinação utilizada para os catalisadores K1 e K2, pois maiores temperaturas provocam a sinterização das partículas formando partículas maiores com menor área superficial, e do método de agitação empregado para cada amostra (Khataee e Kasiri, 2010; Machado *et al.*, 2012; Bengtsson e Castellote, 2014). Já o catalisador TiO₂ apresenta, como esperado, o maior valor de área superficial, já que como evidenciado pelo DRX, apresenta o menor valor de tamanho de cristalito. Entretanto, como já discutido anteriormente, a presença da fase broquita nessa amostra reduz a sua eficiência fotocatalítica.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC - recomenda classificar os poros, de acordo com seu diâmetro, em três classes: os microporos (diâmetro inferior a 2 nm), os mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm), e os macroporos (diâmetros maiores que 50 nm) (Mccusker *et al.*, 2003). Dessa forma, o tamanho dos poros em ambos os catalisadores confirma a mesoporosidade já evidenciada pelo formato das histereses.

4.3.3. Espectroscopia por reflectância difusa (ERD)

A depender do valor da E_g do fotocatalisador, este pode ser ou não influenciado pela incidência de radiação no visível (Devi e Kavitha, 2013). A fim de investigar a resposta óptica das amostras sintetizadas foi medido o espectro de reflectância na faixa de 200 a 800 nm (Figura 13).

Figura 13. Espectro de reflectância UV-Vis dos catalisadores TiO_2 (—) K1 (—) e K2 (—) .



A partir da análise dos espectros de reflectância difusa (Figura 13) pode-se constatar, para a amostra dopada K1, um deslocamento da curva de reflectância do catalisador K1 em direção a menores energias. Além disso, verifica-se para este catalisador um ombro na região de 400-500 nm, o qual é atribuído à transição eletrônica do nível 2p do Nitrogênio para a banda de condução do TiO_2 (Huang, Y. *et al.*, 2007).

Para a interpretação dos dados apresentados pelas curvas de reflectância difusa, fez-se uso da Função de Kubelka-Munk, $F(R)$, Equação 12,

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

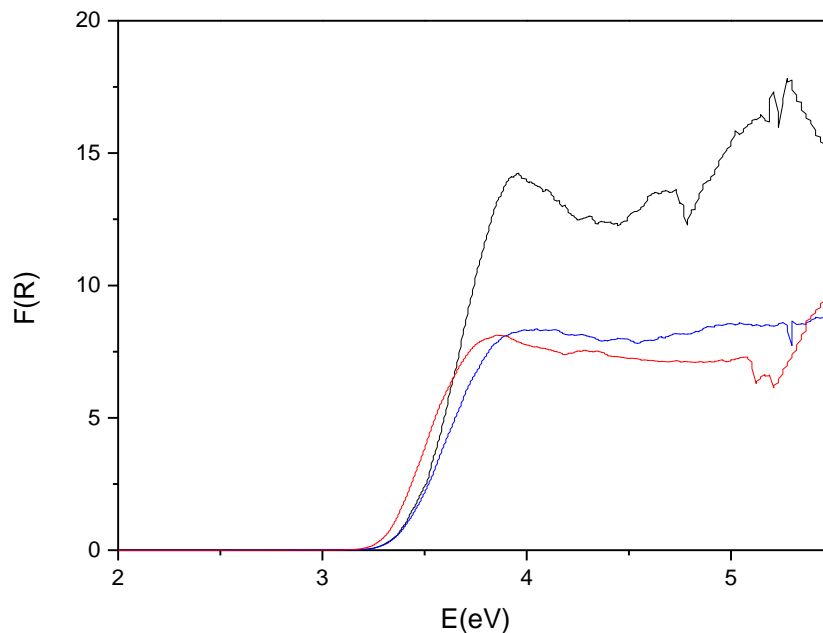
Equação 14

Onde $F(R)$ é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra, e R a reflectância da amostra.

Com esta equação, é possível estimar de forma direta a E_g do semiconductor plotando-se a função ($F(R)$) contra a energia de excitação do fóton emitido (E (eV)) . Ao traçar a regressão linear no gráfico obtido, o intercepto com o eixo das abscissas é o valor estimado da E_g .

Os espectros $F(R)$ vs. E (eV) dos catalisadores K1, K2 e TiO_2 são apresentados na figura a seguir.

Figura 14. Relação entre a função de Kubelka Munk, $F(R)$, e a energia da radiação incidente para o TiO_2 (—) K1 (—) e K2 (—).



Os espectros da função $F(R)$ mostram que tanto K1 como K2 absorvem de forma equivalente entre 3,5 e 5,5 eV, enquanto que o TiO_2 puro absorve significativamente mais neste mesmo intervalo que os catalisadores dopados. A

maior atividade fotocatalítica do catalisador K1 pode ser em parte atribuída ao deslocamento da banda de absorção para menores energias (deslocamento batocrômico), ao fato de que pelas características do reator fotocatalítico, apenas radiação com energia menor que 4.28 eV é absorvida, às suas características morfológicas diferenciadas (por exemplo, o aumento da área superficial), ao modo como o catalisador foi dopado e à inserção de níveis energéticos próximos à banda de valência, graças à dopagem promovida pelo nitrogênio (Zaleska, 2008; Zhao e Liu, 2008). Deve-se ressaltar que o catalisador K1 foi dopado com NH_4OH , enquanto que o K2 com uréia.

Os valores das E_g calculados usando a Teoria de Kubelka-Munk foram de 3,47 eV para o TiO_2 , 3,29 eV para o K1 e 3,37 eV para o K2.

Tem-se citado o surgimento de um tom amarelado nas amostras dopadas com nitrogênio (Huang, Y. *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010), o que também foi constatado neste trabalho para o catalisador K1 (Figura 12), um outro indicativo de que o catalisador dopado também está absorvendo em comprimentos de onda deslocados para o visível.

Figura 15. Aparência dos catalisadores TiO_2 (a) e K1 (b) e K2 (c)



A E_g e a atividade fotocatalítica desses catalisadores, especialmente do otimizado, representa um avanço frente a outros catalisadores já sintetizados no laboratório. Nos últimos anos, vêm-se trabalhando no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais no sentido de desenvolver catalisadores baseados no TiO_2 que possuam atividade fotocatalítica igual ou superior à apresentada pelo TiO_2 P25 Degussa-Evonick, e que seja também capaz de absorver eficientemente radiação na região do visível (Machado, A. E. H. *et al.*, 2013; Santos, 2013; Borges, 2015; França, 2015; Silva, 2015), possibilitando atingir uma gama mais ampla de aplicações tecnológicas para estes materiais (Machado *et al.*, 2012; Machado, A. E. H. *et al.*, 2013; Oliveira, 2015).

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o catalisador obtido além de possuir boa atividade fotocatalítica, o método de síntese aplicado possibilitou a obtenção de um material com níveis secundários de energia, conforme

sugere as medidas de reflectância difusa (Figura 13). Esses níveis secundários criados, além de reduzir a energia de bandgap do material, também podem contribuir para a redução na recombinação elétron-buraco, aumentando, portanto a eficiência no processo fotocatalítico (Cong *et al.*, 2007; Babu *et al.*, 2012).

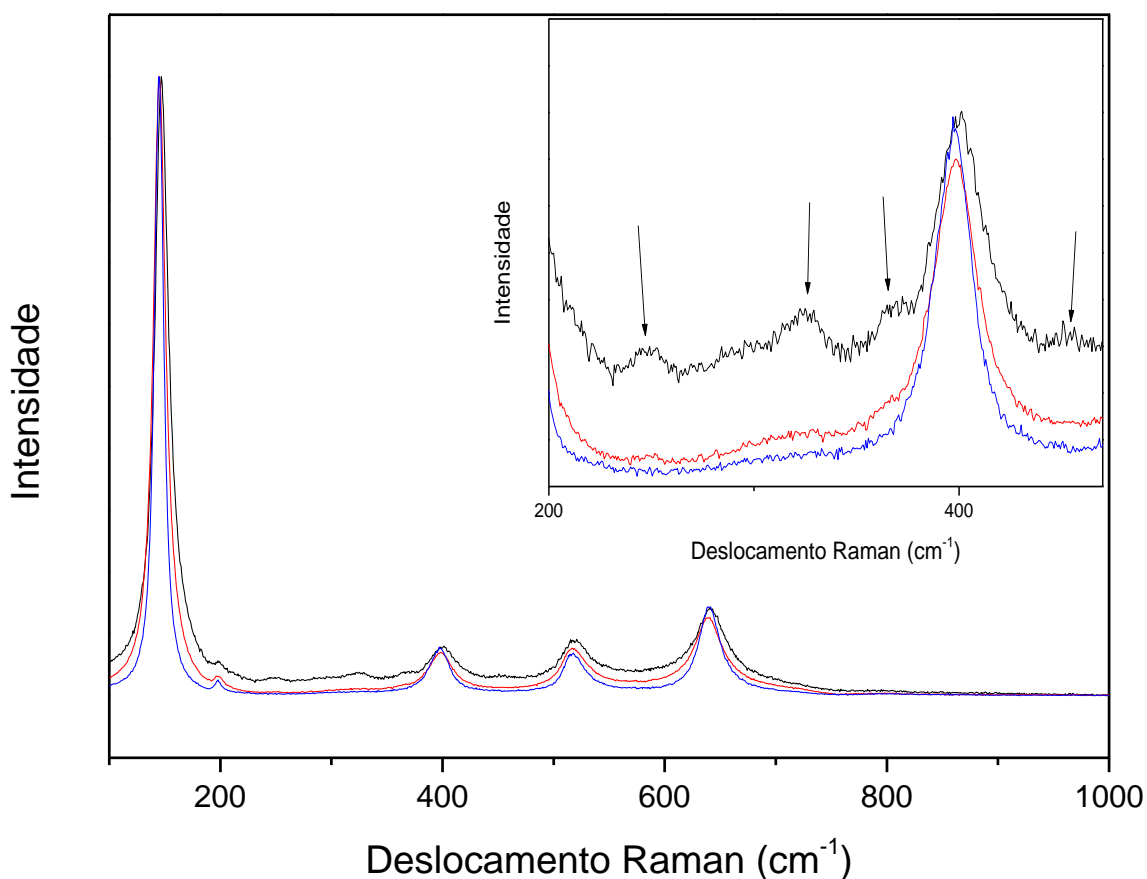
França (França, 2015) em estudos que também envolveram planejamento experimental na síntese de nanopartículas de TiO₂ sem o uso de dopantes, obteve uma série de catalisadores, dentre os quais um denominado de M19 que possui elevada atividade e eficiência fotocatalítica na região do UV-A, quanto à mineralização do corante Ponceau 4R (75% de mineralização - 95% da mineralização obtida por mediação do catalisador P25), porém com uma energia de “*band gap*” estimada em 3,33 eV. Além disso, este catalisador mediou a mineralização do Ponceau 4R sob irradiação solar, alcançando 68% de mineralização com 600 kJ m⁻² de dose de radiação UV-A acumulada.

Silva (Silva, 2015) em estudos envolvendo a proposição de uma nova rota de síntese para a obtenção de nanopartículas de TiO₂ co-dopado com nitrogênio e Prata, tem obtido materiais que além de atuarem adequadamente na degradação fotocatalítica de matéria orgânica, são capazes de catalisar a produção fotocatalítica de H₂. Um catalisador dopado apenas com nitrogênio, usando uréia como precursor, foi capaz de mediar a mineralização de 60% do corante Ponceau P4R em solução, em 140 minutos de reação – desempenho equivalente ao do catalisador K1, reportado neste trabalho. No entanto, as medidas de reflectância difusa não evidenciaram a presença de nitrogênio neste material.

4.3.4. Espectroscopia Raman

As três fases cristalinas do TiO₂, anatase, rutilo e broquita, apresentam respectivamente, seis (A1g+2B1g+3Eg), quatro (A1g+B1g+B2g+Eg) e trinta e seis (9A1g+9B1g+9B2g+9B3g) modos Raman ativos (Iliev *et al.*, 2013). Os espectros Raman dos catalisadores K1, K2 e TiO₂ não dopado são apresentados na Figura 16.

Figura 16. Espectro Raman dos catalisadores sintetizados: TiO₂ não dopado (—), K1 (—) e K2 (—). Inseto: Bandas em 248 cm⁻¹, 320 cm⁻¹, 366 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ no TiO₂ não dopado, atribuídas à fase broquita.



Os modos ativos para a fase anatase estão localizados em 144 cm⁻¹ (Eg), 197 cm⁻¹ (Eg), 399 cm⁻¹ (B1g), 513 cm⁻¹ (A1g), 519 cm⁻¹ (B1g) e 639 cm⁻¹ (Eg). Os espectros de todas as amostras na região de 100 a 1000 cm⁻¹ apresentam 4 destas bandas principais, na região de 145 cm⁻¹ (Eg), 398 cm⁻¹ (B1g), 519 cm⁻¹ (B1g) e 639 cm⁻¹ (Eg), sendo portanto atribuídas a esta fase. Nenhuma banda atribuída à fase rutilo foi observada, porém quatro bandas em 248 cm⁻¹ (A1g), 320 cm⁻¹ (B1g), 366 cm⁻¹ (B2g) e 450 cm⁻¹ (B3g) são observadas no TiO₂ e K1, atribuídas à fase broquita. Como essas bandas são muito sutis no K1, isso sugere que este possui a fase broquita, porém em quantidades mínimas, inferior a 3%. (Babu *et al.*, 2012; Iliev *et al.*, 2013).

Observa-se também que a amostra de TiO_2 não dopado apresenta picos mais alargados do que as amostras dopadas. O alargamento dos picos está relacionado com a desordem estrutural da amostra, isto é, amostras com estrutura mais desordenada apresentam picos mais alargados (Bersani *et al.*, 1998). A maior desordem na amostra pura, demonstrada pelo Raman, se deve à presença da fase broquita, evidenciada por DRX. Além disso, o alargamento dos picos também está relacionado ao tamanho de partícula. Isso porque para partículas menores o tempo de vida do modo vibracional é menor, resultando no alargamento dos picos (Chen *et al.*, 2005). Dessa forma, verifica-se que os resultados de Raman novamente estão de acordo com os dados de DRX, com a amostra de TiO_2 não dopado, com menor tamanho de partícula, seguida pelo K1 e K2.

A maior largura dos picos do catalisador K1, quando comparada ao K2 pode estar relacionada novamente à maior temperatura de calcinação utilizada na sinterização (500°C para o K2, e 333°C para o K1). Teoricamente, o aumento da temperatura de calcinação leva ao aumento da cristalinidade do material, como verificado, essa característica não necessariamente levou a uma maior eficiência fotocatalítica.

Analizando os espectros de Raman não foi observado nenhum pico referente a O-Ti-N (404, 513, and 634 cm^{-1}) (Cong *et al.*, 2007) nas amostras dopadas, isto pode ser explicado pela provável pequena taxa de substituição do oxigênio por nitrogênio, não podendo ser detectado pela mudança do modo vibracional. Além disso, a ausência de modos Raman acima de 800 cm^{-1} para essas amostras também exclui a possibilidade de espécies como NO e NO_2 , detectáveis na superfície do TiO_2 .

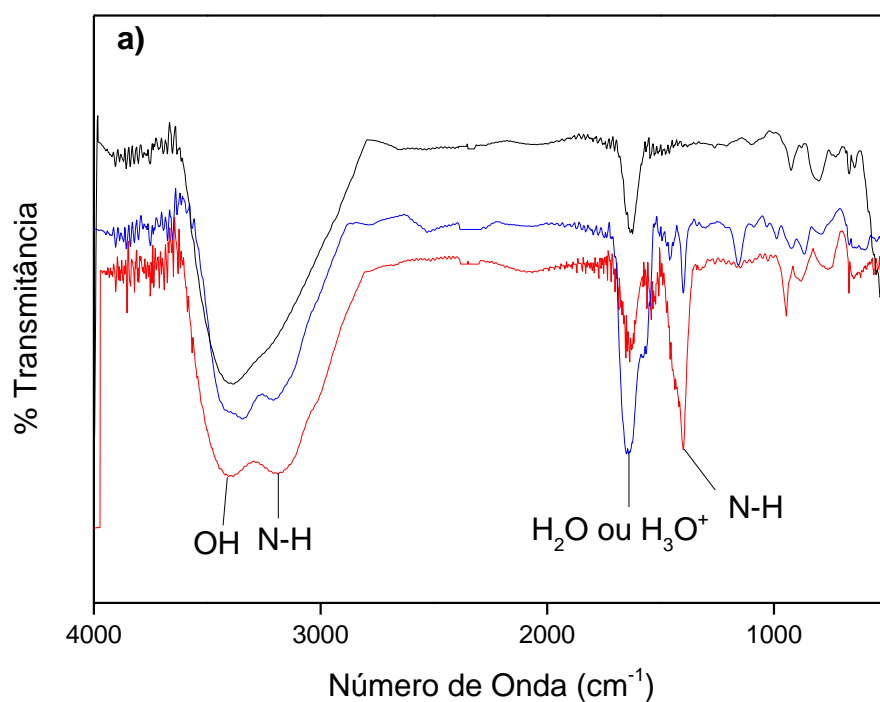
4.3.5. Espectroscopia no Infravermelho

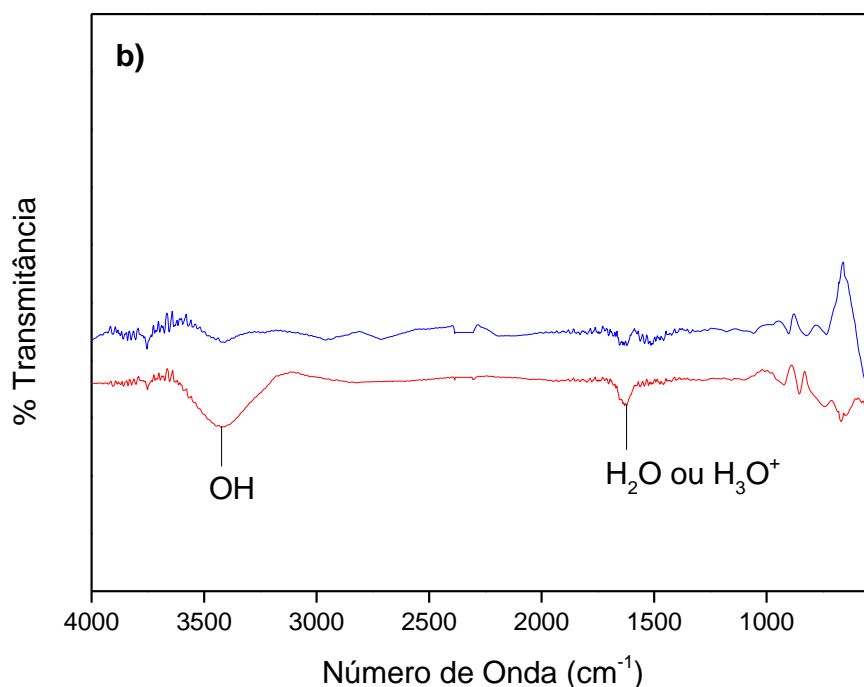
Esta técnica é, em geral, muito útil na identificação de grupos funcionais. Isso porque, a radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos dos compostos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Cada grupo absorve em uma frequência característica de radiação na

região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (Kim *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2014).

Neste sentido, foi realizado a espectroscopia de infravermelho com as amostras de TiO_2 sem tratamento térmico (calcinação), K1 com e sem calcinação e K2 também com e sem calcinação. Os espectros de infravermelho dessas amostras são apresentados na Figura 17.

Figura 17. Espectros FT-IR das amostras de TiO_2 não dopado (—), K1 (—) e K2 (—) sem calcinação (a) e com calcinação (b).





Antes da calcinação, verificou-se que o espectro de infravermelho dos catalisadores estudados apresenta uma banda na região de 3395 cm^{-1} e uma em 1631 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de grupos OH de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície dos catalisadores (Kadam *et al.*, 2014; Pap *et al.*, 2014). Estas bandas diminuem consideravelmente após a sinterização das nanopartículas.

Para os catalisadores K1 e K2 antes da calcinação, verifica-se também a ocorrência de bandas na região de 3177 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} (Kim *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2014; Zalas, 2014) relativas ao estiramento de grupos N-H. Entretanto, após a calcinação do material não foram mais observados estiramentos desse tipo.

Sato e coautores (Sato *et al.*, 2005) propuseram um mecanismo da dopagem com nitrogênio, onde o Hidróxido de Titânio reage com o NH_4^+ para formar Titanato de Amônio. Após calcinação desse material, segundo eles, ocorre a desidratação do Titanato de Amônio e parcial decomposição do NH_4^+ em NH_3 . Os resultados do estudo, aqui apresentado, mostram que após a calcinação, as bandas relativas à presença de nitrogênio desaparecem. O que sugere que a temperatura utilizada na sinterização das partículas remove parte do nitrogênio presente. Porém, como já demonstrado pelo DRX e pelo ERD, o nitrogênio remanescente inibe a formação da

fase broquita (presente na amostra pura) e reduz discretamente a energia de “*band gap*” para esses catalisadores, especialmente o K1.

4.3.6. Espectroscopia por Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Com medidas de XPS é possível medir a energia cinética dos elétrons emitidos devido ao efeito fotoelétrico causado quando uma substância é atingida por Raios-X monoenergéticos (Ananpattarachai e Kajitvichyanukul, 2015; Lei *et al.*, 2015).

A energia cinética do fotoelétron é característica de cada elemento. Assim, a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície da amostra, com exceção do Hidrogênio (Barr, 1994).

A Figura 18 apresenta varreduras de XPS para os catalisadores K1 e K2 calcinados. A energia de ligação de cada elemento, representada no eixo das abcissas é determinada pela equação 13,

$$E_l = E_0 - E_c$$

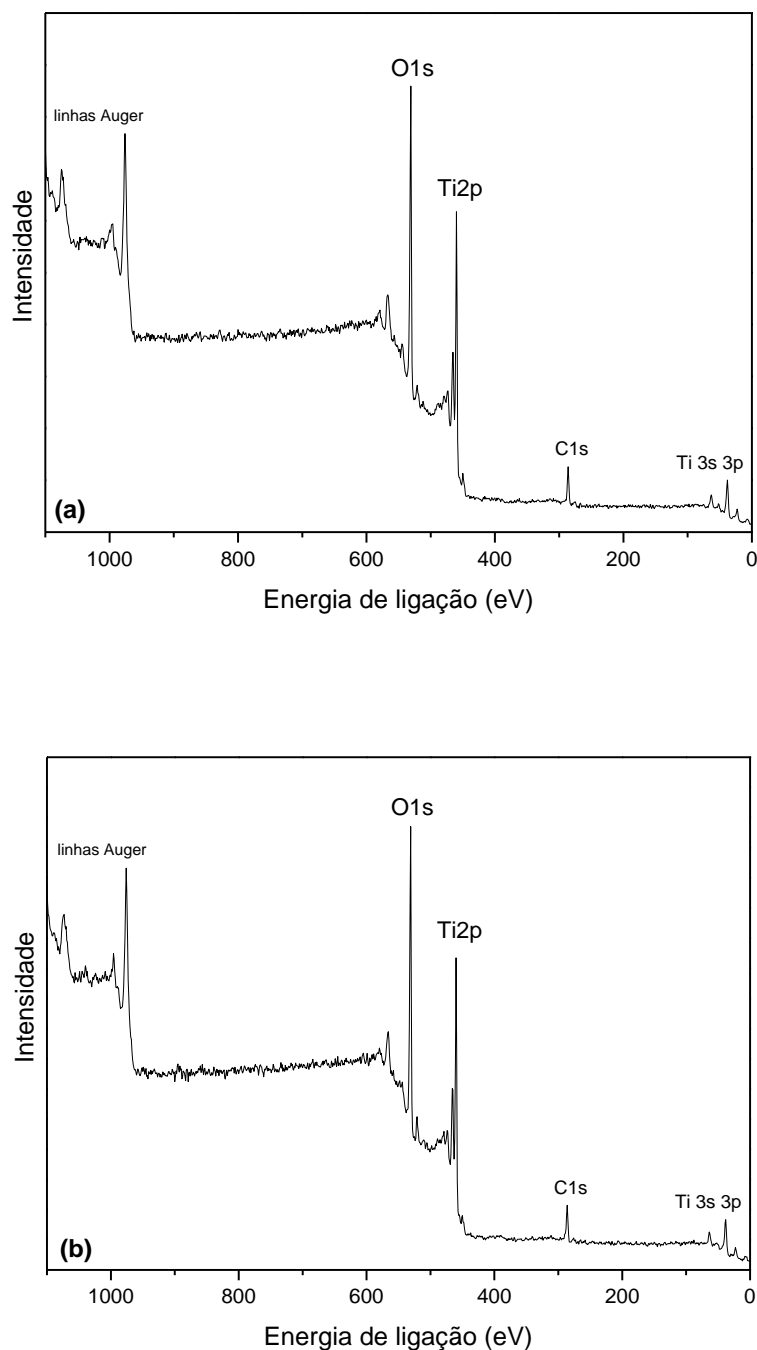
Equação 15

Onde:

E_0 é a energia do feixe de raios-X (para a fonte utilizada Mg-K α , 1487 eV);

E_c é a energia cinética do fotoelétron emitido.

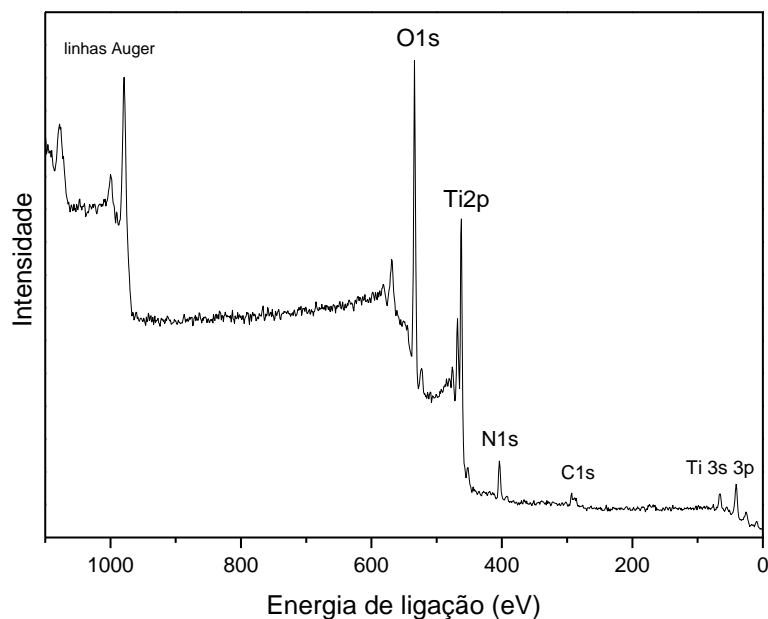
Figura 18. Espectros de XPS dos catalisadores (a) K1 calcinado a 333°C e (b) K2 calcinado a 500°C



Ao analisar os espectros dos catalisadores após tratamento térmico, verifica-se a ausência de pico referente ao N 1s, que deveria aparecer por volta de 400 eV (Iliev *et al.*, 2010). Entretanto, o N1s é identificado no XPS do catalisador K1 antes do tratamento térmico (Figura 19). Isso sugere que, de acordo com o evidenciado pelo

infravermelho, o tratamento térmico acaba por remover boa parte do nitrogênio desses catalisadores.

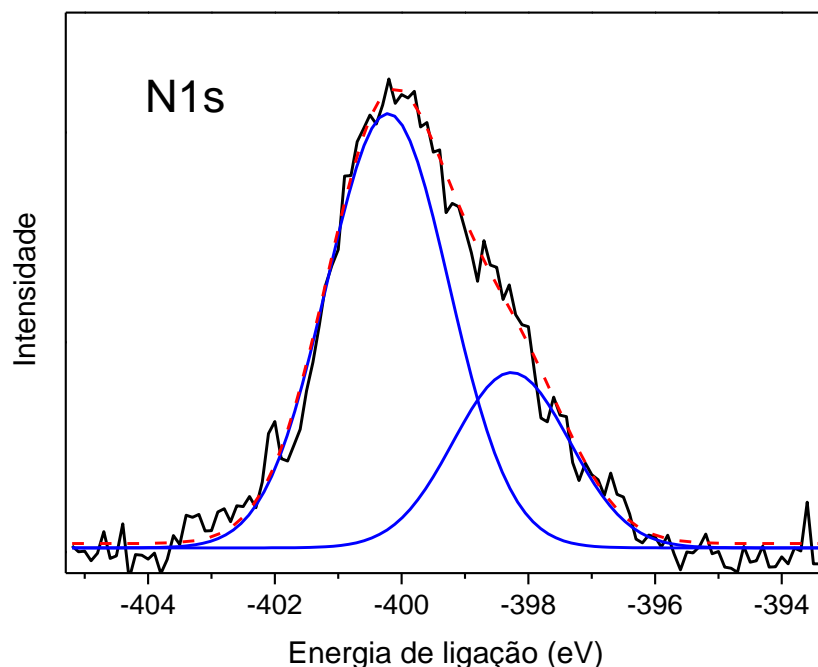
Figura 19. Espectro de XPS do catalisador K1 antes do tratamento térmico.



Os espectros de XPS além de permitirem a identificação elementar e a determinação da composição atômica da superfície das amostras, também são capazes de fornecer informações sobre o “ambiente químico” dos átomos presentes pelo deslocamento nas suas energias de ligação (Barr, 1994).

A partir de espectro em alta resolução na região do N1s, o sinal foi deconvoluído em curvas gaussianas simétricas resultando em dois picos, um em 401,2 e outro em 398,3 eV (Figura 20).

Figura 20. Deconvolução do sinal correspondente ao N 1s no catalisador K1 antes do tratamento térmico.



O pico na região entre 396 e 398 eV é comumente atribuído ao nitrogênio substitucional (Ti-N) (Cong *et al.*, 2007; Huang, Y. *et al.*, 2007; Iliev *et al.*, 2010), ou seja, o nitrogênio capaz de substituir o oxigênio na estrutura do TiO_2 . Já os picos em 400 eV são atribuídos ao nitrogênio no interstício da rede do TiO_2 . Como já verificado na análise dos espectros de infravermelho, onde foram observados estiramentos de grupos N-H, pode-se, assim, afirmar que o pico em 401,2 eV deve ser relativo ao nitrogênio na forma NH_4^+ , localizado no interstício e na superfície do TiO_2 .

Qian e colaboradores observaram também um pico em 401,7 eV, o qual foi atribuído ao NH_4^+ (Qian *et al.*, 2012). A metodologia de síntese adotada foi semelhante a apresentada no presente trabalho. Porém, o tratamento térmico empregado foi o hidrotermal. Os autores verificaram a presença de nitrogênio na forma de NH_4^+ nas amostras submetidas às temperaturas de 130 e 160°C, tanto na análise dos espectros de XPS como nas de FTIR. No entanto, verificaram que com tratamento a partir de 210°C, o nitrogênio já não conseguia ser mais detectado. Assim, atribuíram o Nitrogênio presente nas amostras à formação de um

intermediário de síntese - $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$, o qual ao ser submetido a temperaturas superiores a 210°C era decomposto em NH_3 , TiO_2 e H_2O .

Os resultados de XPS para os catalisadores K1 e K2 após tratamento térmico estão em concordância com a justificativa apresentada por Qian e colaboradores (Qian *et al.*, 2012), já que também se verifica que após o tratamento térmico os picos referentes ao N1s desaparecem, o que pode ser atribuído também pela decomposição de espécies NH_4^+ em NH_3 . Assim, o que permanece na rede seria o nitrogênio na forma substitucional que não consegue ser detectado pelo XPS devido à sua concentração dever estar abaixo do limite de detecção do equipamento usado, igual a 2%.

O efeito do tratamento térmico sobre a quantidade de nitrogênio incorporado no TiO_2 também foi verificado por Wang e colaboradores (Wang *et al.*, 2010), que realizaram a dopagem do TiO_2 P25 com nitrogênio e submeteram essas amostras a diferentes temperaturas de calcinação. Verificaram que, conforme a temperatura de calcinação era aumentada, a quantidade de nitrogênio disponível no material ia diminuindo, assim como a sua atividade fotocatalítica. No presente trabalho, apesar da quantidade de nitrogênio na amostra diminuir após a calcinação, o que permanece parece ser suficiente, como já demonstrado, para interferir na mineralização e descoloração de um substrato orgânico, garantindo mineralização superior à observada em reações mediadas pelo similar não dopado.

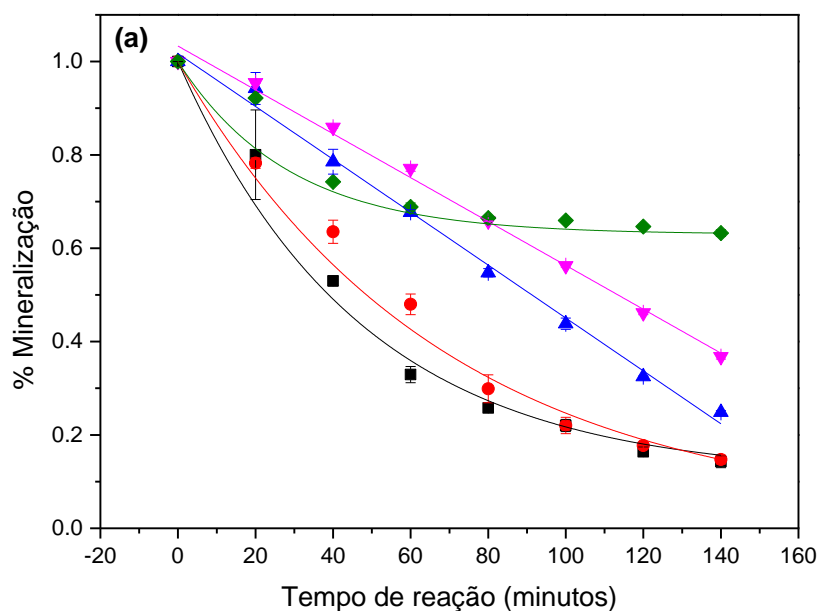
4.4. Ensaios fotocatalíticos

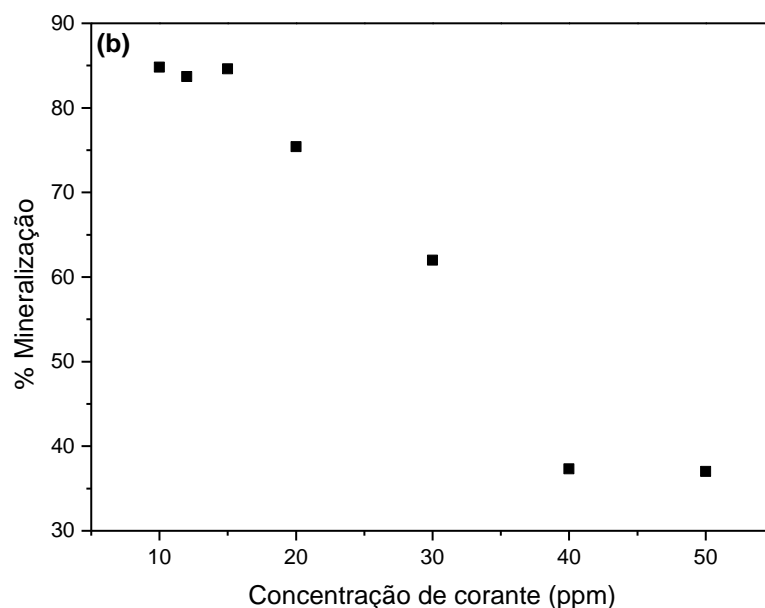
Com a finalidade de otimizar as condições dos ensaios fotocatalíticos em escala de bancada e posteriormente aplicá-las aos testes sob irradiação solar, foram realizados testes em escala laboratorial para avaliar a melhor condição para a mineralização do Ponceau 4R.

4.4.1. Influência da concentração inicial de corante

A Figura 21 apresenta os resultados dos ensaios fotocatalíticos com irradiação de luz UV. A influência da concentração inicial de corante foi testada apenas para o catalisador K1, utilizando-se as concentrações iniciais de corantes de 10, 15, 20, 30 e 40 mg L⁻¹.

Figura 21. (a) Influência da concentração de corante (10 ppm (■); 15 ppm (●), 20 ppm (▲), 30 ppm (▼) e 40 ppm (◆)) sobre a mineralização promovida pelo catalisador K1. **(b)** Percentagem de mineralização em função do aumento na concentração de corante. [Catalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH=6,4.



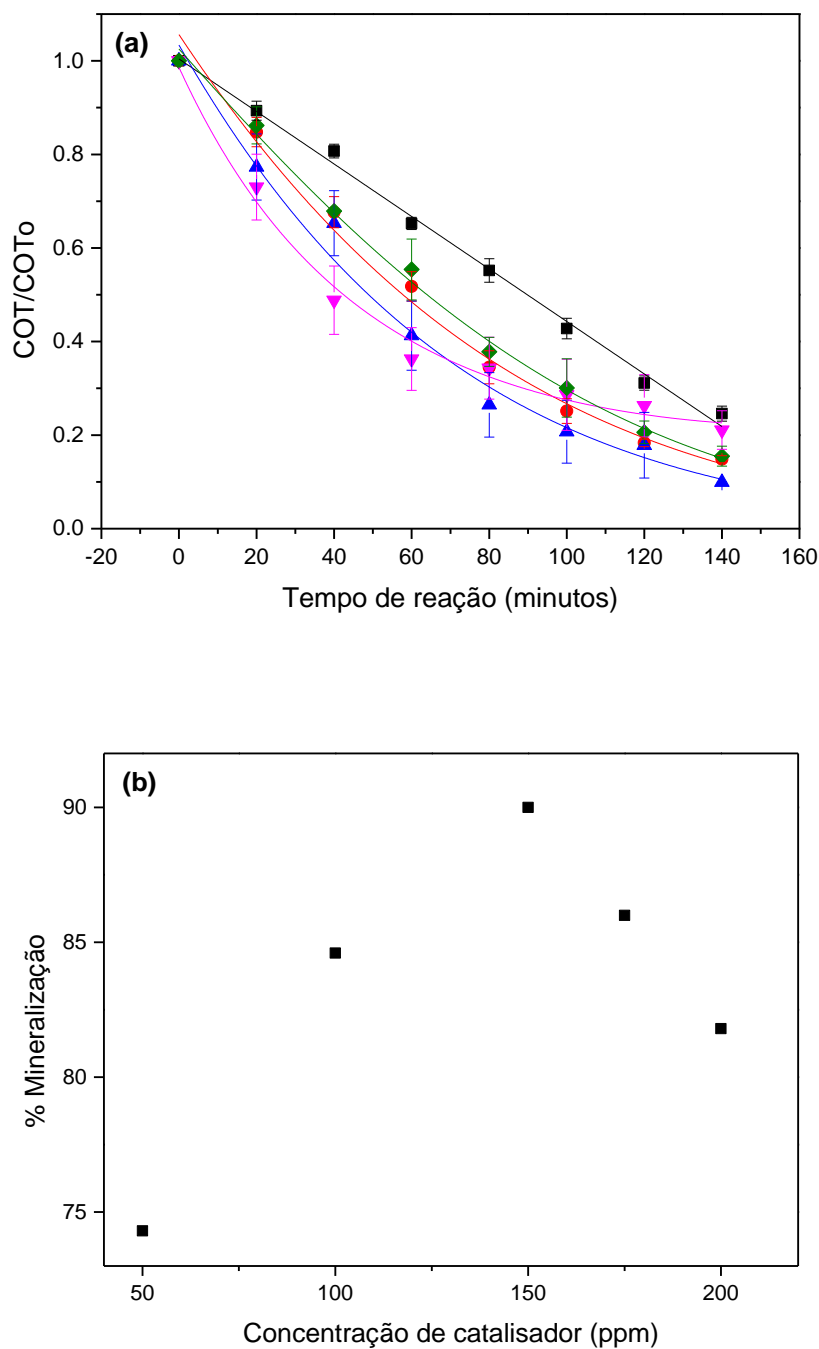


Observa-se na Figura 21 que com o aumento da concentração inicial de corante a quantidade de corante mineralizado se mantém praticamente constante até aproximadamente 15 mg L^{-1} para depois apresentar um decréscimo decorrente da redução da radiação incidente sobre o catalisador. Isto se deve ao fato de o corante também absorver radiação no ultravioleta na mesma faixa do catalisador (Lang *et al.*, 2014). Dessa forma, conforme se aumenta a concentração de corante, este acaba comprometendo o acesso da radiação que deveria excitar o catalisador. Além disso, conforme se aumenta a concentração do poluente, este pode recobrir o TiO_2 , impedindo que a luz atinja a superfície do mesmo, causando um decréscimo na taxa de fotomineralização (Muruganandham *et al.*, 2014).

4.4.2. Influência da concentração do catalisador

Um dos parâmetros importantes que influenciam no processo fotocatalítico é a quantidade de catalisador utilizada em solução (Farzana e Meenakshi, 2014; Petrella *et al.*, 2014). A Figura 22 apresenta os resultados dos testes realizados com o catalisador K1, variando-se a concentração de catalisador em solução.

Figura 22. (a) Influência da concentração de catalisador (50 ppm (■); 100 ppm (●), 150 ppm (▲), 175 ppm (◆) e 200 ppm (▼)) sobre a atividade fotocatalítica. **(b)** Percentagem de mineralização em função do aumento na concentração de catalisador. Condições utilizadas nos ensaios: [P4R] = 15 mg L⁻¹ e pH= 6,4.



Tanto em reatores contínuos como em batelada, a velocidade da reação é, em geral, diretamente proporcional à massa do catalisador (Xu *et al.*, 2013; Petrella *et al.*, 2014), embora acima de uma determinada dosagem de catalisador, a velocidade de reação tenda a diminuir. Isto porque quando se utiliza elevadas concentrações de catalisador, a tendência é a competição entre as partículas pelos fótons disponíveis, o que pode levar à supressão do efeito fotocatalítico. Portanto, a dosagem ótima de catalisador deve ser determinada para evitar que o excesso de catalisador reduza a eficiência do processo fotocatalítico (Tzikalos *et al.*, 2013).

Analisando os valores obtidos, com o uso de 50 mg L^{-1} , obteve-se cerca de 74% de mineralização em 140 minutos de reação. Já para uma concentração de 100 mg L^{-1} , obteve-se 85% de mineralização contra 90% para uma concentração de 150 mg L^{-1} . Apesar de uma concentração de catalisador igual a 150 mg L^{-1} tenha garantido uma maior mineralização do P4R, o incremento quando comparado ao valor obtido com a concentração de 100 mg L^{-1} é pequeno (menos de 6%), não justificando o uso de concentrações maiores que esta última. Assim, a concentração de catalisador selecionada neste estudo para a realização dos testes fotocatalíticos foi de 100 mg L^{-1} .

Em altas concentrações de catalisador, também pode ocorrer uma maior agregação de partículas, o que reduz a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais e, conseqüentemente, um decréscimo na eficiência da fotodegradação (Farzana e Meenakshi, 2014; Rezaei *et al.*, 2014).

4.4.3. Influência do pH da solução

Processos fotocatalíticos heterogêneos tendem a ocorrer na interface catalisador-solução, já que as espécies ativas formadas tendem a possuir meias-vidas muito curtas. Logo, é preciso que as condições reacionais sejam favoráveis para favorecer a adsorção da espécie a ser degradada na superfície do catalisador (Li *et al.*, 2012; Rezaei *et al.*, 2014).

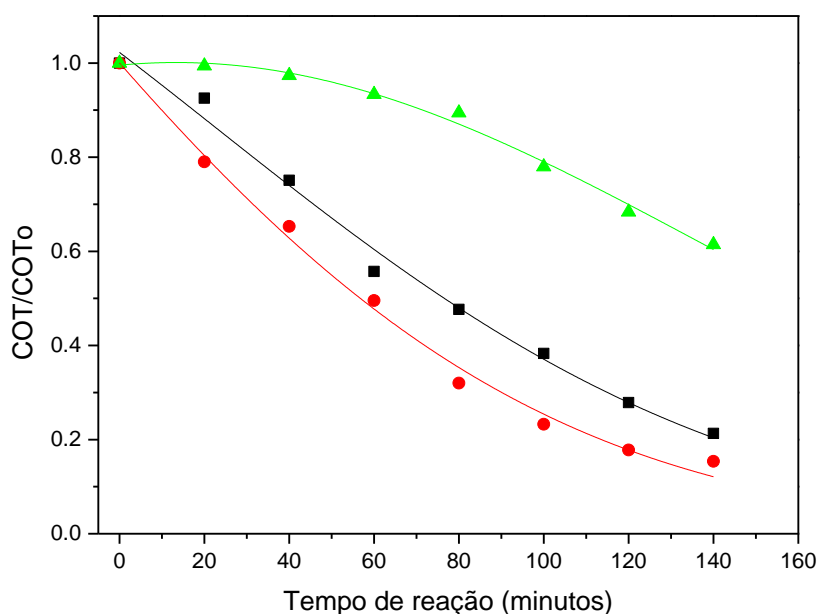
Um parâmetro extremamente importante para nortear um processo catalítico é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido

apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do sólido, a superfície ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente (Kyriakopoulos *et al.*, 2010).

O estudo do melhor pH de trabalho, torna-se fundamental, pois se o poluente quando em solução tiver a predominância de cargas contrárias à da superfície do catalisador, a adsorção será favorecida. De outro modo, haverá repulsão entre o substrato oxidável e os sítios ativos, comprometendo o processo fotocatalítico.

Como não foi realizada a avaliação do ponto de carga zero para o catalisador K1, uma estimativa para o melhor pH de trabalho, foi feita mediante testes fotocatalíticos em escala de bancada.

Figura 23. Influência do pH do meio sobre a atividade fotocatalítica na mineralização do corante Ponceau 4R: pH 3,0 (■); pH 6,4 (●) e pH 10,0 (▲). Condições experimentais: $[\text{P4R}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{K1}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$.



Analisando a Figura 23, observa-se que para os pH 6,4 e 3,0 o K1 apresenta comportamento similar para a mineralização (85% e 80% respectivamente). Sendo assim, o pH 6,4 (sem ajuste do pH do meio) ainda permanece como sendo o mais adequado para os testes fotocatalíticos com o corante Ponceau 4R. Observa-se que em meio básico (pH 10) a eficiência de mineralização do catalisador otimizado cai consideravelmente para 40%.

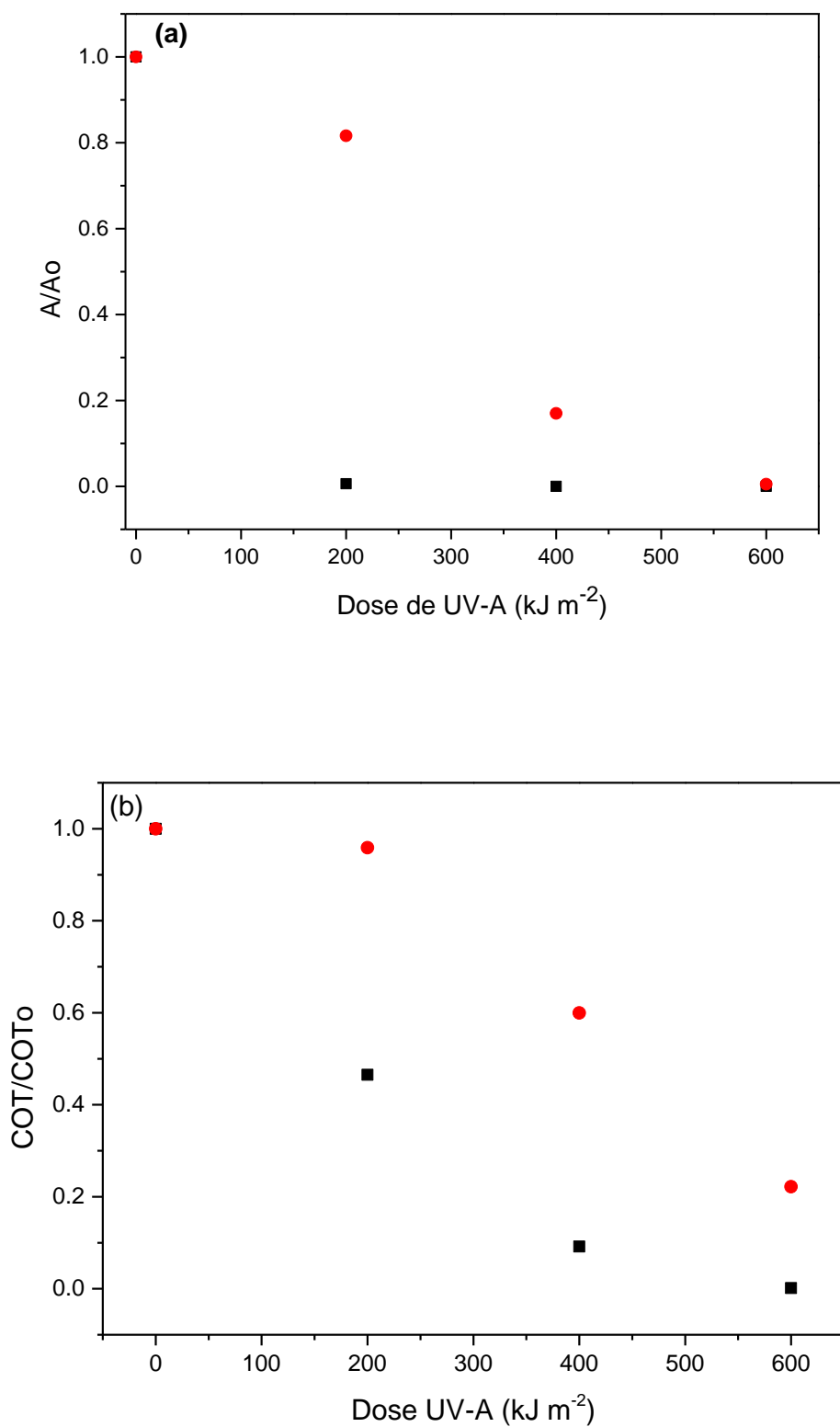
Considerando que em meio ácido a superfície do corante está carregada positivamente e que o corante Ponceau 4R encontra-se carregado negativamente, graças aos grupos sulfônicos que se encontram dissociados em praticamente toda a faixa atribuída ao pH ácido (o pKa correspondente a esses grupos situa-se em 2), é de se esperar que em pH 3,00 as condições sejam propícias para a degradação fotocatalítica deste corante. De maneira similar, Oliveira e colaboradores (Oliveira *et al.*, 2011), observaram que a degradação fotocatalítica do corante Ponceau 4R mediada pelo TiO₂ foi favorecida em pH abaixo de 4.

Por outro lado, como a mineralização obtida nos pH 6,4 e 3,0 foi praticamente equivalente, é provável que o pH_{pcz} do catalisador K1 ocorra em pH maior que 6,4, já que abaixo do pH_{pcz} a superfície das partículas de catalisador encontram-se carregadas positivamente, favorecendo a interação eletrostática entre corante e catalisador.

4.4.4. Fotocatálise solar

Na Figura 24 são apresentados os gráficos referentes à degradação e mineralização do corante Ponceau 4R sob ação dos catalisadores TiO₂ não dopado e K1.

Figura 24. (a) Descoloração e (b) mineralização do corante Ponceau 4R usando o K1 (■) e TiO₂ não dopado (●) sob radiação solar.



Avaliando-se a descoloração, verifica-se que ambos os catalisadores descolorem completamente o corante. Porém, com o catalisador não dopado, a descoloração se completa com 600 kJ m^{-2} de energia acumulada, enquanto que com o dopado (K1), apenas 200 kJ m^{-2} de energia são necessários.

O catalisador K1 se mostrou também mais eficiente na mineralização do corante, já que, em 600 kJ m^{-2} de dose UVA acumulada, 100% do corante foi mineralizado, enquanto que o não dopado mineralizou 78% do P4R.

Nos experimentos em escala de bancada, em 140 minutos de reação, consegue-se acumular 9240 kJ m^{-2} de dose UVA, considerando que a dose média de radiação UVA emitida por uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, de 400 W, usada nos ensaios em escala de bancada, é da ordem de 1100 W/m^2 (Machado *et al.*, 2003), ou $1,1 \text{ kJ m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Apesar da elevada dose de UVA emitida pela lâmpada, não se conseguiu alcançar os 100% de mineralização do corante, alcançado quando a irradiação é feita usando radiação solar, onde se tem uma concentração de fótons na região do visível muito superior que no UV-A (monitorando a mineralização com um sensor de UV-A observa-se que são necessários 600 kJ m^{-2} de dose acumulada nessa faixa de comprimentos de onda). Tendo em vista que a metodologia de síntese adotada para o TiO_2 não dopado é a mesma utilizada para o K1, pode-se atribuir a maior atividade fotocatalítica desse catalisador sob irradiação solar à captação de maior parcela de radiação visível graças à presença de nitrogênio.

5. Conclusões

O uso da ferramenta de planejamento experimental se mostrou adequado para direcionar a síntese no sentido de promover a melhoria da atividade fotocatalítica em catalisadores dopados com nitrogênio. Aplicando esta ferramenta, foi possível avaliar, com um número reduzido de ensaios, o papel de cinco variáveis que, durante o processo de síntese exercem influência marcante sobre as características físico-químicas dos catalisadores sintetizados. Além disso, por ser um método multivariado, sua aplicação não apenas verifica a influência que uma variável tem sobre a resposta de interesse, no caso a mineralização do azo-corante Ponceau 4R, mas também avalia todas as interações entre as variáveis analisadas que possam

afetar significativamente sua eficiência. Desta forma, foi possível obter um catalisador com capacidade de mineralizar até 90% do corante Ponceau 4R em 140 minutos de reação, e degradá-lo completamente nos experimentos em escala de bancada.

Os parâmetros morfológicos área superficial, diâmetro e volume de poro foram os que mais demonstraram ser influenciados pelo modo de síntese. Isto porque se observou grande diferença nesses parâmetros entre a amostra com máxima e mínima atividade fotocatalítica. De acordo com o esperado, a amostra com maior área superficial, maior volume e menor diâmetro de poros foi a que apresentou maior eficiência fotocatalítica. Vale ressaltar, que o catalisador otimizado apresenta área superficial igual a $63 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo, portanto superior à do TiO_2 P25.

Análises espectroscópicas no infravermelho e de XPS mostraram que após a calcinação boa parte do nitrogênio incorporado é perdida, provavelmente devido à decomposição dos titanatos de amônio localizados nos interstícios e na superfície do catalisador dopado. Por outro lado, considerando o limite de detecção do equipamento usado nas medidas de XPS, igual a 2%, é provável que o nitrogênio remanescente encontra-se em concentrações inferiores a esta, substituindo átomos de oxigênio na rede cristalina do TiO_2 , não podendo, portanto, ser detectado nas medidas de XPS.

A estimativa das energias de “*band gap*” mostrou uma redução para as amostras dopadas, sugerindo que estas são mais suscetíveis a aproveitar fótons com energias menores que o catalisador não dopado, o que evidencia a presença de nitrogênio nessas amostras.

As medidas de Raman não demonstraram a presença de modos vibracionais relacionados ao nitrogênio, tanto substituindo o oxigênio na rede de TiO_2 quanto na superfície do mesmo. Porém, tanto as medidas de DRX, quanto as de Raman demonstram que a presença de nitrogênio inibiu a formação da fase broquita detectada no TiO_2 não dopado.

Vale ressaltar que a atividade fotocatalítica observada em processos usando radiação solar também pode ser considerada um indício da presença de nitrogênio,

já que o TiO_2 não dopado, obtido em condições de síntese similares à do catalisador K1, apresentou uma atividade fotocatalítica bem inferior.

Dessa forma, apesar de parte do nitrogênio incorporado ser perdida durante o tratamento térmico, a sua presença, mesmo em pequenas proporções, provoca modificações nos parâmetros estruturais e ópticos que levam a um maior aproveitamento da radiação visível no processo fotocatalítico.

6. Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Estimar a concentração do dopante após tratamento térmico do catalisador;
- ✓ Definir o momento mais adequado de inserção do nitrogênio (antes e/ou durante a precipitação do TiO_2), visando aumentar a quantidade incorporado, de modo a obter uma redução mais expressiva da E_g do semicondutor, visando um maior aproveitamento da radiação visível;
- ✓ Como as características morfológicas dos catalisadores influenciam significativamente na eficiência fotocatalítica destes, avaliar novas metodologias de síntese para controle da morfologia das nanopartículas de TiO_2 de modo a obter materiais com maiores porosidades e elevadas áreas superficiais.
- ✓ Avaliar o potencial de aplicação de catalisadores dopados com nitrogênio na produção fotocatalítica de hidrogênio e como componentes de células solares.

7. Referências

- ADDAMO, M. et al. Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO₂ thin films. **Chemical Communications**, n. 47, p. 4943-4945, 2006. ISSN 1359-7345.
- ANANPATTARACHAI, J.; KAJITVICHYANUKUL, P. Photocatalytic degradation of p,p'-DDT under UV and visible light using interstitial N-doped TiO₂. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 50, n. 4, p. 247-260, Apr 3 2015. ISSN 0360-1234.
- ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, Jul 13 2001. ISSN 0036-8075.
- AYATI, A. et al. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, v. 107, p. 163-174, Jul 2014. ISSN 0045-6535.
- BABU, V. J. et al. Visible light photocatalytic water splitting for hydrogen production from N-TiO₂ rice grain shaped electrospun nanostructures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8897-8904, May 2012. ISSN 0360-3199.
- BANIC, N. et al. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 363-371, Sep 21 2011. ISSN 0926-3373.
- BARR, T. L. **Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. CRC Press 1994. 384 p. ISBN 9780849386534.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, 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.
- BENGTTSSON, N.; CASTELLOTE, M. Heterogeneous photocatalysis on construction materials: effect of catalyst properties on the efficiency for degrading NO_x and self cleaning. **Materiales De Construccion**, v. 64, n. 314, 2014. ISSN 0465-2746.
- BERSANI, D. et al. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 232, p. 175-181, Jul 1998. ISSN 0022-3093.
- BORGES, M. F. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de novos catalisadores baseados no óxido de titânio, com foco em conversão de energia**. Trabalho de Conclusão de Curso em andamento. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia 2015.
- CAPPELLETTI, G. et al. Photodegradation of Pollutants in Air: Enhanced Properties of Nano-TiO₂ Prepared by Ultrasound. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 2, p. 97-105, Feb 2009. ISSN 1931-7573.
- CHAO, S. M. et al. Fabrication of open-end TiO₂ nanotubes arrays on front-illuminated dye-sensitized solar cells. **Innovation, Communication and Engineering**, p. 75-78, 2014.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, Jul 2007. ISSN 0009-2665.

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.

CHERIAN, C. T. et al. (N,F)-Co-doped TiO₂: synthesis, anatase-rutile conversion and Li-cycling properties. **Crytengcomm**, v. 14, n. 3, p. 978-986, 2012. ISSN 1466-8033.

CONG, Y. et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 19, p. 6976-6982, May 17 2007. ISSN 1932-7447.

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. et al. Mechanism of Charge Transfer in the Transition Metal Ion Doped TiO₂ with Bicrystalline Framework of Anatase and Rutile: Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Activity. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 3-4, p. 612-617, Sep 2009. ISSN 1011-372X.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 3-29, Apr 15 2012. ISSN 0304-3894.

EL SALIBY, I. et al. Development of visible light sensitive titania photocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 358-363, Mar 25 2011. ISSN 1226-086X.

FARZANA, M. H.; MEENAKSHI, S. Photo-decolorization and detoxification of toxic dyes using titanium dioxide impregnated chitosan beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 70, p. 420-426, Sep 2014. ISSN 0141-8130.

FRANÇA, M. D. **PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS NA ASSOCIAÇÃO ENTRE ÓXIDO SEMICONDUTOR E CORANTE FOTOSSENSIBILIZADOR EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR**. 2015. Tese de Doutorado (Tese de Doutorado em andamento). Instituto de Química- UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

FU, X. X. et al. Controllable synthesis of spherical anatase mesocrystals for lithium ion batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 4754-4759, Oct 2014. ISSN 1144-0546.

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

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, Dec 15 2008. ISSN 0167-5729.

GAN, T. et al. Synthesis and characterization of graphene and ordered mesoporous TiO₂ as electrocatalyst for the determination of azo colorants. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 8, p. 2193-2201, Aug 2013. ISSN 1432-8488.

GOGATE, P. R. et al. Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 25-34, Jan 1 2004. ISSN 1383-5866.

GORDON, T. R. et al. Nonaqueous Synthesis of TiO_2 Nanocrystals Using TiF_4 to Engineer Morphology, Oxygen Vacancy Concentration, and Photocatalytic Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6751-6761, Apr 18 2012. ISSN 0002-7863.

GORSKA, P. et al. TiO_2 photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 440-447, Dec 1 2008. ISSN 0926-3373.

GRACIANI, J. et al. N doping of rutile TiO_2 (110) surface. A theoretical DFT study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 7, p. 2624-2631, Feb 21 2008. ISSN 1932-7447.

GUO, S. Y. et al. Synthesis of shape-controlled mesoporous titanium phosphate nanocrystals: The hexagonal titanium phosphate with enhanced hydrogen generation from water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 6, p. 2446-2453, Feb 14 2014. ISSN 0360-3199.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO_2 nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279-294, Apr 2012. ISSN 1895-1066.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461-468, Sep 9 2010. ISSN 0926-3373.

HU, S. Z. et al. Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 3, p. 156-162, Mar 2010. ISSN 0022-3697.

HUANG, L. H.; SUN, C.; LIU, Y. L. Pt/N-codoped TiO_2 nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 17, p. 7029-7035, Jun 30 2007. ISSN 0169-4332.

HUANG, Y. et al. Preparation of nitrogen-doped TiO_2 nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 6, p. 802-807, Dec 2007. ISSN 1004-9541.

IHARA, T. et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 42, n. 4, p. 403-409, Jun 10 2003. ISSN 0926-3373.

ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO_2): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, Jan 2013. ISSN 0924-2031.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; RAKOVSKY, S. Nanosized N-doped TiO_2 and gold modified semiconductors - photocatalysts for combined UV-visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution. **Desalination**, v. 260, n. 1-3, p. 101-106, Sep 30 2010. ISSN 0011-9164.

IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ powders. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 23, p. 5483-5486, Jun 12 2003. ISSN 1520-6106.

ISMAIL, A. A. et al. Heavy metal removal using SiO₂-TiO₂ binary oxide: experimental design approach. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**, v. 14, n. 1, p. 21-29, Feb 2008. ISSN 0929-5607.

IZADYAR, S.; FATEMI, S.; MOUSAVAND, T. Synthesis and modification of nano-sized TiO₂ for photo-degradation process under visible light irradiation; a Placket-Burman experimental design. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3196-3203, Sep 2013. ISSN 0025-5408.

JOYNER, L. G.; BARRETT, E. P.; SKOLD, R. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .2. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3155-3158, 1951. ISSN 0002-7863.

KADAM, A. N. et al. Preparation of N doped TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 669-676, Dec 10 2014. ISSN 1386-1425.

KAO, L. H.; HSU, T. C.; CHENG, K. K. Novel synthesis of high-surface-area ordered mesoporous TiO₂ with anatase framework for photocatalytic applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 2, p. 359-365, Jan 15 2010. ISSN 0021-9797.

KAPLAN, R.; ERJAVEC, B.; PINTAR, A. Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO₂ polymorphs. **Applied Catalysis a-General**, v. 489, p. 51-60, Jan 2015. ISSN 0926-860X.

KESSLER, V. G. Aqueous route to TiO₂-based nanomaterials using pH-neutral carboxylate precursors. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 68, n. 3, p. 464-470, Dec 2013. ISSN 0928-0707.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 328, n. 1-2, p. 8-26, Aug 3 2010. ISSN 1381-1169.

KIM, K. T. et al. Carbon-coated anatase titania as a high rate anode for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 362-369, May 1 2015. ISSN 0378-7753.

KIM, W. et al. Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO₂: Synergistic effects of co-dopants. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, p. 642-650, Apr 5 2014. ISSN 0926-3373.

KO, S. et al. High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 166, n. 2, p. 127-131, Jan 25 2010. ISSN 0921-5107.

KRÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfects into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review **Chemosphere** v. 45, p. 957 - 969, 2001.

KUBACKA, A.; COLON, G.; FERNANDEZ-GARCIA, M. N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 95, n. 3-4, p. 238-244, Apr 6 2010. ISSN 0926-3373.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, Nov 24 2011. ISSN 1089-5639.

KYAW, A. K. K. et al. Heterojunction Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, 2014. ISSN 1110-662X.

KYRIAKOPOULOS, J. et al. The influence of impregnation temperature on the pzc of titania and the loading of Ni upon preparation of Ni/TiO₂ catalysts. **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Proceedings of the 10th International Symposium**, v. 175, p. 643-646, 2010. ISSN 0167-2991.

LANG, X. J.; CHEN, X. D.; ZHAO, J. C. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 473-486, 2014. ISSN 0306-0012.

LARANJO, M. T. et al. TiO₂ and TiO₂/SiO₂ nanoparticles obtained by sol-gel method and applied on dye sensitized solar cells. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 273-281, Nov 2014. ISSN 0928-0707.

LEI, X. F. et al. Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO₂ nano-materials. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 172-180, Mar 30 2015. ISSN 0169-4332.

LEONG, S. W. et al. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167-184, Dec 15 2014. ISSN 0376-7388.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, May 1989. ISSN 0002-7812.

LI, W. H. et al. Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 5, p. 643-650, May 2012. ISSN 0268-2575.

LIN, Y. X. et al. Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 32-41, Apr 29 2009. ISSN 0926-3373.

LIN, Z. A. et al. Facile fabrication and tuning of TiO₂ nanoarchitected morphology using magnetron sputtering and its applications to photocatalysis. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15523-15529, Dec 2014. ISSN 0272-8842.

LINDGREN, T. et al. Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5709-5716, Jun 19 2003. ISSN 1520-6106.

LIU, B. et al. Doping high-surface-area mesoporous TiO₂ microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2592-2597, Aug 2014. ISSN 1754-5692.

LIU, B. S.; ZHAO, X. J. Kinetic study of the heterogeneous photocatalysis of porous nanocrystalline TiO₂ assemblies using a continuous random walk simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 40, p. 22343-22351, Oct 28 2014. ISSN 1463-9076.

LIU, M. et al. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664-1666, 2010. ISSN 1359-7345.

LIU, N. et al. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34-51, Apr 15 2014. ISSN 0920-5861.

LIVRAGHI, S. et al. Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂ (rutile). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 160-164, Jan 2009. ISSN 0022-4596.

LOPEZ-MUNOZ, M. J.; REVILLA, A.; ALCALDE, G. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 240, p. 138-145, Feb 1 2015. ISSN 0920-5861.

LU, H. Q.; YAO, J. F. Recent Advances in Liquid-phase Heterogeneous Photocatalysis for Organic Synthesis by Selective Oxidation. **Current Organic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1365-1372, 2014. ISSN 1385-2728.

LUEVANO-HIPOLITO, E. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 1-2, p. 208-213, Nov 14 2014. ISSN 0254-0584.

MACHADO, A. E. H. et al. **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO, E SUAS UTILIZAÇÕES**. INDUSTRIAL, I.-I. N. D. P. Brazil. BR1020130053724 2013.

MACHADO, A. E. H. et al. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 155, n. 1-3, p. 231-241, Feb 20 2003. ISSN 1010-6030.

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**. Badajoz: INTECH, 2013. 867 - 879

MACHADO, A. E. H. et al. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion**. Rijeka: INTECH, 2012.

MAGNE, C. et al. Brookite TiO₂ Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemphyschem**, v. 12, n. 13, p. 2461-2467, Sep 12 2011. ISSN 1439-4235.

MAHMOUD, M. H. H.; ISMAIL, A. A.; SANAD, M. M. S. Developing a cost-effective synthesis of active iron oxide doped titania photocatalysts loaded with palladium, platinum or silver nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 96-103, Apr 1 2012. ISSN 1385-8947.

MAMANE, H. et al. The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO₂ sol-gel thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 159-169, Dec 1 2014. ISSN 1385-8947.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Z. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 225, p. 111-135, Apr 15 2014. ISSN 0920-5861.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 1, p. 3-13, Feb 18 2003. ISSN 1387-1811.

MOHAMMADI, S.; HARVEY, A.; BOODHOO, K. V. K. Synthesis of TiO₂ nanoparticles in a spinning disc reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 171-184, Dec 15 2014. ISSN 1385-8947.

MUNOZ-BATISTA, M. J. et al. Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂-TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 297-306, Nov 1 2014. ISSN 1385-8947.

MURGOLO, S. et al. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. **Catalysis Today**, v. 240, p. 114-124, Feb 1 2015. ISSN 0920-5861.

MURUGANANDHAM, M. et al. Recent Developments in Heterogeneous Catalyzed Environmental Remediation Processes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1898-1910, Feb 2014. ISSN 1533-4880.

MYILSAMY, M.; MURUGESAN, V.; MAHALAKSHMI, M. The Effect of Synthesis Conditions on Mesoporous Structure and the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 6, p. 4664-4675, Jun 2015. ISSN 1533-4880.

NAKAMURA, R.; TANAKA, T.; NAKATO, Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 10617-10620, Jul 29 2004. ISSN 1520-6106.

OLIVEIRA, D. F. M. et al. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, Jan 2011. ISSN 0143-7208.

OLIVEIRA, S. M. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores e compósitos baseados no dióxido de titânio**. 2015. (Dissertação de Mestrado em andamento). Instituto de Química-UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

OSEI, P. B. et al. Synthesis, Characterisation and Application of Copper Modified Brookite Titania Photocatalyst Activated by Visible Light. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 7045-7053, Sep 2014. ISSN 1533-4880.

PAI, K. R. N. et al. High surface area TiO₂ nanoparticles by a freeze-drying approach for dye-sensitized solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 69, p. 36821-36827, 2014. ISSN 2046-2069.

PAP, Z. et al. Commercial and home-made nitrogen modified titanias. A short reflection about the advantageous/disadvantageous properties of nitrogen doping in the frame of their applicability. **Journal of Molecular Structure**, v. 1073, p. 157-163, Sep 5 2014. ISSN 0022-2860.

PATROCINIO, A. O. T. et al. Layer-by-Layer TiO_2/WO_3 Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16859-16866, Oct 8 2014. ISSN 1944-8244.

PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014. ISSN 2046-2069.

PETRELLA, A. et al. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. Pilot Plant Investigation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 7, p. 2566-2571, Feb 19 2014. ISSN 0888-5885.

POLO-LOPEZ, M. I. et al. Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H_2O_2 for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 122-130, Dec 1 2014. ISSN 1385-8947.

QIAN, J. J. et al. Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Evaluation of Its Visible Light Photocatalytic Activity. **International Journal of Photoenergy**, 2012. ISSN 1110-662X.

RACHEL, A. et al. Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 37, n. 4, p. 293-300, Jul 8 2002. ISSN 0926-3373.

RAMALINGAM, R. J.; KANNAN, A. M. Hydrogen production by an anaerobic photocatalytic reforming using palladium nanoparticle on boron and nitrogen doped TiO_2 catalysts (Retraction of vol 38, pg 13572, 2013). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11830-11830, Jul 24 2014. ISSN 0360-3199.

REIS FILHO, R. W. et al. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambi-Água, Taubaté**, v. 2, p. 54 - 61, 2007.

REY, A. et al. Influence of structural properties on the activity of WO_3 catalysts for visible light photocatalytic ozonation. **Chemical Engineering Science**, v. 126, p. 80-90, Apr 14 2015. ISSN 0009-2509.

REZAEI, M. et al. Performance evaluation of a continuous flow photocatalytic reactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12505-12517, Nov 2014. ISSN 0944-1344.

ROBERTS, M. W. Gregg, S. J. - Adsorption Surface Area and Porosity. **Nature**, v. 215, n. 5097, p. 215-&, 1967. ISSN 0028-0836.

SADIK, W. A.; NASHED, A. W.; EL-DEMERDASH, A. G. M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 189, n. 1, p. 135-140, Jun 10 2007. ISSN 1010-6030.

SAFAEI, M. et al. Experimental design for determination of effective parameters in hydrothermal synthesis of TiO_2 -derived nanotubes. **Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics**, Vol 7, No 11-12, v. 7, n. 11-12, p. 2727-2730, 2010. ISSN 1862-6351.

SANTOS, L. M. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise**. 2013. 92 p. Dissertação de Mestrado (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química-UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

SATO, S.; NAKAMURA, R.; ABE, S. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping. **Applied Catalysis a-General**, v. 284, n. 1-2, p. 131-137, Apr 28 2005. ISSN 0926-860X.

SERPONE, N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24287-24293, Dec 7 2006. ISSN 1520-6106.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS**. 2008. 71 Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), INPE, São José dos Campos - SP.

SILVA, T. A. **Desempenho de óxidos baseados no TiO₂ para aplicação em water splitting e fotocatalise ambiental**. 2015. (Dissertação de mestrado em andamento). Instituto de Química-UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

SONG, H. J. et al. Controlled synthesis of porous flower-like TiO₂ nanostructure with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11015-11022, Aug 2014. ISSN 0272-8842.

TAO, H. et al. In-situ synthesis of TiO₂ network nanoporous structure on Ti wire substrate and its application in fiber dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 59-65, Jan 1 2014. ISSN 0378-7753.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Chemometrics II: Spreadsheets for experimental design calculations, a tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, Mar-Apr 2006. ISSN 0100-4042.

TIAN, J. et al. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 6920-6937, Oct 21 2014. ISSN 0306-0012.

TOBALDI, D. M. et al. Mineralogical and Optical Characterization of SiO₂-, N-, and SiO₂/N-Co-Doped Titania Nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 5, p. 1709-1716, May 2012. ISSN 0002-7820.

TROVÓ, A. G. **Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: Avaliação química e toxicológica**. 2009. 198 (Doutor). Instituto de Química Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

TZIKALOS, N.; BELESSI, V.; LAMBROPOULOU, D. Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO₂ mesoporous nanoparticles: Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2305-2320, Apr 2013. ISSN 0944-1344.

UMAR, A. A. et al. Highly-reactive AgPt nanofern composed of {001}-faceted nanopyramidal spikes for enhanced heterogeneous photocatalysis application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 41, p. 17655-17665, Nov 7 2014. ISSN 2050-7488.

VAIANO, V. et al. N-doped TiO₂/s-PS aerogels for photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater under visible light irradiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 8, p. 1175-1181, Aug 2014. ISSN 0268-2575.

WANG, J. G.; LIU, L. H. Fabrication of Nanoporous Twisted TiO₂ Strips for Use in Dye-Sensitized Solar Cells. **Ecs Electrochemistry Letters**, v. 3, n. 4, p. H5-H7, 2014. ISSN 2162-8726.

WANG, L. J. et al. Fabrication of Predominantly Mn⁴⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles under Equilibrium Conditions and Their Application as Visible-Light Photocatalysts. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 9, n. 7, p. 1904-1912, Jul 2014. ISSN 1861-4728.

WANG, Y. et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 84-90, Oct 11 2010. ISSN 0926-3373.

WANG, Y. et al. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 26, n. 11, p. 2139-2177, Nov 1 2014. ISSN 1001-0742.

WU, Z. F. et al. Active hydrogen species on TiO₂ for photocatalytic H₂ production. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 7051-7057, 2014. ISSN 1463-9076.

XIE, J. et al. Synthesis of alpha-Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2622-2625, Mar 2015. ISSN 0272-8842.

XIONG, L. et al. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 211-216, Apr 1 2011. ISSN 0021-9797.

XU, L. et al. Photocatalytic degradation of atrazine by H₃PW₁₂O₄₀/Ag-TiO₂: Kinetics, mechanism and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 174-182, Oct 2013. ISSN 1385-8947.

XU, Y. C.; YOU, H. A statistical experimental design to degradation of aqueous methyl orange Solution with photocatalyst of Ti/TiO₂ nanotube array. **Advanced Mechanical Design, Pts 1-3**, v. 479-481, p. 221-225, 2012. ISSN 1022-6680.

XUE, B. et al. AgI/TiO₂ nanocomposites: Ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 1-6, Jan 2015. ISSN 1350-4177.

YADAV, H. M. et al. Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 294, p. 130-136, Nov 15 2014. ISSN 1010-6030.

YAN, C. Y. et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B by microwave-assisted hydrothermal synthesized N-doped titanate nanotubes. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 26, n. 7, p. 1505-1512, Jul 2014. ISSN 1001-0742.

YANG, X. H. et al. Large-surface mesoporous TiO₂ nanoparticles: Synthesis, growth and photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 387, p. 74-83, Dec 1 2012. ISSN 0021-9797.

ZALAS, M. Synthesis of N-doped template-free mesoporous titania for visible light photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 230, p. 91-96, Jul 2014. ISSN 0920-5861.

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

ZHANG, D. Q. et al. The Development of Better Photocatalysts through Composition- and Structure-Engineering. **Chemistry-an Asian Journal**, v. 8, n. 1, p. 26-40, Jan 2013. ISSN 1861-4728.

ZHANG, L. et al. Efficient Mineralization of Toluene by W-Doped TiO₂ Nanofibers Under Visible Light Irradiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 4, p. 2944-2951, Apr 2015. ISSN 1533-4880.

ZHANG, R. Y. et al. Mesoporous titania: From synthesis to application. **Nano Today**, v. 7, n. 4, p. 344-366, Aug 2012. ISSN 1748-0132.

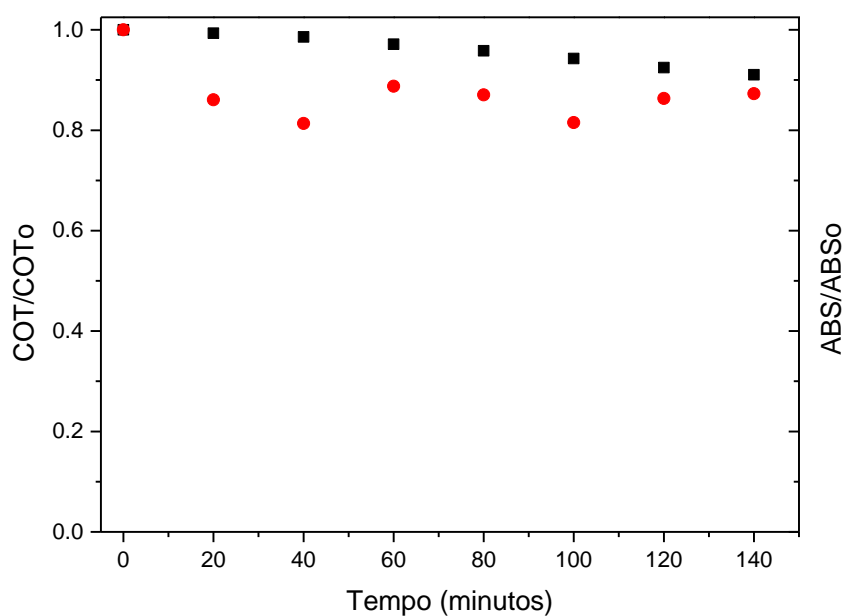
ZHANG, Y. Q.; HENG, L. P.; JIANG, L. Chemically Controllable Fabrication of One-Dimensional ZnO Nanostructures and Their Applications in Solar Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 8, p. 5597-5613, Aug 2014. ISSN 1533-4880.

ZHAO, Z.; LIU, Q. Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 2, Jan 21 2008. ISSN 0022-3727.

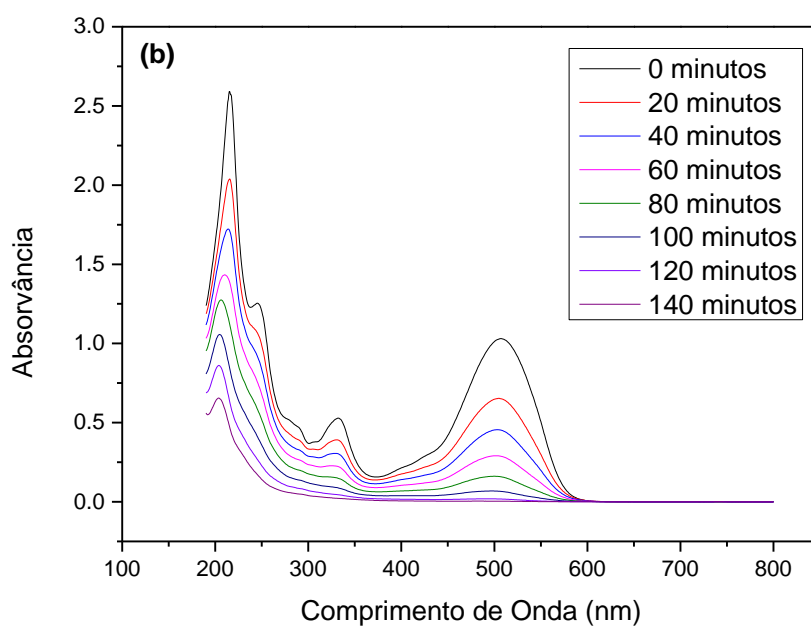
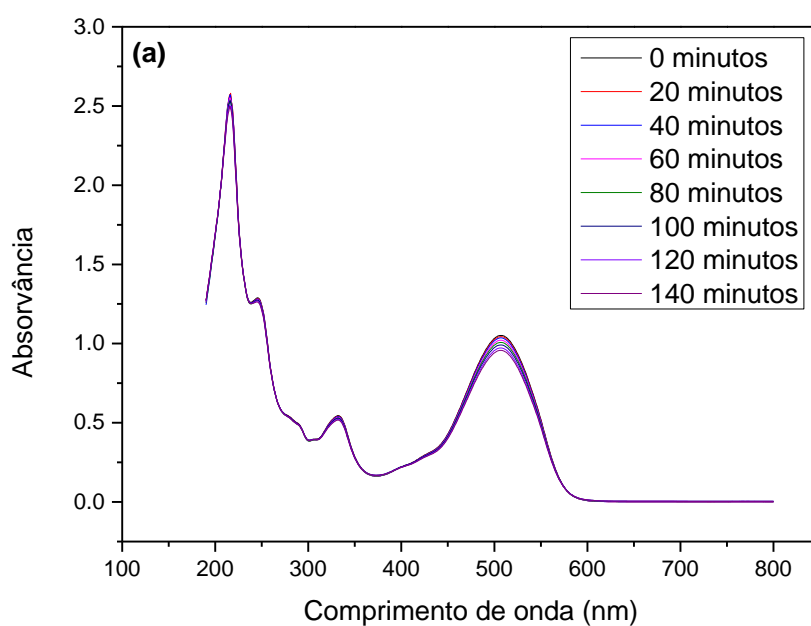
ZOU, Y. L. et al. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures. **Materials Letters**, v. 132, p. 182-185, Oct 1 2014. ISSN 0167-577X.

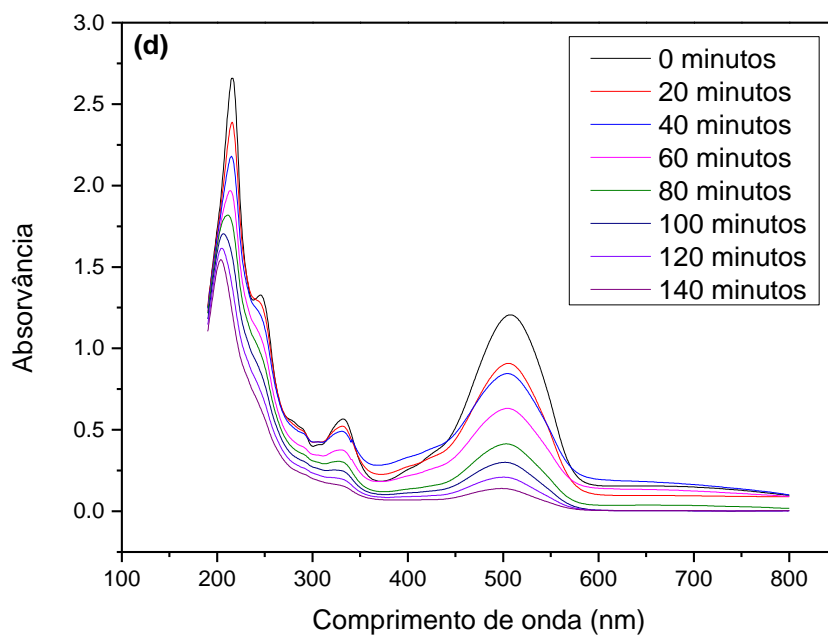
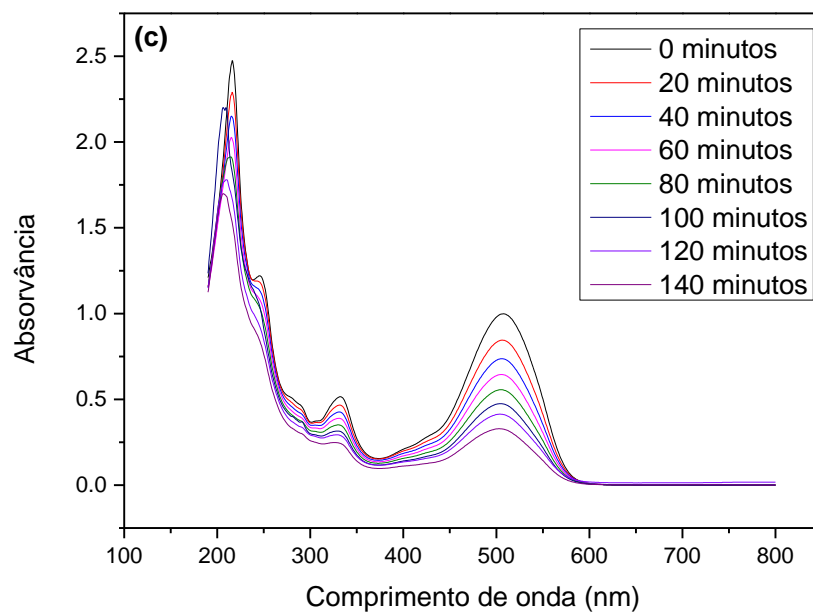
8. Anexos

Anexo I. Mineralização (■) e descoloração (●) do corante Ponceau 4R por fotólise direta. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 minutos; [P4R]: 31,2 mg.L⁻¹; pH: 6,4.



Anexo II. Espectros de absorção do corante P4R no experimento de fotólise direta (a) e nos experimentos utilizando os catalisadores K1 (b); K2 (c) e TiO_2 (d). Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 minutos; $[\text{P4R}]$: $31,2 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{catalisador}] = 100 \text{ ppm}$; $\text{pH} = 6,4$.





Anexo III. Espectros de absorção do corante P4R nos experimentos de fotocatalise solar utilizando os catalisadores K1 (a); e TiO_2 (b). Condições experimentais: $[\text{P4R}]$: 15 mg.L^{-1} ; $[\text{catalisador}] = 100 \text{ ppm}$; $\text{pH} = 6,4$.

