



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL UTILIZANDO
NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MODIFICADOS
COM NITROGÊNIO**

JACKSON ILHA

FLORIANÓPOLIS

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

Jackson Ilha

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL UTILIZANDO
NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO MODIFICADOS
COM NITROGÊNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José.

Florianópolis

2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ilha, Jackson

Degradação fotocatalítica de fenol utilizando nanofios de dióxido de titânio modificados com nitrogênio [tese] : /Jackson Ilha ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-orientador, Humberto Jorge José. - Florianópolis, SC, 2012.

88 p. ; 21cm

Diseertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Nanofios de dióxido de Titânio Modificados com Nitrogênio. 3. Síntese Hidrotérmica. 4.Fotocatálise Heterogênea. 5. . I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Degradação fotocatalítica de fenol utilizando nanofios de dióxido de titânio modificados com nitrogênio

Por

Jacson Ilha

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
coorientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Prof. Dr. Elidio Angioletto

Prof. Dr. Michael Peterson

Florianópolis, 26 de junho de 2012

Aos meus Pais
Onilton G. Ilha e Isete M. Ilha.

AGRADECIMENTOS

Aos grandes responsáveis para que tudo isso fosse possível: meu pai, Sr. Onilton Godoy Ilha, que por falta de oportunidade não concluiu tão pouco o ensino básico, mas conhece em sua plenitude a abismal diferença entre ser educado e ser estudado. Obrigado por me ensinar a ser educado; a Sra. Isete Maria Ilha, minha mãe, professora estadual do ensino básico, que me balizou nos estudos e é exemplo de persistência. Agradeço tudo o que sou a eles, que nunca mediram esforços para que eu e meu irmão atingíssemos nossos objetivos.

Ao meu irmão, Bel. Administração de Empresas Cristian Ilha, que sempre me apóia e opina com uma visão menos científica e mais empreendedora em meus trabalhos.

À minha namorada, Bel. Administração de Empresas Raquel Brolesi, pelo companheirismo, amizade e compreensão durante a realização do mestrado. Obrigado.

À Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela orientação e pela oportunidade de realizar um mestrado, meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto, pelos conselhos e pela amizade que perdura muito além das salas de aula.

Aos colegas de laboratório, Dêlcio Vieira Neto, Carolina Berger e Danielle de Bem Luiz, que me auxiliaram de verdade durante a realização do curso. Obrigado!

Aos amigos Jair Fiori Júnior e Rodrigo Brandão, que sempre estiveram ao meu lado na caminhada acadêmica.

Ao Coordenador do curso Técnico em Mecânica do SENAI - unidade Indaial-SC, Sr. Junior Silva, por disponibilizar as dependências da instituição para a finalização desta dissertação.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A todos que mesmo não citados aqui, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“O que mais me impressiona nos fracos
é que eles precisam humilhar os outros
para sentirem-se fortes.”

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Entre as atuais tecnologias existentes para remoção de poluentes em águas e efluentes industriais, a oxidação fotocatalítica mostra-se bastante promissora. Desde a descoberta das propriedades do TiO_2 por Fujishima em 1972, muitos trabalhos têm focado seus esforços em tornar viável sua aplicação em larga escala, o que implica em catalisadores mais estáveis e que possam ser ativados não somente por radiação UV, mas também por comprimentos de onda acima de 400nm com a diminuição da energia de bandgap. Uma das alternativas para reduzir esta energia de ativação é a dopagem com elementos como S, P e N. Além disso, a morfologia dos materiais nanométricos interfere drasticamente em suas propriedades, tornando o controle de tamanho e forma em grande campo de pesquisa, uma vez que relativamente pouca atenção tem sido dada à fotocatalise por nanofios de TiO_2 . Uma das formas mais versáteis de síntese de nanofios de TiO_2 se dá por rota hidrotérmica, onde é possível controlar o tamanho e a forma das nanoestruturas pelo tempo, temperatura e concentração da reação. No presente trabalho foram sintetizados nanofios de TiO_2 e nanofios de TiO_2 dopados com nitrogênio via rota hidrotérmica e realizada sua caracterização com MEV, EDS, TEM, DRX, UV-Vis, FT-IR e XPS. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostram estruturas 1D com relação diâmetro-comprimento de 20-500 nm. Os difratogramas revelam que após o material ser calcinado por 2 h a 700°C , ocorre a formação de uma fase única anatase. TiO_2 com baixa cristalinidade é obtido com a ausência de tratamento térmico após a síntese hidrotérmica. Os resultados da mineralização de fenol em fase aquosa mostraram que a além do controle do tamanho das estruturas e do grau de cristalinidade dos fotocatalisadores, a área superficial tem papel predominante no caso de degradação de fenol, tanto sob irradiação UV quanto visível.

Palavras-chave: Fotocatalise, nanofios, dióxido de titânio, hidrotérmica.

ABSTRACT

Among the current technologies available for removal of pollutants in industrial effluents, photocatalytic oxidation appears like most promising technique. Since the discovery of the properties of TiO_2 by Fujishima in 1972, many studies have focused their efforts to make application feasible on a large scale, which results in more stable catalysts that can be activated not only by UV radiation, but also by wavelengths above 400nm with reduced energy bandgap. An alternative to reduce this activation energy is doping with elements such as S, P and N. Furthermore, the morphology of nanoscale materials interfer dramatically in their properties, making control of size and shape, large field of research, since relatively little attention has been paid to photocatalysis by nanowires of TiO_2 . One of the most versatile synthesis of TiO_2 nanowires occurs by hydrothermal route, where it's possible control the size and shape of the nanostructures by time, temperature and concentration of the reaction. In the present work were synthesized nanowires of TiO_2 and TiO_2 nanowires doped with nitrogen via hydrothermal route and their characterization performed by SEM, EDS, TEM, XRD, UV-Vis, FT-IR and XPS. The results of transmission electron microscopy show 1D structures with relation of diameter and length of 20-500nm. The diffractograms show that after the material was calcined for 2 h at 700 °C, there is the formation of a single phase anatase. TiO_2 with low crystallinity is obtained in the absence of heat treatment after hydrothermal synthesis. The results of phenol mineralization in the aqueous phase showed that the addition of size control structures and the degree of crystallinity of photocatalysts, the surface area has a predominant role in case of degradation of phenol under visible light and UV irradiation.

Key-words: Photocatalysis, nanowires, titanium dioxide, hydrothermal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.	31
Figura 2: Esquema representativo das reações que ocorrem na partícula de um semicondutor.	33
Figura 3: Mecanismo de degradação de fenol proposto por Guo <i>et al</i> (2006).	34
Figura 4: Espectro de radiação solar com os respectivos comprimentos de onda.	36
Figura 5: Dopagem de semicondutores do tipo (p) e (n) em TiO_2	44
Figura 6: Degradação fotocatalítica de azul de metileno para diferentes fontes de dopagem de nitrogênio no TiO_2 sob irradiação de luz visível. ▼ TiO_2 -TEA; ■ TiO_2 - NH_3 ; ● TiO_2 - CH_3NO ; ▲ TiO_2 - HNO_3	45
Figura 7: Efeito do pH na atividade fotocatalítica do N- TiO_2	46
Figura 8: Representação esquemática de reator para análise de degradação de fenol em solução aquosa.	54
Figura 9: Difrátogramas de Raio X de (A) TiO_2 P25 como adquirido e nanofios de TiO_2 sintetizados por reação hidrotérmica por (B) 48 h (NW48), (C) 72 h calcinado (NW72), (D) TiO_2 dopado com nitrogênio (NW72-TEA) e (E) sem calcinar (NW72-SC).	58
Figura 10: Micrografias de MEV de (A) TiO_2 P25, (B) NW48, (C) NW72, (D) NW72-TEA, (E) NW72-SC e (F) nanofios obtidos por Jitputti <i>et al</i> (2007).	60
Figura 11: Microscopia eletrônica de transmissão de (A) NW48, (B) NW72, (C) NW72-TEA e (D) NW72-SC.	62
Figura 12: Espectrometria de Energia Difusa para amostras de (A) TiO_2 P25, (B) NW48, (C) NW72, (D) NW72-TEA e (E) NW72-SC. ...	64
Figura 13: Resultados de caracterização por FT-IR com identificação das bandas.	66
Figura 14: Curva de absorvância em função da energia dos fótons com extrapolação da região linear até o ponto de absorção nula.	70
Figura 15: Absorvância em função do comprimento de onda.	71

Figura 16: Cinética de degradação fotoquímica de fenol para luz UV sem catalisador (A), catalisador comercial P25 (B), nanofios de TiO_2 calcinados por 48 h (C), 72 h (D), 72 h dopados com nitrogênio (E) e 72 h sem calcinar (F). Concentração inicial de fenol: 100 mg L^{-1} ; concentração de catalisador 1 g L^{-1} 74

Figura 17: Cinética de degradação fotoquímica de fenol para luz visível, sem catalisador (A), catalisador comercial P25 (B), nanofios de TiO_2 calcinados por 48 h (C), 72 h (D), 72 h dopados com nitrogênio (E) e 72 h sem calcinar (F). Concentração inicial de fenol: 100 mg L^{-1} ; concentração de catalisador 1 g L^{-1} 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Intervalos espectrais para região do ultravioleta.	35
Tabela 2: Propriedades de fotocatalisadores comerciais de TiO ₂	38
Tabela 3: Valores de diâmetro médio dos cristalitos calculados por método de Scherrer.....	59
Tabela 4: Valores médios da relação diâmetro:comprimento de nanofios de dióxido de titânio.	61
Tabela 5: Descrição das amostras para análise de FT-IR.	65
Tabela 6: Principais bandas identificadas nos espectros de FT-IR.	68
Tabela 7: Valores de bandgap para os catalisadores.	69
Tabela 8: Constante de pseudo-primeira ordem de mineralização de fenol sob diferentes condições experimentais	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX - Difração De Raio X

EDS - Espectroscopia de Energia Difusa

FT-IR - Infra Vermelho por Transformada de Fourier

IUPAC -

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

POA - Processos Oxidativos Avançados

TEA - Trietilamina

TOC - Carbono Orgânico Total

TOC-V CPH - Total Organic Carbon

UV - Ultravioleta

UV-VIS - Espectrofotometria De Absorção Óptica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivos específicos.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	COMPOSTOS FENÓLICOS	29
2.2	MATERIAIS SEMI-CONDUTORES.....	30
2.3	O DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	31
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
2.4.1	Fotocatálise Heterogênea.....	32
2.4.2	Radiação no Espectro do UV e Visível	35
2.5	COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS CATALISADORES COMERCIAIS	38
2.6	NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	39
2.6.1	Efeito da temperatura de calcinação na síntese de nanofios de dióxido de titânio.....	41
2.6.2	Dopagem de Nanofios de Dióxido de Titânio	42
2.6.3	Efeito do pH na cinética de reações fotocatalíticas	45
2.6.4	Efeito da Adsorção na atividade fotocatalítica	47
2.6.5	Dosagem de Catalisador	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	SÍNTESE DE NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	49
3.2	SÍNTESE DE NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO.....	50
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
3.3.1	Difração de Raio X (DRX).....	50
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	50
3.3.4	Espectroscopia por Energia Difusa (EDS)	51
3.3.5	Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	51

3.3.6	Espectrofotometria de Absorção Óptica (UV-Vis)	51
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE CATALÍTICA	53
4.1.1	Reator com lâmpada UV	53
4.1.2	Reator com lâmpada no espectro do visível	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	57
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..	59
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	61
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DIFUSA (EDS)	63
5.5	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	65
5.6	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (UV-VIS).....	68
6	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	73
7	CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

A temática sobre a diminuição de contaminantes descartados no meio ambiente é assunto de interesse mundial. A demanda mundial por água de qualidade aumenta a cada ano e parece não acompanhar as pesquisas que buscam a remoção de poluentes encontrados em efluentes industriais. A busca de soluções cada vez mais eficientes para o tratamento de águas tem sido foco permanente de estudo. (RICHTER e CAILLOL, 2011).

Na mesma linha, a busca de soluções cada vez mais eficientes para o tratamento de águas tem sido foco permanente de estudo. A demanda mundial por água de qualidade aumenta a cada ano e parece não acompanhar as pesquisas que buscam a remoção de poluentes encontrados em efluentes industriais.

Incluem-se neste caso a contaminação de compostos como metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos, como pesticidas utilizados em plantações, fenóis, corantes e muitos outros compostos orgânicos. Estima-se inclusive que cerca de 4 bilhões de pessoas no mundo não possuem nenhum ou muito pouco acesso a água potável e milhões acabam morrendo por doenças oriundas de contaminações (MALATO et al., 2009).

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes como flotação, coagulação e adsorção apenas concentram os poluentes e acabam gerando como subproduto uma quantidade significativa de lodo (PADMANABHAN et al., 2006).

Outros métodos de tratamento de águas como sedimentação, filtração e utilização de membranas possuem elevado custo de operação e ainda podem gerar poluentes secundários para o ecossistema (GAYA e ABDULLAH, 2008).

Além disso, as normas ambientais estão cada vez mais restritivas, o que leva à busca de soluções tecnológicas avançadas para tratamento de efluentes com maior eficiência.

Dentro desta ótica, os Processos Oxidativos Avançados (POA) despontam como uma solução para a degradação de compostos de difícil remoção.

O princípio básico dos POA's está na geração de espécies altamente reativas, como OH^* , por exemplo, para a mineralização de compostos orgânicos até CO_2 e H_2O (CHONG et al, 2010).

Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea tem despertado grande interesse da comunidade científica. O processo utiliza-se de um

catalisador que possui sensibilidade à luz e com propriedades semicondutoras. Sob a ação de luz solar ou ultravioleta (UV) artificial, o fotocatalisador gera radicais livres de elevado poder oxidante, transformando poluentes orgânicos em CO_2 , água e ácidos inorgânicos.

A literatura possui vastos estudos com óxidos semicondutores sendo utilizados como catalisadores sensíveis à luz, como ZnO , CdS , WO_3 , ZnS , BiO_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 . Entretanto, grande destaque tem sido despendido ao TiO_2 (dióxido de titânio), desde a descoberta de suas propriedades por Fujishima e Honda em 1972.

O uso fotoxidação catalítica com TiO_2 contempla principalmente os efluentes industriais, mas o processo pode ser utilizado na desinfecção de solos, tratamento de chorume, esgoto sanitário e até mesmo controle de emissões gasosas, inclusive em ambientes confinados. (PASCHOALINO, 2006).

Um dos grandes focos das pesquisas está na diminuição do *bandgap* do fotocatalisador (TiO_2) por meio da dopagem, aumentando a eficiência da separação da banda de condução e vacância, permitindo também a absorção de luz em comprimentos de onda acima de 400 nm, possibilitando a utilização de luz visível.

Outra forma de promover uma alteração nas propriedades fotocatalíticas do TiO_2 se dá através da formação de estruturas nanométricas que podem ter seu tamanho e forma controlada, como nanofios, nanobastões, nanotubos e nanofitas.

O presente trabalho visa estudar as duas formas de melhoramento das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , através da síntese e caracterização de nanofios de dióxido de titânio dopados com nitrogênio. Foi utilizado fenol como composto modelo para a avaliação da cinética de degradação de carbono orgânico total, utilizando reatores com luz UV e luz visível.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo principal a preparação e a caracterização de nanofios de TiO_2 e nanofios de TiO_2 dopado com nitrogênio e sua aplicação na fotodegradação catalítica de fenol em solução aquosa.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar nanofios de TiO_2 e nanofios de TiO_2 dopado com nitrogênio;
- Avaliar a fotoatividade de nanofios de TiO_2 e nanofios de TiO_2 dopado com nitrogênio para decompor fotocataliticamente compostos modelo dissolvidos em solução aquosa (fenol);
- Avaliar a atividade catalítica de nanofios de TiO_2 e nanofios de TiO_2 dopado com nitrogênio sob radiação visível e UV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte da degradação de compostos fenólicos por fotocatalise heterogênea, bem como o uso de fotocatalisadores à base de dióxido de titânio no tratamento de efluentes líquidos.

2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS

O fenol (nome IUPAC hidroxibenzeno) caracteriza-se pela presença de um grupo hidroxila ligada a um anel aromático. Geralmente são altamente tóxicos e estão presentes nos mais diversos processos industriais, desde a área metalúrgica para fabricação de moldes de metais (areias de fundição) até a fabricação de peças poliméricas, ácido acetil salicílico (aspirina) e paracetamol. (RHODIA LTDA, 2001).

Estes compostos, mesmo em concentrações muito baixas, conferem odor e gosto característicos às águas, mais especificamente pela presença de compostos organoclorados. O contato do homem com o fenol pode provocar náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, garganta e estômago, além de uma inicial sensação de excitação seguida de depressão, coma, convulsão e endemia nos pulmões. (NETO, 2002).

Compostos fenólicos e seus derivados podem ser encontrados em efluentes industriais, como as produtoras de cerâmicas, mineradoras de carvão, coquearias, indústria de tintas, papel e celulose e indústrias têxteis (BARBOSAET al, 1994).

Nas indústrias de tintas e solventes a água de condensação apresenta elevada carga orgânica e os pigmentos comumente são compostos óxidos de metais pesados. O tratamento dos efluentes dessas indústrias são os compostos por processos físico-químicos, e na maioria dos casos são completados por processos biológicos aeróbios. O objetivo desses tratamentos é reduzir a carga orgânica, a carga tóxica associada e a concentração de metais pesados. Os tratamentos primários mais utilizados são a clarificação físico-química pela adição de coagulantes químicos ou eletrocoagulação e sedimentação ou flotação. Em um tratamento pode-se optar pelo sistema de lodos ativados (Murphy *et al*, 1989; Malpass *et al*, 2008).

Os efluentes têxteis são ricos em produtos químicos variados, incluindo os corantes naturais e os sintéticos. Os processos de tratamento objetivam clarificar os efluentes e reduzir a sua toxicidade

inerente aos produtos químicos utilizados, a carga orgânica, os detergentes e a cor oriunda da mistura de corantes aplicados durante o processo. Normalmente são utilizados processos de coagulação química e flotação, seguido de lodos ativados (Murphy *et al*, 1989; Malpass *et al*, 2008).

Devido a estas justificativas o fenol foi escolhido para ser objeto de estudo no presente trabalho. Como composto modelo ele apresenta as características necessárias para os estudos da degradação fotocatalítica, como sua elevada toxicidade, em que métodos tradicionais não conseguem eliminá-lo ou ainda transformá-lo em formas de menor agressividade para as águas.

2.2 MATERIAIS SEMI-CONDUTORES

Conforme Callister (2002), um semi-condutor é um material não-metálico que possui uma banda de valência preenchida a 0K e um espaçamento entre as bandas de energia relativamente estreito. A condutividade elétrica à temperatura ambiente varia entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega\text{-m}$)-1.

Os semicondutores podem possuir características de fotocatalisadores duráveis, e a sua aplicação se expande a uma grande variedade de problemas de cunho ambiental, tanto para a purificação de água como a purificação do ar. Este ponto também tem sido observado na destruição de microrganismos como bactérias e vírus, para inativação de células cancerígenas, controle de odores, produção de hidrogênio a partir de água e também para eliminar óleos em casos de derramamento.

Semicondutores como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS podem ser ativados pelos processos de redução das estruturas eletrônicas pela luz, no qual é caracterizado pela ocupação da banda de valência e a desocupação da banda de condução (HOFFMAN, 1995; NEPPOLIAN, *et al*, 2010).

Ainda, conforme Gerven *et al* (2007), quando uma molécula semicondutora absorve fótons com energia igual ou maior que o seu bandgap, os elétrons da banda de valência são excitados e saltam para dentro da banda de condução e desta forma, portadores de cargas são gerados. Para obtermos uma reação fotocatalisável, o e^- h^+ , após uma carga inicial de separação, devem ser evitados tanto quanto for possível.

2.3 O DIÓXIDO DE TITÂNIO

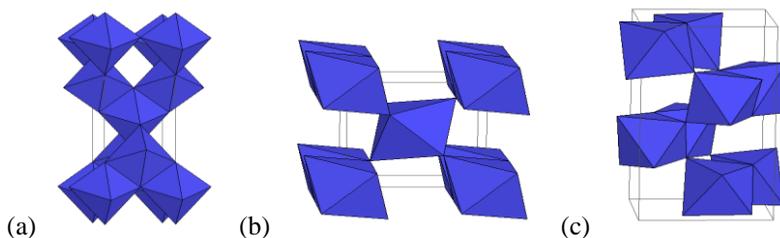
O titânio e suas ligas é um elemento que possui múltiplas aplicações em seu estado metálico e é considerado relativamente novo na engenharia, possuindo uma extraordinária combinação de propriedades. O metal puro tem densidade relativamente baixa ($4,5\text{g/cm}^3$), elevado ponto de fusão (1668°C) e um módulo de elasticidade de 107GPa (CALLISTER, 2002; SILVA, 2000).

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado na natureza sobre várias formas cristalográficas, os quais destacam-se as fases anatase, rutilo e brookita. Estas três alotropias do óxido são estruturas cristalinas compostas de cadeias distorcidas de octaedros de TiO_2 .

A fase anatase é metaestável, isto é, apresenta-se menos estável que a fase rutilo (LAZZERIE al, 2001).

O anatase apresenta uma estrutura cristalina tetragonal (com estrutura dipiramidal) e é utilizado principalmente como um fotocatalisador sob radiação UV. O rutilo também apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, porém com estrutura prismática. Este fase cristalina é geralmente usada como pigmento branco em tintas e corantes. A bruquita possui célula unitária ortorrômbica e também é meta estável. Acima de 750°C é transformada em rutilo (MEACOCKET al, 1997). A figura 1 mostra as estruturas cristalinas do anatase, rutilo e bruquita para o dióxido de titânio.

Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.



Fonte: University of Colorado (2011).

O dióxido de titânio tem sido muito estudado nos últimos anos por ser um material com grande estabilidade química devido a sua estrutura, biocompatibilidade, propriedades ópticas, propriedades elétricas e sua fotoatividade (GIANLUCAET *et al*, 2008).

Quando em comparação aos outros catalisadores comercialmente disponíveis é mais vantajoso, principalmente no que tange à sua utilização em escala industrial (HARADA *et al.*, 1990; LAKSHMI *et al.*, 1995; TOPALOV *et al.*, 2000).

As aplicações em escala industrial do TiO_2 em uma planta de tratamento de água incluem vários fatores: as reações fotocatalíticas ocorrem à temperatura ambiente; as reações fotocatalíticas não sofrem influência das reações de fotólise em termos de geração de produtos intermediários, pois os poluentes orgânicos são geralmente transformados em substâncias não tóxicas como CO_2 , HCl , e água (ARAMENDIAET *et al*, 2005; PICHAT, 2003).

A fotocatalise não apresenta um custo elevado e pode ser aplicada sobre vários substratos como vidro, fibras, aços inoxidáveis, materiais inorgânicos, areia e carvão ativado, com contínuo re-uso.

Fotogerador de vacâncias que são altamente oxidantes e fotogerador de elétrons por redução são suficientemente o bastante para a produção de superóxidos de dióxigênio (FUJISHIMA *et al*, 2000).

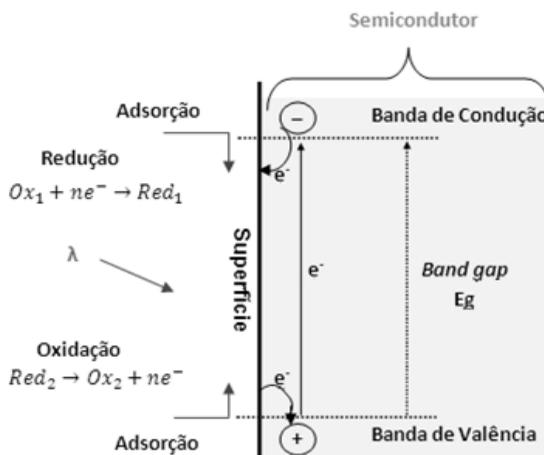
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

O mecanismo que explica em formas gerais as reações que ocorrem na superfície do fotocatalisador ainda é motivo de discussão entre vários pesquisadores. Entretanto, sabe-se que o processo caracteriza-se pela irradiação do fotocatalisador com uma quantidade de energia maior ou igual ao seu bandgap, isto é, a quantidade mínima necessária para promover elétrons da camada de valência (onde são geradas as vacâncias) para a banda de condução (geradora de elétrons).

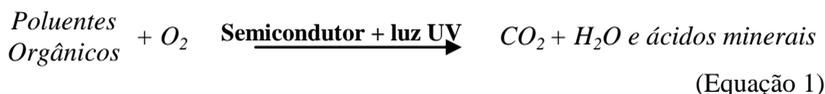
No caso do TiO_2 este valor pode variar entre 3,02 até 3,2 eV . Esta promoção forma sítios redutores e oxidantes que catalisam reações químicas até a formação de CO_2 e H_2O além de reduzir metais que estejam dissolvidos no meio (JARDIM, 1998; AHMED *et al*, 2010). O mecanismo mais aceito está representado na figura 2.

Figura 2: Esquema representativo das reações que ocorrem na partícula de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Hermann (2010).

Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Os sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. A equação 1 representa o processo global (PARILTI e AKTEN, 2011):



O TiO_2 P-25 produzido pela Evonik Degussa é o fotocatalisador mais estudado atualmente. Difractogramas mostram que em sua composição estão presentes duas fases distintas de dióxido de titânio, sendo aproximadamente de 80% anatásio e 20% rutilo. Sua área superficial é de cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e o tamanho médio das partículas de 25nm (FOX e DULAY, 1993; BHATKHANDI et al., 2003).

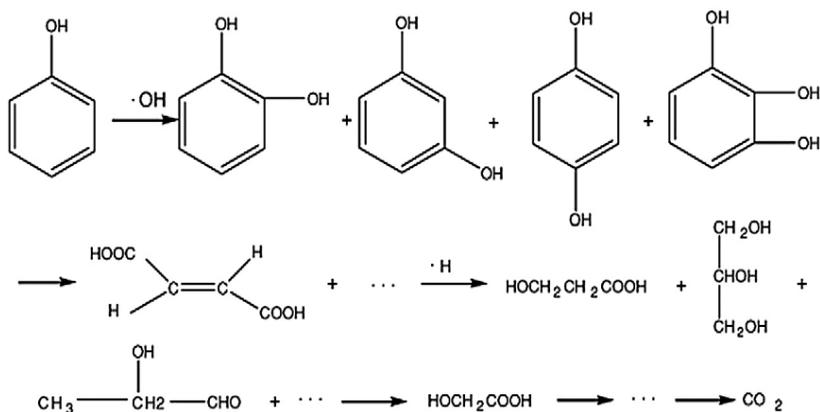
O mecanismo proposto por Guo et al (2006) para a degradação do fenol por TiO_2 está representado na figura 3. Os radicais $\bullet\text{OH}$ atacam o

anel fenólico, produzindo catecol, resorcinol e hidroquinona. Os anéis destes compostos quebram-se e dão origem ao ácido malônico e outros ácidos orgânicos de cadeia curta, como os ácidos maleico, oxálico, acético, fórmico, e, finalmente, CO_2 .

A produção de radicais $\bullet\text{OH}$ dá origem a pares elétron-lacuna na superfície, as quais reagem com as moléculas de água para dar $\bullet\text{OH}$. Durante o processo, H^+ ou $\text{H}\bullet$ é eliminado pelo oxigênio para formar radicais $\text{HO}_2\bullet$, que finalmente convertem-se a radicais $\bullet\text{OH}$. Com base nos intermediários detectados, pode-se concluir que $\bullet\text{H}$ também participa na fotodegradação. A produção de radicais $\bullet\text{H}$ pode ser descrita através de três formas:

- As moléculas de água reagem com as lacunas nos pares de elétron-lacuna para produzir $\bullet\text{OH}$ e H^+ , H^+ combina-se com o elétron do par elétron-lacuna;
- Durante o processo em que o radical $\bullet\text{OH}$ ataca o anel aromático, ocorre uma quebra da ligação carbono-hidrogênio. O hidrogênio é substituído para radical $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{H}$ é produzido;
- Como pode haver a presença ou não de TiO_2 , os intermediários principais são os mesmos e a luz UV só fornece energia suficiente para quebrar ligações covalentes. O radical $\bullet\text{H}$ também pode ser produzido pela quebra de oxigênio, ligações de hidrogênio nas moléculas de água e moléculas de fenol ou ainda pela ligação carbono-hidrogênio no fenol.

Figura 3: Mecanismo de degradação de fenol proposto por Guo *et al* (2006).



2.4.2 Radiação no Espectro do UV e Visível

Este tipo de radiação quando proveniente da luz solar compreende o comprimento de onda entre 100 e 400nm e pode ser dividido em 3 faixas: UV-A, UV-B e UV-C. Esta diferença está relacionada à absorção de UV pelo O₂ e pelo O₃. Apenas 2% da radiação solar é composta por raios ultravioleta. A tabela 1 mostra os intervalos espectrais para cada faixa de radiação UV.

Tabela 1: Intervalos espectrais para região do ultravioleta.

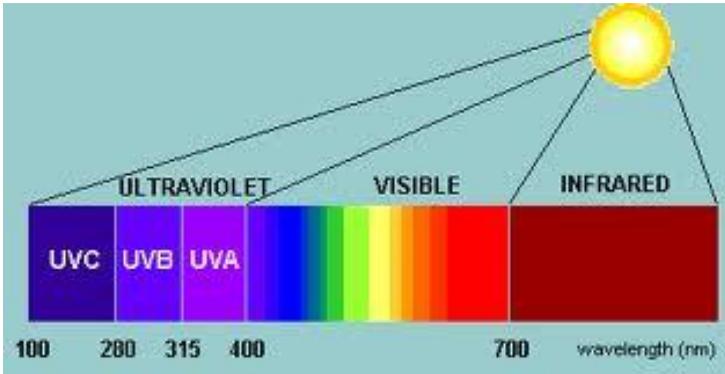
<i>Radiação</i>	<i>Intervalo no espectro (nm)</i>	<i>Características</i>
UV-C	100-280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico, não atingindo a superfície da terra. Utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.
UV-B	280-320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. Prejudicial à saúde humana. Pode causar queimaduras e à longo prazo, câncer de pele.
UV-A	320-400	Pouco absorvida pelo O ₃ estratosférico. Importante para sintetizar a vitamina D no organismo. O excesso à exposição causa queimaduras e à longo prazo envelhecimento precoce.

Fonte: INPE (2012).

Segundo Alapi e Dombi (2007), as lâmpadas UV utilizadas para oxidação são feitas de quartzo e vapor de mercúrio e podem possuir baixa ou média pressão de argônio. As lâmpadas UV de baixa pressão emitem a maioria dos fótons no comprimento de 253,7 nm.

A vantagem de utilização deste tipo de lâmpada é sua baixa temperatura de operação e que 90% da emissão está em torno de 254 nm, que corresponde à faixa de máxima absorção do TiO₂. Na figura 4 está representado o espectro eletromagnético para radiação UV.

Figura 4: Espectro de radiação solar com os respectivos comprimentos de onda.



A desvantagem de utilização de lâmpadas com comprimento de onda específico é que esta geralmente limita-se à oxidação de somente um único tipo de poluente e que sólidos em suspensão interferem na eficácia da remoção dos poluentes, uma vez que os fótons emitidos ficam limitados à superfície da lâmpada (HILSDORF, 2002).

A radiação UV pode degradar um composto orgânico por fotólise direta ou foto-oxidação via geração de radicais. Na fotólise direta a degradação das moléculas ocorre exclusivamente por ação da radiação UV, caracterizando desta forma uma seletividade, pois cada molécula apresenta um comprimento de onda de absorção de radiação UV típico (BELTRÁN et al, 1993).

Os compostos poluentes na presença de UV formam radicais $R\bullet$ e a presença de oxigênio em solução auxilia no processo de dimerização. Lau et al., (2007) ainda afirmam que os dímeros formados podem sofrer uma reação de adição e formar dímeros mais estáveis conforme descrito pelas reações 2 a 7 abaixo. Estes compostos estáveis interferem negativamente na formação de novos radicais tornando o processo UV menos eficiente (LAU et al, 2007).

Iniciação:



Propagação:



Terminação:



A segunda rota é a foto-oxidação por processos oxidativos via geração de radicais. Quando matrizes de água natural são utilizadas, a presença de nitrato, ferro (III) e/ou matéria orgânica pode fornecer $\bullet OH$ devido à foto-oxidação desses compostos por tratamento simples de UV ou outro POA em combinação com UV, como: UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃.

A radiação visível está presente nos comprimentos de onda que abrangem desde 400 até 700nm e situa-se entre a radiação infravermelha e ultravioleta. No caso de radiação solar, o espectro do visível corresponde a 47% da radiação total emitida, 2% para radiação ultravioleta e 51% para radiação infravermelha (HALLIDAY, 2000). A figura 4 apresenta o espectro solar e os respectivos comprimentos de onda.

Vários autores têm focado seus esforços na preparação de fotocatalisadores que permitam ser ativados não somente na região do UV, mas também no espectro do visível (HUANG, et al, 2007; ANANPATTARACHAIET al, 2008; CHAINARONG et al, 2011; WANG e ZHOU, 2011). Isto permitiria a degradação de compostos maléficis ao meio ambiente através da luz solar, sem a necessidade de se utilizar uma fonte luminosa específica como lâmpadas UV, por exemplo.

Esse melhoramento da “visão” do catalisador pode ser efetuado modificando sua forma e/ou dimensão, através de rotas de dopagem com outros elementos, alteração da bandgap, área superficial, entre outros.

2.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS CATALISADORES COMERCIAIS

A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende diretamente de suas fases cristalinas, área superficial, distribuição do tamanho de partícula, porosidade e bandgap. A morfologia e a dimensão das partículas possuem importância direta na fotocatalise heterogênea, uma vez que estão relacionadas à área superficial específica do catalisador (GUO et al, 2006; BAHNEMANN et al, 2007, ZHANG et al, 2007).

O fotocatalisador dióxido de titânio Degussa P-25 é o mais amplamente utilizado na maioria das condições experimentais. Outros catalisadores em pó, como o Hombikat UV100 e PC 500 também são utilizados para a degradação de compostos orgânicos tóxicos (AHMED et al, 2010; BERGUER et al 2011; LUIZ et al 2011).

O P-25 possui duas fases cristalinas distintas, compostas de aproximadamente 80% anatásio e 20% rutilo com área superficial específica de $50\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partícula de 23nm. O catalisador Hombikat UV 100 é composto por uma fase única anatásio, com área específica de $250\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partícula de 5nm. Da mesma forma que o Hombikat, o PC 500 apresenta somente fase anatásio e seu tamanho médio de partícula varia entre 5-10nm, com uma área superficial de $287\text{m}^2/\text{g}$ (BAHNEMANN et al, 2007; AHMED et al, 2011). A tabela 2 mostra algumas propriedades dos principais catalisadores comerciais de TiO_2 .

Tabela 2: Propriedades de fotocatalisadores comerciais de TiO_2 .

<i>Catalisador</i>	<i>Área Superficial (m^2/g)</i>	<i>Tamanho Médio de Partícula (nm)</i>	<i>Alotropia</i>
Degussa P-25	50	21	80% anatásio 20% rutilo
Millennium PC 500	287	5-10	Anatásio
Hombikat UV 100	250	5	Anatásio

Fonte: adaptado de Ahmed et al., (2010).

Em outros estudos tem-se demonstrado que os valores de degradação de compostos orgânicos tóxicos são muito mais elevados na

presença de P-25. A eficiência dos fotocatalisadores é representada da seguinte forma: P-25>UV100>PC500 para a degradação de vários tipos de corantes e compostos fenólicos. Estas diferenças entre as atividades fotocatalíticas estão relacionadas principalmente com a área superficial, presença de impurezas e defeitos na rede cristalina, que podem inclusive influenciar a adsorção de poluentes e a degradação de compostos intermediários, assim como o tempo de vida e a taxa de recombinação do par elétron-lacuna (QAMAR *et al*, 2005; FAISAL *et al*, 2007; HAQUE e MUNEER, 2007; SAQUIB *et al*, 2008; TARIQ *et al*, 2008; AHMED *et al*, 2011).

2.6 NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Vários métodos de sintetizar nanofios de dióxido de titânio são reportados pela literatura, como rotas sol-gel (YU *et al*, 2007, ZHANG *et al* 2008), método Pechini (COSTA *et al*, 2006), tratamentos térmicos conhecidos como “post-anneal-assisted electrospinning process” (ZHANG *et al*, 2009) e rotas hidrotérmicas (KASUGA *et al*, 1998; YUAN e SU, 2004; YOSHIDA *et al*, 2005; CONG *et al*, 2007; JITPUTTI *et al*, 2007; KOMETANI *et al*, 2008; CHAINARONG *et al*, 2011).

Entretanto, desde que Kasuga e colaboradores (1998) sintetizaram nanofios de dióxido de titânio em meio alcalino, esta tem-se mostrado uma das técnicas mais eficientes para o preparo de nanoestruturas 1-D. O método hidrotérmico mostra-se bastante promissor devido principalmente aos seguintes fatores:

- Relativa facilidade de obtenção de nanoestruturas;
- Permite o controle morfológico e dimensional das nanoestruturas através de parâmetros como tempo, temperatura e concentração da reação hidrotérmica;
- Baixo custo de operação;
- Permite a utilização de catalisadores comercialmente disponíveis, evitando sínteses dispendiosas de precursores de titânio (usualmente isopropóxido de titânio IV e tetrabutiltitanato).

Além do dióxido de titânio possuir elevada eficiência fotocatalítica, o material não é tóxico e seu custo é bastante reduzido.

Contudo, devido ao seu largo bandgap, somente a pequena fração de luz ultravioleta proveniente de fonte solar (3-5%) pode ser aproveitada. Desta forma, o mais importante e desafiador objetivo é desenvolver um fotocatalisador eficiente que seja sensível à luz visível. Uma das formas de fazer isso é promover uma modificação morfológica do dióxido de titânio através da formação de nanoestruturas como nanofios, nanobastões, nanotubos e nanofitas, por exemplo. (CONG *et al*, 2007).

A utilização de nanofios de TiO_2 para a degradação fotocatalítica de corantes e compostos fenólicos tem sido reportada pela literatura como uma forma eficiente de remoção destes poluentes. A diminuição da bandgap do TiO_2 P25 de 3,20 eV para cerca de 2,70 eV quando sintetizado sob a forma de nanofios possibilitaria a degradação de compostos não somente sob irradiação UV, mas também sob luz visível, uma vez que uma menor quantidade de energia é necessária para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução. O grau de cristalinidade, área superficial e as ligações Ti-O-Ti formadas durante a síntese hidrotérmica podem interferir nos valores de bandgap do precursor P25 (Wang *et al*, 2008). Entretanto, além do grande número de variáveis que já interferem na fotocatalise heterogênea, surgem agora novos parâmetros que estão relacionados à produção dos nanofios e que também definem a eficiência dos catalisadores baseados em nanoestruturas 1-D, com destaque para a temperatura de calcinação e dos precursores de titânio (AHMED *et al*, 2010).

Jitputti e colaboradores (2008) sintetizaram nanofios de dióxido de titânio via rota hidrotérmica a partir de P-25 em solução aquosa com concentração 10M de NaOH em autoclave de Teflon aquecida a 150°C por 72 h e posteriormente calcinados em temperaturas de 300-1000°C por 2 h. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela produção de hidrogênio em solução aquosa de etanol. Após 5 h de irradiação sob luz UV o catalisador comercial P-25 apresentou uma produção de hidrogênio da ordem de 8 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, enquanto os nanofios de TiO_2 calcinados a 500°C produziram 95,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Chainarong e colaboradores (2011) avaliaram a atividade fotocatalítica sob luz visível de nanobastões de TiO_2 para a degradação de azul de metileno em solução aquosa. A síntese das nanoestruturas se deu por reação hidrotérmica em meio alcalino (130°C por 24 h) a partir de TiO_2 P-25. Em análise de microscopia eletrônica de transmissão, verificou-se que a relação diâmetro x comprimento é da ordem de 15 x 300 nm aproximadamente. Após 1 h de irradiação sob luz visível houve degradação de 70% do composto modelo.

Outros estudos estão focados na relação entre o tamanho de partícula e a atividade fotocatalítica de nanoestruturas 1D. Isto sugere que tamanhos de partículas elevados e pequenas áreas superficiais (21nm, 70m².g⁻¹), assim como tamanhos de partículas reduzidos e elevadas áreas superficiais (6nm, 253 m².g⁻¹) não favorecem de forma efetiva a atividade fotocatalítica dos materiais. Os mecanismos que explicam esta relação ainda são controversos, uma vez que são totalmente dependentes de outras variáveis (WANG *et al*, 2007).

A utilização de nanofibras, nanobastões e nanofios foi reportada por Zhang e colaboradores (2008) e Chong e colaboradores (2010) na síntese de membranas fotocatalíticas o qual apresentaram elevada de remoção de poluentes além de resistência mecânica que permite a ancoragem da membrana.

Comparativamente à partículas com direções não preferenciais, nanofios de dióxido de titânio podem apresentar maior atividade fotocatalítica, desde que seja realizado um mapeamento criterioso da temperatura de calcinação e do composto a ser degradado. Além disso, a redução da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação altera também a fase presente no catalisador (AHMED *et al*, 2010).

2.6.1 Efeito da temperatura de calcinação na síntese de nanofios de dióxido de titânio

A estrutura e o tamanho dos cristalitos do TiO₂ são significativamente dependentes da temperatura de calcinação. O tratamento térmico promove a transformação das fases termodinamicamente metaestáveis TiO₂(B) e anatásio, para o rutilo, que é a fase estável. Como o processo de desidratação ocorre durante a calcinação, os cristalitos crescem e assumem dimensões maiores que as partículas originais (AHMED *et a*, 2010).

O tratamento térmico dos nanofios de dióxido de titânio preparados por reação hidrotérmica permite controlar as fases e o grau de cristalinidade de cada uma delas. A principal observação é de que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de calcinação. (JITPUTTI *et al*, 2008).

An e colaboradores (2008) estudaram o efeito da temperatura de calcinação entre 350 e 650°C na degradação fotocatalítica do 2,4,6-tribromofenol (TBF) utilizando TiO₂ preparado por reação hidrotérmica e método sol-gel. Quando o catalisador é calcinado em temperaturas maiores que 650°C, observou-se uma ligeira diminuição na velocidade de degradação do TBF. O aumento no tamanho dos cristalitos foi de 9,8

para 18,4 nm, enquanto que a área superficial diminuiu de 142 para 49m²/g, para as temperaturas de calcinação de 350 e 550°C, respectivamente. Especificamente nesse caso, a maior eficiência fotocatalítica foi atribuída ao aumento do grau de cristalinidade.

Gorska e colaboradores (2009) avaliaram a degradação de fenol sob luz UV e luz visível utilizando TiO₂ P25 como catalisador precursor. Após 60 min de irradiação sob luz visível, cerca de 80% do fenol foi mineralizado quando o P25 é calcinado a 350°C. Este efeito pode ser atribuído devido à elevada área superficial (205,9m²/g) e ao pequeno tamanho médio dos cristalitos (8,4 nm).

Quando a síntese de nanoestruturas de TiO₂ é seguida de uma dopagem com elementos como o nitrogênio, Silveyra e colaboradores (2005) observaram que não há mudanças significativas na degradação de fenol em 700°C e 800°C.

Wawrzyniak e colaboradores (2006), estudaram o efeito da temperatura de calcinação (100°C a 800°C) na degradação de corantes e de compostos fenólicos através de fotocatalisador de TiO₂ dopado com nitrogênio com a utilização de luz visível. A maior eficiência na degradação de fenol é alcançada quando se utiliza uma temperatura de calcinação de 700°C. Comparativamente, para os corantes esse valor diminui para 550°C, evidenciando a dependência da degradação do composto com a temperatura de calcinação.

Para Wang e colaboradores (2005) a temperatura ótima de calcinação, isto é, aquela em que permitiu a maior mineralização de fenol para TiO₂ dopado com nitrogênio utilizando luz visível foi de 400°C, devido principalmente à elevada área superficial e ao reduzido tamanho médio dos cristalitos.

Assim, o efeito da temperatura de calcinação na eficiência do catalisador parece ainda controverso e não existe um consenso a respeito do método de preparação (sol-gel, rota hidrotérmica, dopado, outros), do tempo e da temperatura de calcinação que resulte em alta atividade catalítica.

2.6.2 Dopagem de Nanofios de Dióxido de Titânio

A rápida recombinação do par elétron-lacuna é a razão do elevado bandgap do TiO₂. Em uma tentativa de tentar elevar a eficiência do TiO₂, principalmente dentro do espectro do visível ($\lambda > 400\text{nm}$), a dopagem tem-se mostrado uma forma promissora no sentido de diminuir a velocidade de recombinação dos elétrons foto gerados. A dopagem

pode ser feita com íons metálicos e não-metálicos, ou ainda com ambos (co-dopagem).

O efeito da dopagem na atividade fotocatalítica é determinado principalmente pelo tipo e concentração do agente dopante e pelo método de preparação do catalisador. Aliado a isso, cabe ressaltar que as outras variáveis mencionadas anteriormente como o tipo de composto a ser degradado, por exemplo, devem ser somadas a estes fatores (AHMED et al, 2010).

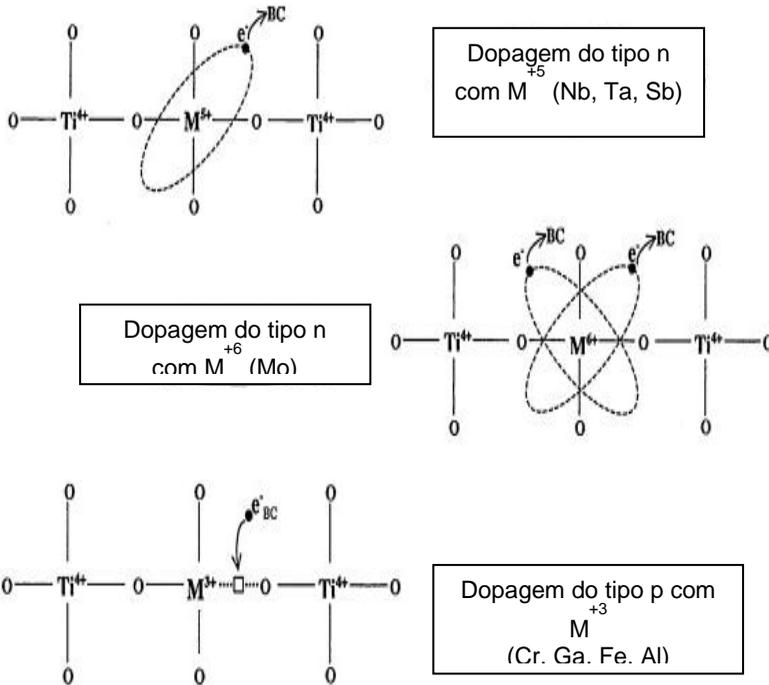
Nos semicondutores extrínsecos, a condutividade pode ser aumentada com a adição de pequenas quantidades de outras substâncias, processo conhecido como dopagem. Dentro dessa categoria, existem dois tipos de semicondutores:

- Semicondutores do tipo p: são dopados com átomos que possuem poucos elétrons na camada de valência, removendo assim os elétrons da banda de valência do elemento que constitui o sólido, originando lacunas neste, que são os portadores de carga positivas. Assim, existem mais lacunas do que elétrons.
- Semicondutores do tipo n: são dopados com átomos que possuem mais elétrons na camada de valência, fazendo com que os portadores de carga sejam os elétrons, ou seja, possui mais elétrons do que lacunas (figura 5).

A dopagem com íons metálicos tem sido uma rota alternativa em potencial para aumentar a fotoatividade do TiO_2 (CAIMEI et al., 2006; COLÓNET al., 2006; KRYUKOVA et al., 2006). Metais de transição, dopados ou depositados sobre o TiO_2 , podem apresentar vários efeitos sobre a atividade fotocatalítica do TiO_2 por diferentes mecanismos. Os metais de transição agem separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições da fotoreação. Eles podem: (i) reforçara separação elétron-lacuna; (ii) ampliar a absorção de luz na faixa do visível e realçar a excitação do elétron superficial por ressonância, por plasma excitado, pela luz visível; e (iii) modificar as propriedades superficiais dos fotocatalisadores (SOBANA et al., 2006).

Novos estudos apontam que a dopagem de TiO_2 com P25 é particularmente eficiente para a redução do bandgap e aumento da atividade fotocatalítica através da irradiação sob luz visível (ASAHI et al, 2001).

Figura 5: Dopagem de semicondutores do tipo (p) e (n) em TiO_2 .



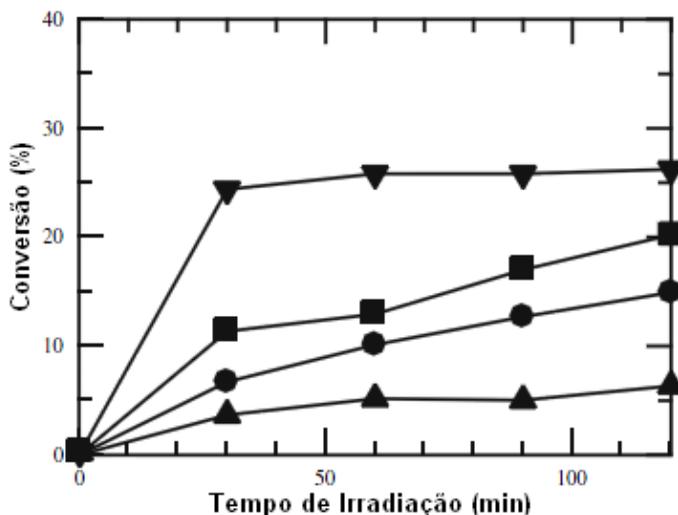
Fonte: Adaptado de Hermann (2006).

Peng e colaboradores (2007) estudaram o efeito da dopagem de P25 com nitrogênio, utilizando trietilamina (TEA) como fonte precursora. Após síntese hidrotérmica a 140°C por 24 h, avaliou-se a degradação do corante metil orange (MO) sob irradiação de luz visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Os testes cinéticos revelaram que houve aproximadamente 13% e 3% de mineralização de MO em 60 min, para o catalisador dopado com nitrogênio e o P25, respectivamente.

Kometani e colaboradores (2008) avaliaram a eficiência da dopagem do TiO_2 com nitrogênio com a energia de dissociação do átomo de nitrogênio dos compostos utilizados como precursores. Esta energia é de cerca de 860 kJmol^{-1} para o ácido nítrico (HNO_3), 1170 kJmol^{-1} para a amônia (NH_3), 930 kJmol^{-1} para a formamida (CH_3NO) e 231 kJmol^{-1} para a trietilamina (TEA). A síntese dos catalisadores se deu por reação hidrotérmica em temperatura de 300°C por 2 h. A

eficiência dos catalisadores foi avaliada pela degradação de corante azul de metileno sob irradiação visível por 120 min. Conforme mostra a figura 6, o catalisador preparado com TEA como fonte precursora de nitrogênio apresentou os melhores resultados de conversão do composto modelo.

Figura 6: Degradação fotocatalítica de azul de metileno para diferentes fontes de dopagem de nitrogênio no TiO₂ sob irradiação de luz visível. ▼ TiO₂-TEA; ■ TiO₂-NH₃; ● TiO₂-CH₃NO; ▲ TiO₂-HNO₃.



Fonte: Adaptado de Kometani *et al.*, (2008).

Atualmente é bem aceito que dopagem catiônica (tipo-p) não promove resultados satisfatórios, uma vez que os cátions inseridos na rede atuam como centros de recombinação de elétrons. Por outro lado, a dopagem aniônica (tipo-n), especialmente com nitrogênio, tem apresentado resultados satisfatórios para o estreitamento do bandgap (HERRMAN, 2010).

2.6.3 Efeito do pH na cinética de reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas que ocorrem em suspensões aquosas de pós de óxidos metálicos com propriedades semicondutoras sofrem pouca influência da velocidade da reação no pH da solução. Para o TiO₂,

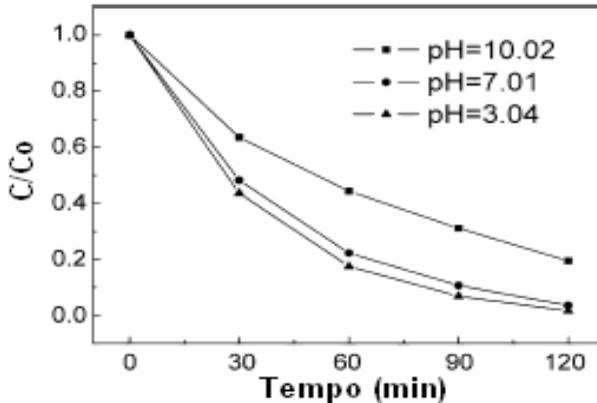
o tamanho de partícula é fortemente influenciado pelos valores do pH (FOX e DULAY, 1993).

O ponto de carga zero (pcz) do TiO_2 em água é em torno de $\text{pH}=6$. Assim, modificações no pH da solução alteram de forma significativa a carga superficial do TiO_2 e também da molécula orgânica que será degradada. Como resultado, a adsorção do composto junto à superfície do catalisador pode sofrer influência tanto negativa quanto positiva (MALATO et. al., 2009).

Além disso, a separação do par elétron/lacuna e a formação de espécies oxidantes pode também afetar significativamente o valor do pH (POULIUS e AETOPOULOU, 1999).

De acordo com Huang e colaboradores (2007) e Wu e colaboradores (2010), o pH influencia diretamente a eficiência dos catalisadores. A figura 7 mostra que com o aumento do pH, há uma diminuição na atividade fotocatalítica do catalisador. A pequena diferença que compreende entre o pH 3.04 e 7.01 sugere a presença de um intervalo ótimo para a degradação.

Figura 7: Efeito do pH na atividade fotocatalítica do N-TiO₂.



Fonte: Adaptado de Wu et al,(2010).

Sakthivel e colaboradores (2006) estudaram a influência do pH na preparação de pós de TiO_2 . Uma série de catalisadores foram preparados variando-se o pH de 4 a 9 com a adição de hidróxido de sódio. É importante destacar que o pH possui elevada influência na constituição das fases cristalinas do TiO_2 . Uma fase única anatase é

observada quando os catalisadores são preparados entre pH 4-6, enquanto que amostras sintetizadas entre pH 7-9 apresentam uma mistura de fases anatase, bruquita e de dióxido de titânio amorfo.

2.6.4 Efeito da Adsorção na atividade fotocatalítica

Fox e Dulay (1993) avaliam que devido à recombinação da fotogeração eletrônica e a vacância serem demasiadamente rápidas (na faixa de pico segundos), a transferência interfacial do elétron é cineticamente competitiva apenas quando há uma pré-adsorção do doador ou aceptor antes da fotólise. Então, tem sido sugerido que a adsorção preliminar é um pré-requisito para uma maior eficiência no processo oxidativo.

No caso de suspensões aquosas de óxidos metálicos, grupos hidroxila e moléculas de água podem servir, quando estão na superfície do catalisador, para a fotogeração de vacâncias, formando um radical hidroxil adsorvido na superfície.

Superfícies de óxidos metálicos têm uma densidade superficial em torno de 4-5 grupos hidroxil por nm^2 , o que demonstra que o dióxido de titânio com área superficial de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ teria aproximadamente de 200×10^9 a 250×10^9 sítios prováveis de reação em uma grama. Há também fortes evidências que muitos compostos orgânicos podem atuar adsorvidos na superfície para a fotogeração de vacâncias, diretamente ou através da intermediação de radicais hidroxil na superfície.

Como exemplo, radicais iônicos são detectados diretamente em uma excitação luminosa de soluções coloidais opticamente transparentes de TiO_2 em acetonitrila.(NETO *et al*, 2002).

2.6.5 Dosagem de Catalisador

A quantidade de catalisador utilizada na reação fotocatalítica é de suma importância para que a degradação dos compostos ocorra de forma maximizada. Quando a quantidade é menor que a ideal, o número de sítios disponíveis pode não ser suficiente para que ocorra a máxima eficiência na reação, aumentando o tempo de reação e desta forma, diminuindo a eficiência do processo (MALATO *et al*, 2009).

De forma similar, mas inversa, uma quantidade muito elevada de catalisador interfere na penetração da luz através do meio reacional, ocasionando o espalhamento dos fótons e diminuindo o número de partículas ativadas fotocataliticamente (SAQUIB e MUNEEER, 2002; SAN, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados não passaram por qualquer tipo de purificação, pois possuem grau analítico. Os fornecedores são: VETEC (Trietilamina P.A., Fenol P.A.), NUCLEAR (NaOH, HCl P.A.). Como precursor foi utilizado o reagente comercial em forma de pó, dióxido de titânio AEROXIDE® TiO₂ P25 Evonik Degussa Corporation – Aerosil, como recebido. O pó é composto por duas fases cristalinas, anatase e rutilo, na proporção aproximada de 80/20, respectivamente, conforme resultados de ensaio de difração de raios x (DRX). Oxigênio industrial utilizado em análise de Carbono Orgânico Total (TOC) foi adquirido da empresa Air Liquide.

3.1 SÍNTESE DE NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

A síntese dos nanofios se deu por método hidrotérmico, adaptado de Zhang e colaboradores (2009), Zhou e He (2011) além de Kometani et al (2007). As sínteses dos nanofios foram realizadas em autoclave de Politetrafluoretileno (TEFLON®) com encamisamento em externo em aço inox 304.

Uma solução de 10M de NaOH foi preparada como meio reacional. Adicionou-se 100mL desta solução a 1,0 g de TiO₂ P25 e manteve-se sob temperatura ambiente e forte agitação por 60 min. O líquido branco foi transferido para autoclave de TEFLON® e mantido sob uma temperatura de 180°C por tempos pré-estabelecidos de 48 (NW48) e 72h (NW72). Após a reação hidrotérmica, a polpa resultante foi filtrada à vácuo com água destilada e uma solução de HCl em pH 2 até que o líquido passante no filtro atinja pH constante próximo a 7.

Foi utilizado um filtro celulósico com malha de 14 µm. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C por 24 h e calcinado à 700°C por 120 min com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Os nanofios de dióxido de titânio foram então levemente desagregados em gral e pistilo para sua posterior utilização como catalisadores. Com intuito comparativo, foram também sintetizados nanofios por 72h sem o processo de calcinação (NW72-SC). Desta forma seria possível verificar através de difração de raio X quais as fases estariam presentes e qual a intensidade de cada uma antes de um tratamento térmico.

3.2 SÍNTESE DE NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO

A síntese de nanofios de dióxido de titânio dopado com nitrogênio se deu por método adaptado de Zhang et al (2007,2009), Kometani et al (2007) e Chainarong e colaboradores(2011) pela mesma rota hidrotérmica da seção 3.1. Adicionou-se 2,0 mL de trietilamina (TEA) em 100 mL de solução 10M de NaOH em 1,0 g de TiO₂ sob agitação constante. O líquido branco foi vertido em autoclave de TEFLON[®] onde permaneceu a 180°C por 72 h (NW72-TEA). A polpa de coloração amarelada foi lavada com água destilada e uma solução de HCl em pH 2 até que o líquido passante no filtro atingisse pH constante próximo a 7. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C por 24 h e então calcinado à 700°C por 120 min com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Os nanofios de dióxido de titânio foram então levemente desagregados em gral e pistilo para sua posterior utilização como catalisadores.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Difração de Raio X (DRX)

As caracterizações por difração de raios X (DRX) foram realizadas a temperatura ambiente utilizando difratômetro de raios X Philips X'Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, no laboratório de materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Micrografias de microscopia eletrônica de tunelamento foram obtidas por microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 TEM 100K no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.4 Espectroscopia por Energia Difusa (EDS)

Os espectrogramas de energia difusa foram obtidos por a partir de sonda acoplada ao MEV JEOL JSM-6390LV Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.5 Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de vibração molecular foram fornecidas por técnica FT-IR (Fourier Transformed – Infra Red, no inglês) marca ABB, modelo FTLA 2000, da central de análises da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.6 Espectrofotometria de Absorção Óptica (UV-Vis)

Para determinação da bandgap foi utilizado espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 750 UV-Vis com aparato de espectrometria de refletância difusa, do Laboratório de Materiais Nanoestruturados da Universidade Federal de Santa Catarina.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE CATALÍTICA

A cinética das reações foi avaliada utilizando-se dois reatores distintos. O primeiro reator com capacidade de 2,7 L, equipado com lâmpada de baixa pressão de mercúrio (UVMax™) com emissividade de 254 nm, potência de 17 W, e taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein \times min⁻¹ foi utilizado para avaliar a cinética de degradação de fenol sob irradiação UV. O segundo reator com capacidade de 2,0 L, equipado com lâmpada de vapor de mercúrio, potência de 125 W, marca Empalux, modelo E27 foi utilizado para avaliar a degradação de fenol pelos catalisadores no espectro do visível.

No reator UV, com capacidade para 2,7L, foi utilizando uma dosagem de 1g/L de catalisador e solução aquosa do composto modelo (fenol) na concentração inicial de 100mg/L. No reator de luz no espectro do visível foram utilizados os mesmos parâmetros, porém com a capacidade deste reator para 2,0 L. Utilizando-se os mesmos parâmetros avaliou-se também a cinética de degradação do fenol utilizando o catalisador TiO₂ P25 (Evonik Degussa) sem qualquer tipo tratamento.

4.1.1 Reator com lâmpada UV

Adicionou-se ao reator 2,0 L de água destilada e 1,0 g de catalisador. A solução foi então mantida sob irradiação por 20 minutos para ativação do catalisador à uma temperatura de 20°C com agitação e borbulhamento de oxigênio constantes. Faz-se necessária esta pré-ativação como forma de garantir que o catalisador esteja em seu estado máximo de excitação eletrônica ao se introduzir o composto a ser degradado. Após esta etapa, adiciona-se 700 mL de solução aquosa de fenol ao reator, obtendo-se a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ e o total de 2,7 L no reator.

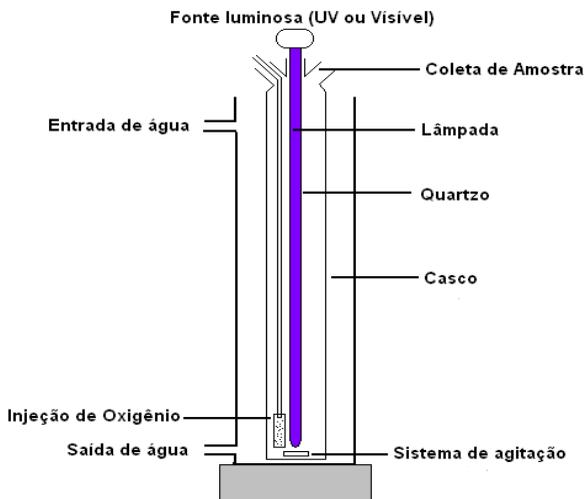
As amostras foram coletadas em tempos pré-estabelecidos, totalizando 7 h de reação. O volume total das alíquotas removido não ultrapassou 10% da capacidade máxima do reator, com o intuito de minimizar eventuais erros experimentais oriundos da remoção da massa de líquido e massa do soluto.

As alíquotas removidas foram filtradas em membrana de PVDF (0,22 µm de poro, Milipore) e analisadas em um analisador de

concentração de carbono orgânico total. As análises da concentração de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método de combustão com detecção por sensor de infravermelho, utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). Para as medidas de pH, foi utilizado o pHmetro (Lutron PH-206).

Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Mesmo que o processo de produção dos catalisadores seja razoavelmente simples, o tempo de síntese e a baixa produtividade (1,0 g a cada 72 h, em média) acabam onerando a realização de experimentos em triplicata para este trabalho. O pH não foi ajustado nos experimentos, mas foi realizado o seu acompanhamento durante toda a reação, onde percebeu-se uma diminuição ao longo das 7 horas de reação, sendo o valor do pH inicial igual a 7,5 e seu valor final em torno de 4. A figura 8 mostra a representação esquemática do reator utilizado no presente trabalho.

Figura 8: Representação esquemática de reator para análise de degradação de fenol em solução aquosa.



4.1.2 Reator com lâmpada no espectro do visível

Foram utilizados os mesmos padrões citados no item 4.1.1, porém com um reator de capacidade de 2,0 L. Como fonte luminosa foi

utilizado uma lâmpada de vapor de Mercúrio, marca Empalux, modelo E27 com potência de 125W. O tempo de reação e a retirada das amostras se deram da mesma forma como citado no reator com lâmpada UV.

As análises da concentração de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método de combustão com detecção por sensor de infravermelho, utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). Para as medidas de pH, foi utilizado o pHmetro (Lutron PH-206).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

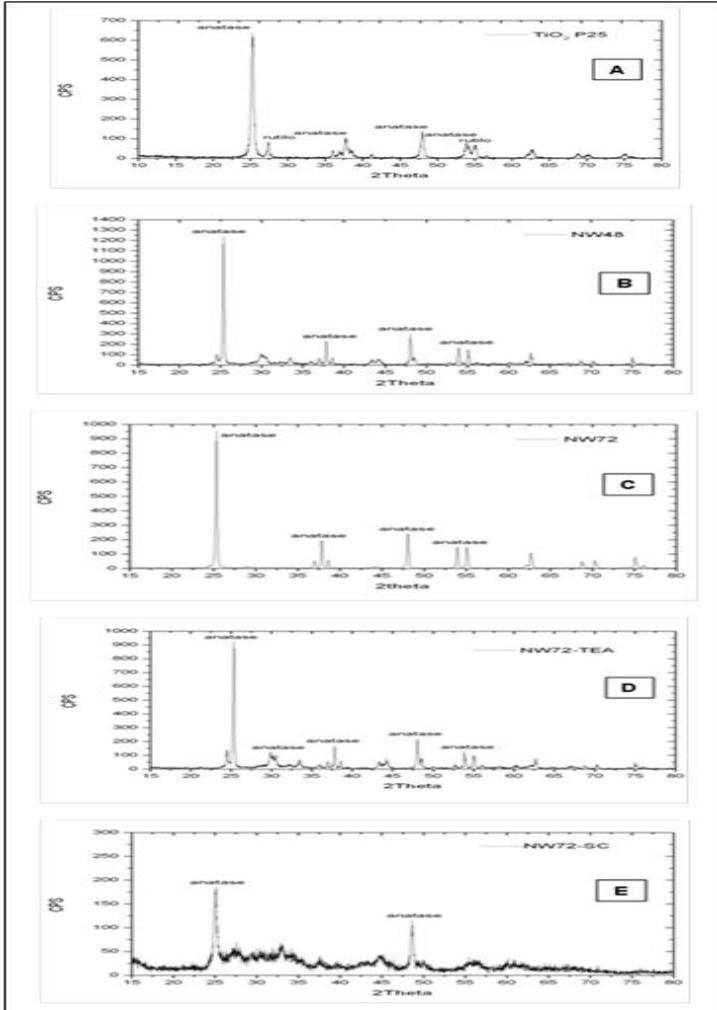
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados no presente trabalho são mostrados na figura 9. Observa-se que o catalisador TiO₂P25 apresenta além da fase anatase (pico em $2\theta=25,3^\circ$), presença de rutilo (pico em $2\theta=27,4^\circ$). Isto está de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante Evonik Degussa (80% anatase e 20% rutilo). Em contrapartida, os catalisadores NW48, NW72 e NW72-TEA apresentaram somente a fase anatase.

O catalisador NW72-SC também apresenta somente a fase anatase, mas evidencia uma região com picos pouco definidos e bastante abaulados, típicos de zonas de baixa cristalinidade, próximo ao pico $2\theta=27,4^\circ$. Isto indica que durante a reação hidrotérmica a fase rutilo é suprimida e a fase anatase diminui seu grau de cristalinidade, verificado pelo alargamento do pico e consequente diminuição do tamanho dos cristalitos. Não foram encontrados picos de impurezas (como NaCl), evidenciando uma lavagem eficiente dos catalisadores.

Para os nanofios NW48, NW72 e NW72-TEA houve um aumento significativo na intensidade dos picos, além de um incremento no diâmetro médio dos cristalitos, onde o catalisador NW48 obteve o maior. Não houve alteração de fase com a presença do agente dopante. Desta forma, a reação hidrotérmica com posterior tratamento térmico proporciona aumento no grau de cristalinidade dos catalisadores, além de fornecer somente a fase anatase, que é a de maior interesse por ser mais ativa (FUJISHIMA e HONDA, 1972; FOX e DULAY, 1993).

Figura 9: Difratomogramas de Raio X de (A) TiO_2 P25 como adquirido e nanofios de TiO_2 sintetizados por reação hidrotérmica por (B) 48 h (NW48), (C) 72 h calcinado (NW72), (D) TiO_2 dopado com nitrogênio (NW72-TEA) e (E) sem calcinar (NW72-SC).



O tamanho médio dos cristaltos foi calculado pela equação de Scherrer (equação 8) (Burton et al, 2009) e são apresentados na Tabela 3.

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 8})$$

onde d = diâmetro médio dos cristalitos, λ = comprimento de onda da radiação de raios X, θ = metade do ângulo de difração, β = largura do pico na metade da altura do pico. De acordo com a tabela 3, pode-se observar aumento significativo no diâmetro médio dos cristalitos após a calcinação dos nanofios à 700°C por 120 min.

Tabela 3: Valores de diâmetro médio dos cristalitos calculados por método de Scherrer.

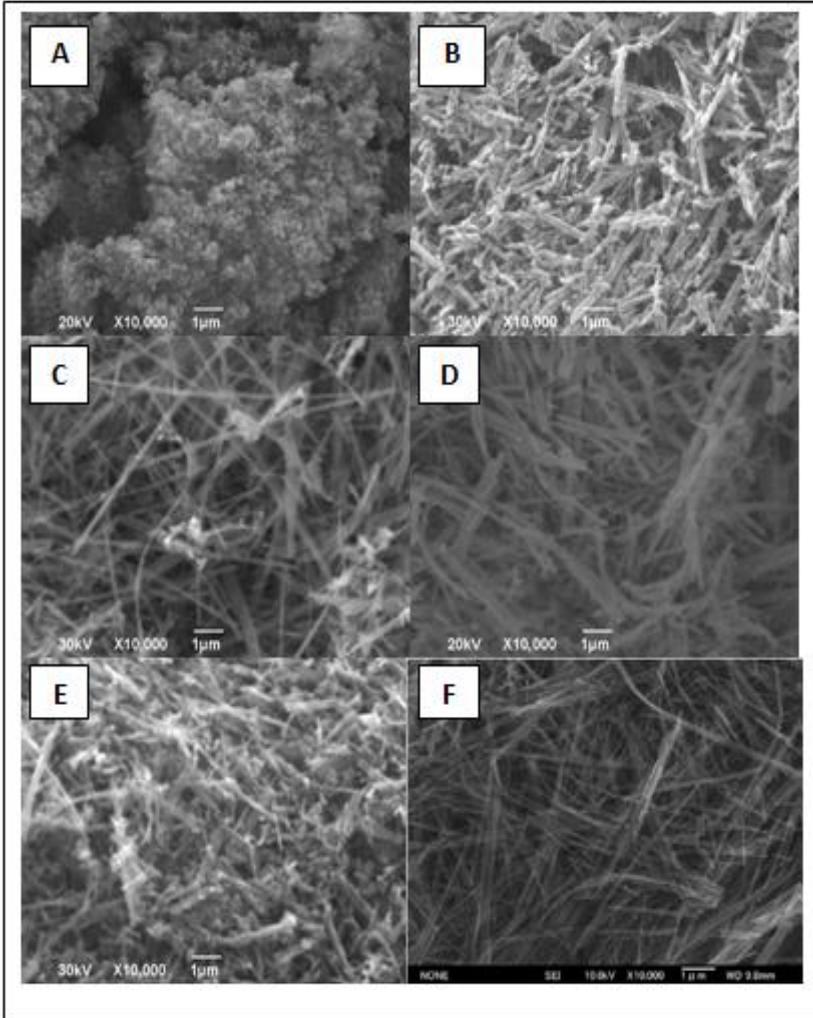
Amostra	d (nm)
<i>TiO₂ P25</i>	<i>18,73</i>
<i>NW48</i>	<i>49,35</i>
<i>NW72</i>	<i>39,41</i>
<i>NW72-TEA</i>	<i>43,80</i>
<i>NW72-SC</i>	<i>17,10</i>

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A utilização do microscópio eletrônico de varredura permite verificar a formação de novas estruturas a partir da síntese por reação hidrotérmica do catalisador comercial TiO₂ P25. Como mostra a figura 10, as maiores nanoestruturas foram encontradas na síntese de 72 h, na qual o comprimento médio dos fios é de 500 nm. Foi observado que o catalisador NW72-SC, que não foi submetido ao tratamento térmico, foi o que apresentou menor uniformidade morfológica.

Ainda pela análise micrográfica, pode-se verificar que o crescimento das nanoestruturas na amostra NW72-TEA são distintas quando comparadas com a amostra NW72, mesmo possuindo tempos de síntese idênticos. Este fato pode estar atribuído à presença de trietilamina utilizada como fonte de nitrogênio na amostra dopada, esta pode ter inibido o crescimento das estruturas.

Figura 10: Micrografias de MEV de (A) TiO₂ P25, (B) NW48, (C) NW72, (D) NW72-TEA, (E) NW72-SC e (F) nanofios obtidos por Jitputti *et al* (2007).



A micrografia mostrou ainda que a morfologia e tamanho das nanoestruturas estão de acordo com os dados reportados pela literatura (YUAN e SU, 2004; ZHANG et al, 2007, 2008, CONG et al, 2009; CHAINARONG et al, 2011). Desta forma, pode-se afirmar que a síntese de dióxido de titânio P25 por reação hidrotérmica utilizando-se os parâmetros reacionais citados anteriormente, resulta em estruturas nanométricas unidimensionais na forma de fios, com relação diâmetro x comprimento conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Valores médios da relação diâmetro:comprimento de nanofios de dióxido de titânio.

Amostra	Relação Diâmetro x Comprimento (nm)
TiO ₂ P25	*
NW48	40:200
NW72	20:500
NW72-TEA	20:400
<i>NW72-SC</i>	<i>40:200</i>

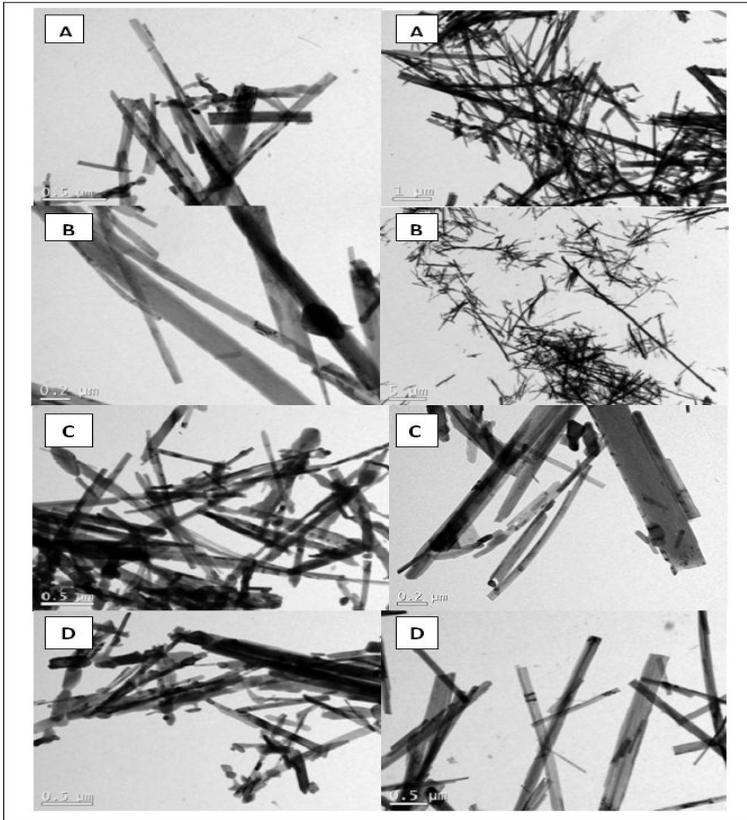
* O diâmetro médio de partícula é de 23nm.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A caracterização das amostras por técnica de microscopia eletrônica de transmissão demonstra resultados condizentes com o descrito pela literatura (YUAN et al, 2004; ZHANG et al, 2007, 2008).

Os parâmetros de concentração do meio básico, temperatura e tempo de reação determinam a morfologia final destas estruturas. Verifica-se na figura 11 a formação de estruturas unidimensionais na forma de fios, caracterizados pela formação maciça de material e pela larga relação diâmetro x comprimento.

Figura 11: Microscopia eletrônica de transmissão de (A) NW48, (B) NW72, (C) NW72-TEA e (D) NW72-SC.



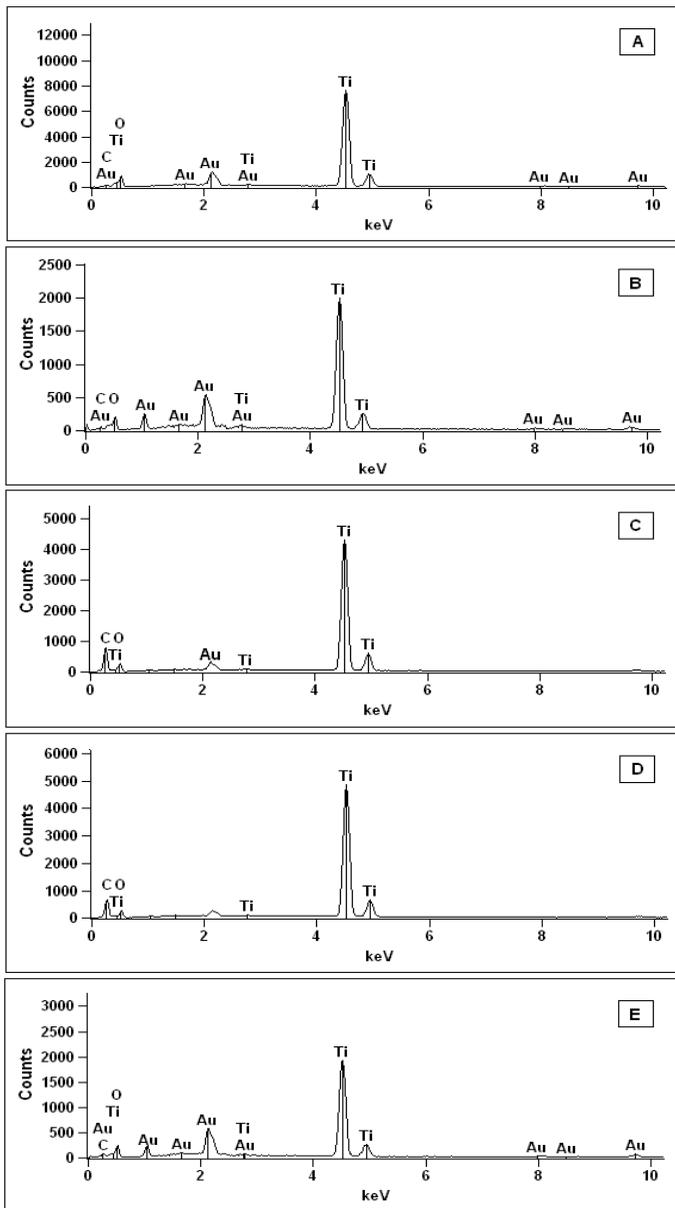
Não abordado no presente trabalho, uma das formas de se obter estruturas tubulares (ocas) pode ser realizada com a simples diminuição da temperatura de síntese hidrotérmica de 180°C para 130°C. Entretanto, conforme relatos da literatura, esta morfologia apresenta menor resistência mecânica quando seu uso é destinado à fabricação de membranas, por exemplo, (YUAN et al, 2004; ZHANG et al, 2007, 2008).

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DIFUSA (EDS)

Os resultados de EDS (figura 12) mostram que não há a presença de outros elementos além do Titânio nas amostras, evidenciando que a lavagem do catalisador se deu de forma efetiva, sem a ocorrência de sódio ou cloro, devido ao uso de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, respectivamente, durante a síntese. O aparecimento do elemento Carbono (C) se deve à utilização da fita de fixação da amostra. A presença de Ouro (Au) está relacionada ao recobrimento das amostras para análise por MEV.

Como a análise de EDS é uma análise superficial e pontual é possível que nitrogênio tenha se depositado de forma não homogênea na amostra NW72-TEA, sendo necessária a utilização de outras técnicas de caracterização, como FT-IR, por exemplo, conforme será apresentado a seguir.

Figura 12: Espectrometria de Energia Difusa para amostras de (A) TiO₂ P25, (B) NW48, (C) NW72, (D)NW72-TEA e (E) NW72-SC.



5.5 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros obtidos por FT-IR dos nanofios de dióxido de titânio são mostrados na figura 13. A caracterização foi realizada de modo a verificar se o tratamento térmico não iria consumir o nitrogênio utilizado na dopagem do catalisador NW72-TEA. Desta forma, foram realizados ensaios comparativos assumindo-se como padrão para este teste o catalisador NW72. Na tabela 5 está representado a identificação das amostras com a respectiva síntese.

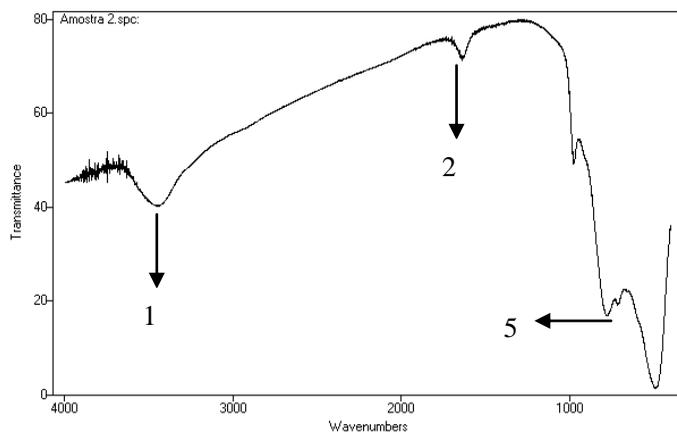
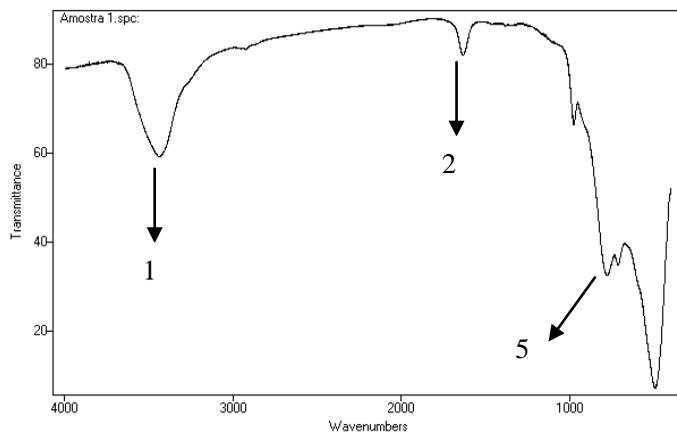
Tabela 5: Descrição das amostras para análise de FT-IR.

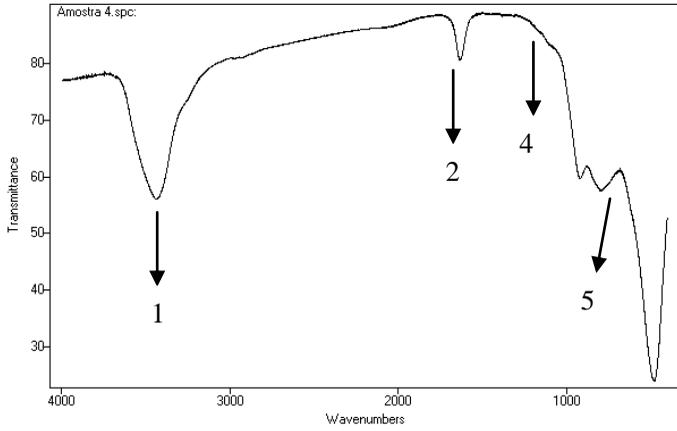
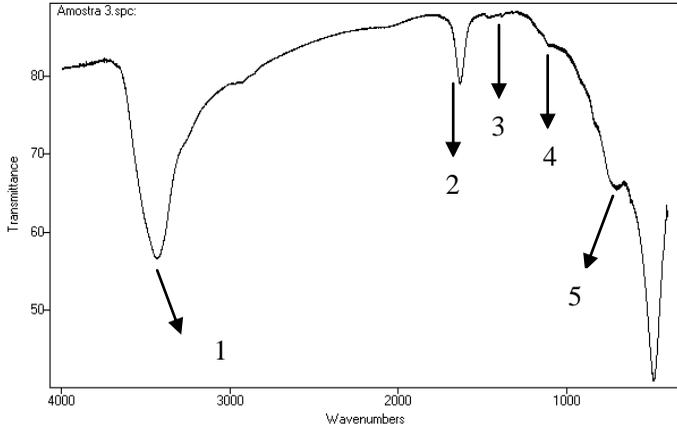
<i>Identificação das amostras</i>	<i>Descrição da amostra</i>
(1) NW72	<i>Síntese de 72 h</i>
(2) NW48	<i>Síntese de 48 h</i>
(3) NW72-TEA-SC	<i>Dopado, sem calcinar</i>
(4) NW72-TEA	<i>Dopado, calcinado</i>
(5) NW72-TEA _e -SC	<i>Dopado em excesso, sem calcinar</i>

Para todas as amostras, os picos existentes próximos à 3400 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹ podem ser atribuídos à água adsorvida na superfície e grupos hidroxila. As bandas de baixa frequência na região do espectro que corresponde à <500 cm⁻¹ representam a vibração da rede Ti-O-Ti. Os picos em 1469 cm⁻¹ na amostra 3 e em 1401 cm⁻¹ na amostra 5, podem ser atribuídos à átomos de nitrogênio substitucionais na rede do TiO₂ (Kometani et al, 2008). As bandas de 1104 cm⁻¹ na amostra 3 e 1102 cm⁻¹ na amostra 4 estão associados à átomos de nitrogênio inseridos na rede na forma de ligação O-Ti-N. Isto está de acordo com o encontrado na literatura, onde aminas terciárias não possuem bandas na região de 1650 a 1580 cm⁻¹.

Percebe-se também que os catalisadores que sofreram dopagem deslocaram para região de maior comprimento de onda (esquerda) os ombros de baixa frequência (ligações Ti-O-Ti), o que pode estar associado à incorporação de nitrogênio na rede do TiO₂. Desta forma, mesmo nanofios calcinados apresentam ligações nitrogênio que confirmam a eficácia da dopagem (AYRES e ORÉFICE, 2007; SHAO et al, 2008; CHAINARONG et al, 2011). A tabela 6 apresenta as principais bandas identificadas nos espectros de FTIR.

Figura 13: Resultados de caracterização por FT-IR com identificação das bandas.





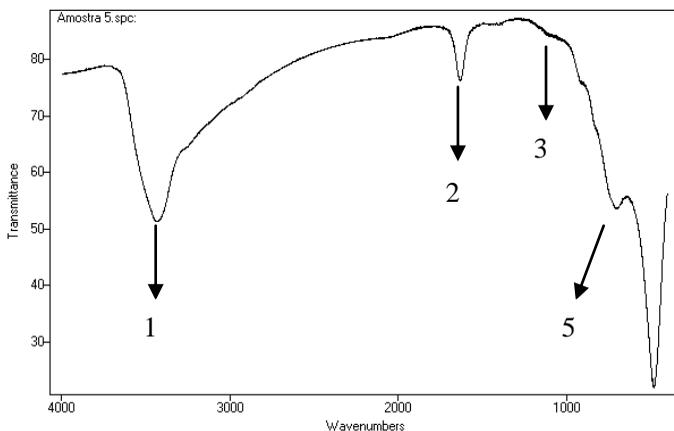


Tabela 6: Principais bandas identificadas nos espectros de FT-IR.

Banda	Frequência (cm ⁻¹)	Associada com
1	3400	Água adsorvida e grupos hidroxila
2	1630	
3	1469 e 1401	N incorporado à rede de TiO ₂
4	1104 e 1102	Ligação O-Ti-N
5	<500	Ligação Ti-O-Ti

5.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (UV-VIS)

Os espectros de interação com a luz UV-Vis das amostras foram obtidos pela medida da refletância (R). Em materiais opacos, a refletância de uma amostra é matematicamente igual à transmitância (T) de um material translúcido. Como exemplo, seja (I) a intensidade de luz que incide em um material translúcido e (A) a parcela de luz absorvida, temos que $I=R+A+T$. Entretanto, no caso de materiais translúcidos, a quantidade de luz refletida é muito pequena e pode ser desprezada, restando que $I=A+T$, ou seja, $A=I-T$. No caso de materiais opacos ocorre o inverso, isto é, a parte que pode ser desprezível é a transmitida, resultando em $A=I-R$ (SOUZA, 2011). O objetivo desta explanação é justificar a utilização da refletância no lugar da transmitância na equação 10, utilizada no cálculo do coeficiente de absorvância (α), dada por:

$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right) / d \quad (\text{Equação 10})$$

onde:

T= Transmitância

d= espessura da amostra

De posse dos valores obtidos para a refletância encontra-se o valor do coeficiente (α). Realiza-se então a conversão do comprimento de onda (λ) dos fótons que foram refletidos ao seu correspondente valor de energia (E), dado em elétron-volts (eV), segundo equação 11, onde “c” é a velocidade da luz:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 11})$$

O bandgap do material pode ser então estimado extrapolando-se a região linear até o ponto de absorção nula ($\alpha hv=0$) no gráfico $(\alpha hv)^2$ em função da energia dos fótons (hv), conforme figura 14.

Observa-se que os valores encontrados para a bandgap do TiO₂ P25 (3,2 eV) estão em boa concordância com a literatura, evidenciando a boa confiabilidade do processo experimental adotado. Os valores de bandgap para os catalisadores são apresentados na tabela 7. (FUJISHIMA e HONDA, 1972; FOX e DULAY, 1993; HOFFMANN et al, 1995; JITPUTTI et al, 2008).

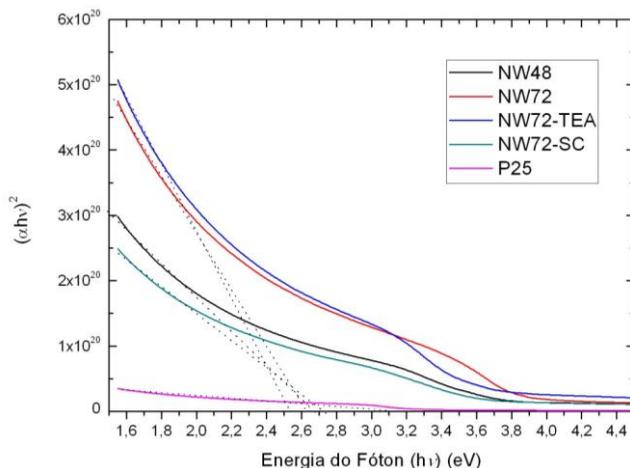
Tabela 7: Valores de bandgap para os catalisadores.

Amostra	Bandgap (eV)
<i>TiO₂ P25</i>	3,05
<i>NW48</i>	2,69
<i>NW72</i>	2,62
<i>NW72-TEA</i>	2,53
<i>NW72-SC</i>	2,73

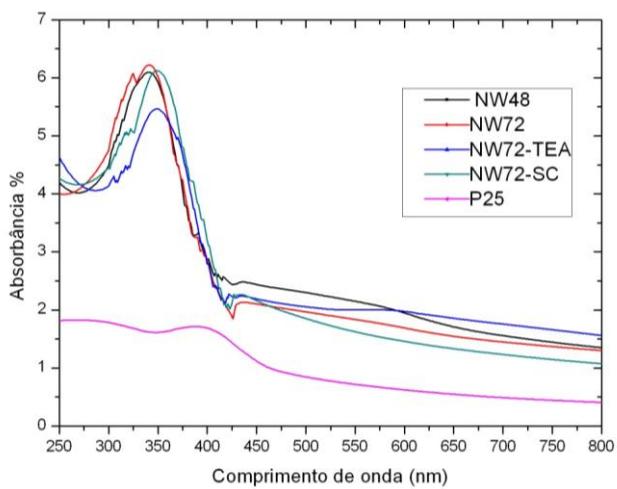
A síntese hidrotérmica de NW48 e NW72-SC permitiu uma diminuição da bandgap de forma considerável quando comparado ao P25. Entretanto, os menores valores foram encontrados para os

catalisadores NW72 e NW72-TEA. Esta diferença pode estar associada ao fato dos fios possuírem dimensões maiores, maior grau de cristalinidade e conforme relatado pela literatura, a dopagem com nitrogênio promove um considerável estreitamento do bandgap. Estes resultados estão em concordância com as análises experimentais de MEV, TEM e DRX.

Figura 14: Curva de absorvância em função da energia dos fótons com extrapolação da região linear até o ponto de absorção nula.



A representação da absorvância em função do comprimento de onda está representada na figura 15. O pico máximo de absorvância dos nanofios encontra-se em torno de 350 nm. Percebe-se que a alteração morfológica com ordenação em 1 D (nanofios) do P25 promove mudanças nas propriedades do semiconductor. De acordo com as evidências da literatura e dos resultados experimentais, esta diferença estaria associada principalmente à morfologia dos nanofios preparados por reação hidrotérmica. O grau de cristalinidade e a área superficial dos catalisadores também contribuem para estes valores. Entretanto, deve-se estudar com cautela esta relação, pois é possível alterar estes valores principalmente com a mudança na temperatura de calcinação do material. Além disso, a dopagem com nitrogênio diminuiu sensivelmente a bandgap dos fios, o que está de acordo com a literatura (HUANG et al, 2008; JITPUTTI et al, 2008; KOMETANIET al 2008; ZHANG et al, 2009).

Figura 15: Absorbância em função do comprimento de onda.

6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

A determinação da atividade catalítica dos sólidos NW48, NW72, NW72-TEA e NW72-SC na cinética de degradação do fenol foi avaliada sob irradiação UV e visível.

O modelo cinético de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em soluções aquosas é geralmente bem aceito de acordo com uma reação de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do poluente orgânico (GOMEZ et al., 2010).

Segundo a equação 12 que descreve a oxidação de um composto orgânico qualquer por um oxidante, temos:



onde C é descrito como o composto orgânico a ser degradado, Ox o agente oxidante do composto, η como o coeficiente estequiométrico, k o coeficiente de velocidade de reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de C por um oxidante Ox. Considera-se Ox como constante, pois sua concentração não é alterada durante a reação. Assim, temos que a equação da velocidade da reação pode ser descrita como:

$$\frac{dC}{dt} = -k' [C]^\alpha \quad (\text{Equação 13})$$

onde α é a ordem de reação e depende diretamente do mecanismo da reação. A equação da velocidade de pseudo-primeira ordem monitorando o decaimento de C é:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k' t, \quad \text{se } \alpha = 1 \quad (\text{Equação 14})$$

As Figuras 16 e 17 mostram o decaimento exponencial da concentração de carbono orgânico total em função do tempo de reação, para todos os catalisadores avaliados, sob condições de irradiação UV ou visível. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem são mostradas na Tabela 6.

Observa-se que, tanto sob irradiação UV quanto visível, a velocidade da reação é muito pouco influenciada pelo tamanho dos nanofios, o que está de acordo com os resultados obtidos no bandgap, com valores de 2,69 eV e 2,62 eV para o NW48 e NW72, respectivamente.

Figura 16: Cinética de degradação fotoquímica de fenol para luz UV sem catalisador (A), catalisador comercial P25 (B), nanofios de TiO₂ calcinados por 48 h (C), 72 h (D), 72 h dopados com nitrogênio (E) e 72 h sem calcinar (F). Concentração inicial de fenol: 100 mg L⁻¹; concentração de catalisador 1g L⁻¹.

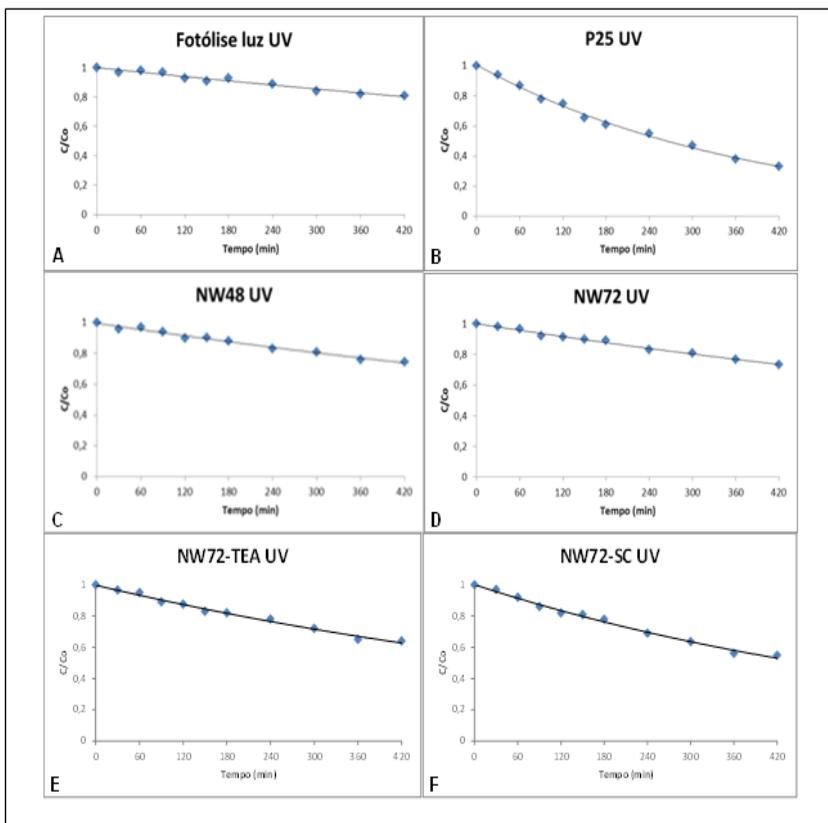


Figura 17: Cinética de degradação fotoquímica de fenol para luz visível, sem catalisador (A), catalisador comercial P25 (B), nanofios de TiO_2 calcinados por 48 h (C), 72 h (D), 72 h dopados com nitrogênio (E) e 72 h sem calcinar (F). Concentração inicial de fenol: 100 mg L^{-1} ; concentração de catalisador 1 g L^{-1} .

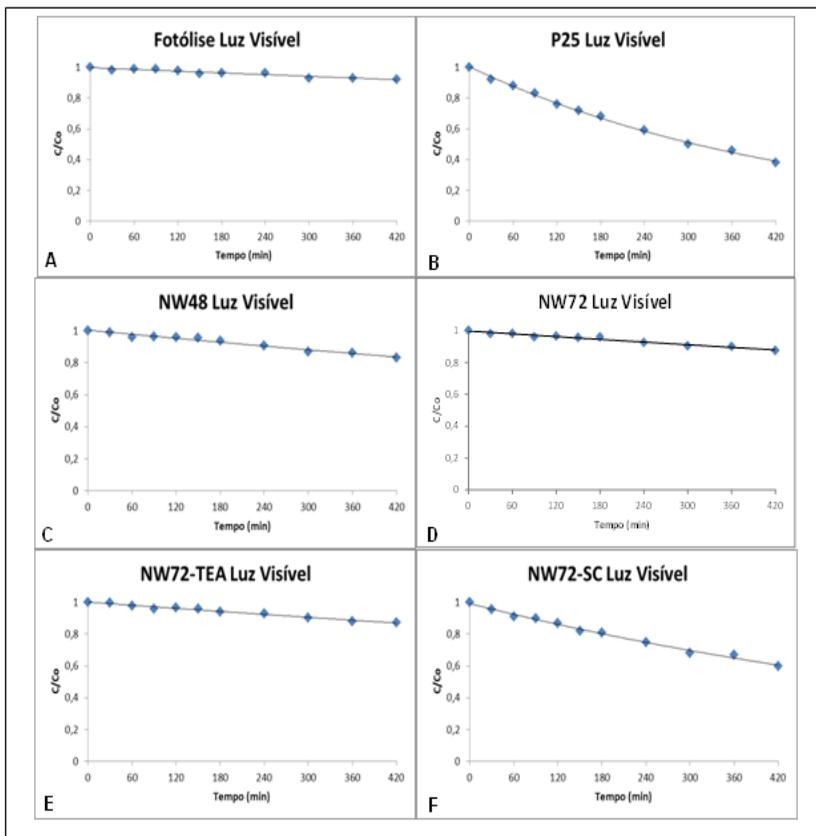


Tabela 8: Constante de pseudo-primeira ordem de mineralização de fenol sob diferentes condições experimentais

<i>Catalisador</i>	<i>k' (10⁻³ min⁻¹)</i>	
	<i>Luz UV</i>	<i>Luz Visível</i>
-	0,5	0,2
P25	2,6	2,2
NW48	0,7	0,4
NW72	0,6	0,3
NW72-TEA	1,1	0,3
NW72-SC	1,5	1,2

A verificação do efeito da fotólise com luz no espectro do UV e do visível é mostrado nas figura 16 (A) e 17 (A), respectivamente.

O catalisador comercial P25 quando submetido à luz visível obteve uma sensível diminuição em seu valor de k' , uma vez que sua absorção máxima se dá por volta de 254nm, conforme figura 15 do ensaio de espectrofotometria.

As análises micrográficas obtidas por MEV comprovam também que a dimensão dos nanofios sintetizados por 72 horas é praticamente o dobro dos nanofios sintetizados em 48 horas. As análises de DRX mostram elevada cristalinidade com fase única anatase para ambas as amostras e tamanho médio dos cristalitos de 49,35 nm e 39,41 nm para o NW48 e NW72, respectivamente. Isto está de acordo com o descrito por Jitputti et al (2007) e Ahmed et al (2010).

Uma vez que não há sensível diferença em termos de degradação cinética pela dimensão dos fios, optou-se por efetuar a dopagem do catalisador NW72 pela síntese hidrotérmica, por permitir maior tempo de contato do catalisador com o precursor de nitrogênio. Em comparação aos catalisadores NW48 e NW72, a cinética de degradação do catalisador NW72-TEA apresentou valores da ordem de k' igual a $1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, conforme mostrado na tabela 8.

O valor menor de seu bandgap (2,53 eV) também evidencia que as velocidades para estas condições seriam menores. Isto está de acordo com o descrito por Kometani et al (2007), Huang et al (2007) e Ahmed et al (2010).

Da mesma forma, foram realizadas avaliações cinéticas no catalisador NW72-SC. O fato do catalisador não ser calcinado diminui

sua cristalinidade, conforme verificado em análise de DRX na figura 8, com o alargamento do pico do difratograma e a menor contagem de pontos da fase anatase.

Cabe ressaltar que a área superficial aumenta com a redução da temperatura de calcinação, isto é, com a diminuição do grau de cristalinidade. A área superficial é um fator determinante, pois dos catalisadores sintetizados por rota hidrotérmica, o NW72-SC foi o que obteve os melhores resultados cinéticos para luz UV, mesmo possuindo o mais largo bandgap, com 2,73 eV. (PECCHI et al, 2001; AN et al, 2008; AHMED et al, 2010).

Com o propósito de verificar a fotoatividade sob luz visível dos catalisadores de nanofios de dióxido de titânio sintetizados por rota hidrotérmica, efetuou-se as avaliações cinéticas utilizando os mesmos parâmetros de reação dos ensaios com luz UV.

Os catalisadores NW48 e NW72 comportaram-se de forma semelhante sob irradiação de luz visível. Mesmo não sendo possível realizar uma comparação com a luz UV devido à potência das lâmpadas serem distintas, os resultados para luz visível são bastante semelhantes, isto é, a dimensão dos fios pouco afetou a mineralização do fenol, conforme mostram as figuras 15 e 16.

A dopagem dos nanofios de dióxido de titânio não promoveu sob luz visível uma melhora significativa nos valores cinéticos, conforme figura 16 (E). Mesmo assim, o catalisador NW72-TEA apresentou o menor bandgap (2,53 eV). Isto poderia ser explicado conforme descreve An et al (2008) e Ahmed et al (2010), onde o elevado grau de cristalinidade promove uma diminuição dos valores da área superficial específica, inclusive suprimindo qualquer espécie de dopagem no sentido de melhoria da fotoatividade do catalisador, para o presente estudo.

Por outro lado, quando o catalisador não sofre nenhum tipo de tratamento térmico após a síntese hidrotérmica, o valor da constante cinética de degradação do composto mostra-se a melhor escolha para a utilização sob luz visível, de acordo com a figura 16 (F). Novamente, mesmo com um bandgap mais largo (2,73 eV) e com menor grau de cristalinidade, fica claro que a área superficial é determinante para a seleção do fotocatalisador, quando utiliza-se os parâmetros estabelecidos no presente trabalho.

7 CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Nanofios de dióxido de titânio e nanofios de dióxido de titânio dopado com nitrogênio foram preparados por reação hidrotérmica e os resultados das caracterizações mostraram a eficiência da síntese. O tamanho e a forma dos fios variam de acordo com o tempo de síntese. O tamanho máximo dos fios pode ser obtido em reações de 72 horas.

Nanofios dopados com nitrogênio podem ser obtidos da mesma forma, porém com a inserção de um precursor de nitrogênio, no caso trietilamina.

A síntese de nanofios de TiO_2 por rota hidrotérmica com posterior calcinação permite controlar de forma bastante razoável a cristalinidade das estruturas 1D como observado nos resultados de DRX. O tamanho médio dos cristalitos está diretamente associado à temperatura de calcinação e ao tempo de síntese hidrotérmica.

De acordo com os resultados obtidos por análises de MEV e TEM, é possível obter nanofios de TiO_2 por rota hidrotérmica. A dependência do tamanho dos fios com o tempo de reação também foi observado, obtendo o NW72 a maior relação comprimento x diâmetro (20 nm x 500 nm).

As análises de EDS não revelam a presença de íons de sódio, o que indica uma lavagem ácida eficaz dos catalisadores sintetizados.

Os resultados de FT-IR mostraram que há inserção de nitrogênio na superfície do semicondutor de acordo com as bandas características de cada ligação.

Os resultados cinéticos para luz UV mostraram que a dopagem de nanofios de dióxido de titânio promove uma diminuição significativa no bandgap, de 2,62 eV (NW72) para 2,53 eV (NW72-TEA), possibilitando uma constante cinética $k' = 1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, contra $k' = 0,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do catalisador NW72. O fotocatalisador NW72-SC foi o que apresentou os melhores valores de degradação de fenol, com $k' = 1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Para os nanofios NW48, os resultados de degradação de fenol foram praticamente idênticos aos NW72.

Quando a irradiação se dá por fonte luminosa no espectro do visível, o catalisador NW72-SC apresenta valores de $k' = 1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, contra $k' = 0,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do NW72 e do NW72-TEA respectivamente. Para os nanofios NW48, os resultados foram similares ao NW72 e NW72-TEA.

Desta forma, conclui-se que o fator predominante para a seleção do fotocatalisador neste caso, caminha no sentido da avaliação criteriosa da área superficial. Logo, de acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o catalisador que se mostrou mais favorável à degradação fotocatalítica de fenol em fase aquosa foi o NW72-SC, tanto para fonte luminosa UV quanto para visível.

Cabe ressaltar de forma destacada que esta escolha está associada aos parâmetros únicos utilizados no presente trabalho. Conforme descrito anteriormente, estas condições estão associadas principalmente ao tipo de reator, concentração do catalisador, concentração inicial do composto, forma e precursor do agente dopante, temperatura de calcinação, tempo de reação hidrotérmica e muitos outros fatores que influenciam diretamente os resultados de mineralização de fenol.

Como sugestão para trabalhos futuros, destaco os seguintes tópicos a serem abordados:

- Estudo detalhado da morfologia dos nanofios;
- Estudar detalhadamente o efeito da temperatura de calcinação;
- Estudar a influência do pH da lavagem dos nanofios com a sua área superficial;
- Estudar novas rotas de dopagem;
- Avaliar por meio da técnica de XPS se houve ligação de N-TiO₂ ou apenas adsorção do N no TiO₂;
- Avaliar área superficial por meio de técnica BET;
- Avaliar detalhadamente o efeito da variação do pH;
- Verificar a melhor temperatura de calcinação para o modelo proposto.
- Estudo cinético de nanotubos e nanotubos dopados e/ou co-dopados com nitrogênio;

REFERÊNCIAS

Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 2010.

Ahmed, S. et al., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*, 2010.

Alapi, T.; Dombi, A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp. *Chemosphere*. v. 67, 2007, p. 693-701.

An, T.; Liu, J.; Li, G.; Zhang, S.; Zhao, H.; Zeng, X.; Sheng, G.; Fu, J. Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO₂, *Applied Catalysis A: General* 350, 2008, p. 237–243.

Aramendia, M.A.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Moreno, J.M.; Urbano, F.J. Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today*, v. 101, n.3–4, 2005, p. 187–193.

Ayres, E.; Oréface, R.L. Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 4, 2007, p. 339-345.

Bahnemann, W.; Muneer, M.; Haque, M.M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catalysis Today*, v. 124, 2007 p. 133–148.

Barbosa, T.C.P.; Gabilan, N.H.; LUZ, A.P.; Bedin, M.L. Potencial biotecnológico de bactérias isoladas de efluentes industriais. Relatório anual de projeto financiado pela Fundação Banco do Brasil. Laboratório de Microbiologia Aquática, CCB-UFSC, 1994.

Beltrán, F. J.; Ovejero, G.; Acedo, B. Oxidatio of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Water Res.*, v. 27, n. 6, 1993, p. 1013-1021.

Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleu. *Water Research*. v. 37, 2003, p.1223–1230.

Callister, W.D. Jr.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*.

Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide, *Solid State Chem*, v. 32, 2004, p. 33–177.

Chainarong, S.; Sikong, L.; Pavasupree, S.; Niyomwas, S. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO₂ Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light. *Energy Procedia*, v. 9, 2011, p. 418 – 427.

Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, 2010, p. 2997-3027.

Cong, Y.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, p.. 6976-6982.

Costa, A.C.F.M.; Vilar, M.A.; Lira, H.L.; Kiminani, R.H.G.A.; Gama, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, v. 52, 2006, p. 255-259.

De Richter, R.; Caillol, S. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, 2011, p. 1–19.

Faisal, M.; Tariq, M.A.; Muneer, M. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania, *Dyes and Pigments*, v. 72, 2007, p. 233–239.

Fox, M.A.; Dulay, M.T.. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev.* v. 93, 1993, p. 341-357.

Fujishima A; Rao, T.N.; Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 2000, p. 1–21.

Fujishima, A.; Honda K. *Nature*, 1972, p. 238-37.

Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, v. 9, 2008, p. 1-12.

Gerven, T.V.; Mul, G.; Moulijn, J. Stankiewicz, A. A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Proc.*, v. 46, 2007, p. 781–789.

Gianluca, L.P.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Collin, J.G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor decomposition: a review paper, *J. Hazard. Mater.* v. 157, n. 2-3, 2008, p. 209-219.

Gomez, M.; Murcia, M. D.; Christofi, N.; Gomez, E.; Gomez, J. L. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. v. 158, 2010, p.120–128.

Gorska, P.; Zaleska, A.; Kowalska, E.; Klimeczuk, T.; Sobczak, J.W.; Skwarek, E.; Janusz, W. ;Hupka, J. TiO₂ photoactivity in vis and UV light: The influence of calcinations temperature and surface properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84 2009, p. 440–447.

Guo, Z.; Ma, R.; Li, G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater, *Chemical Engineering Journal*, v. 119, 2006, p. 55–59.

Haque, M.; Muneer, M. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*, v. 75, 2007, p. 443–448.

Harada, K.; Hisanaga, T.; Tanaka, K. Photocatalytic degradation of organophosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions. *Water Reserch*, v. 24, 1990, p. 1415-1417.

Herrman, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, 2010, p. 85–93.

Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; CHOI, W.; Bahnemann, D.W. Environmental applications of semi-conductor photocatalysis. *Chem. Rev.* v. 95, n. 1, 1995, p.69-96.

Huang, Y.; Xuxu, Z.; Zhongyi, Y.; Feng, T.; Beibei, F.; Keshan, H. Preparation of Nitrogen-doped TiO₂ Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light. *Chin. J. Chem. Eng.*, v. 15, n. 6, 2007, p. 802-807.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), “Radiação ultravioleta – Camada de ozônio e saúde humana”, Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

Jitputti, J.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communications*, v. 9, 2008, p. 1265–1271.

Kometani N.; Sugimoto K.; Fujita A.; Yonezawa Y. Synthesis of N-doped titanium oxide by hydrothermal treatment. *Novel Routes of advanced materials processing and applications. J Mater Sci.* , v. 43, 2008, p. 2492–2498.

Lakshmi S.; Renganathan, R.; Fujita S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* v 88, 1995, p 163-167.

Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and energetics stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B*, v. 63, 2001, p. 155409.

Lyang, Y. et al. Surface structure of anatase TiO₂ (001): Reconstruction, atomic steps and domains. *Physical Review B*, v. 63, 2001, p. 235-402.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal.Today*, v.147, 2009, p.1–59.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *Journal of Hazardous Materials*. 156, p. 170-177.

Meacock, G.K.D.A.; Taylor, M. Knowles, A. Himonides, The improved whitening of minced cod flesh using dispersed titanium dioxide, *J. Sci. Food Agric*, v. 73, n. 2, 1997, p. 221-225.

Murphy, P.A., Boegall, W.J., Price, M.K., Moody, C.D., 1989. A Fentonlike reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environmental Science and Technology*. 23, 166-173.

Neppolian, B.; Ciceri, L.; Bianchi, C. L.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. Sonophotocatalytic degradation of 4-chlorophenol using Bi₂O₃/TiZrO₄ as a visible light responsive photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, 2011. p. 135–139.

Neto, G. C.; Kuhnem, N. C.; Moreira, R. F. P. M. Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria de papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de mestrado. 2002.

Padmanabhan, P.V.A.; Sreekumar, K.P.; Thiyagarajan, T.K.; Satpute, R.U.; Bhanumurthy, K.; Sengupta, P.; Dey, G.K., Warriar, K.G.K. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. *Vacuum*, v. 80, 2006, p. 11-12.

Parilti, N. B.; Akten, D. Optimization of TiO₂/Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. *Desalination*, v. 265, 2011, p.37–42.

Paschoalino, M.P. Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2006.

Pecchi, G.; Reyes, P.; Sanhueza, P.; Villasenor, J. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts, *Chemosphere* 43 (2001) 141–146.

Peng, F.; Cai, L.; Huang, L.; Yu, H.; Wang, H. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, 2008, p.1657–1664.

Pichat, P. Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2003, p. 77–119.

Qamar, M.; Saquib, M.; Muneer, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Dyes and Pigments*, v. 6, 2005, p. 1–9.

Qamar, M.; Saquib, M.; Muneer, M. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions, *Desalination*, v. 186, 2005, p. 255–271.

RHODIA LTDA. Divisão Fenol. 2001. Disponível em <<http://www.rhodia.com.br>>. Acesso em: janeiro 2001.

Shao, G-S.; Zhang, X-J.; Yuan, Z.Y. Preparation and photocatalytic activity of hierarchically mesoporous-macroporous TiO₂-xNx. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, 2008, p. 208–218.

Sakthivel, S.; Hidalgo, M.C.; Bahnemann, D.W.; Geissen, S.U.; Murugesan, V.; Vogelpohl, A. A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, 2006, p. 31–40.

San, N.; Hatipoglu, A.; Koçturk, G.; Çınar, Z. Photocatalytic degradation of 4-nitrofenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of intermediates. *J Photochem. Photobiol. A: Chem*, v.146, 2002, p.189-197.

Saquib, M.; Tariq, M.A.; Haque, M.M.; Muneer, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process, *Journal of Environmental Management*, v. 88, 2008, p. 300–306.

Saquib, M.; Muneer, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, v. 53, 2002, p.237–249.

Sauer, T.; Neto, C.; Jose, H.J.; Moreira, R.F.P.M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dye on TiO₂ slurry reactor. *Artigo Aceito. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002.

Silva, A.O. Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering. Tese de Doutorado, 2000.

Silveyra, R.; Torre, L.D.; Saenz, W.A.; Flores, V.C.; Martı́nez, A.A.; Elguezabal, A. Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation, *Catalysis Today*, v. 107–108, 2005, p. 602–605.

Smith, W .F. *Foundations of Materials Science and Engineering*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, NY, 2010.

Souza, F. M. Dissertação de Mestrado. Análise Estrutural e Síntese de Nanotubos de Dióxido de Titânio. Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2011.

Tariq, M.A.; Faisal, M.; Muneer, M. Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected azo dye derivatives, amaranth and Bismarck brown in aqueous suspension, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 2005, p. 172–179.

Topalov, A.; Molnár-Gábor, D.; Abramovi'c, B. Photomineralization of the herbicide Mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂. *Water Research*, v. 34, 2000, p. 1473-1478.

UNIVERSITY OF COLORADO. Disponível em: <edu/~smyth/min/tio2.html> Acesso em: 12 nov. 2011.

Van, V.L.H.; *Elements of Materials Science and Engineering*, 6th edition, Addison-Wesley Publishing Co.; Reading, MA, 1989.

Venkatachalam, N.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 273, 2007, p. 177–185.

Wang, C.C.; Zhang, Z.; Ying, J.Y. Photocatalytic Decomposition of Halogenated Organics Over Nanocrystalline Titania. *Nanostruct. Mater.*, v. 9, n. 1-8, 1997, p. 583-586.

Wawrzyniak, B.; Morawski, A.W.; Tryba, B. Preparation of TiO₂-nitrogen-doped photocatalyst active under visible light, *International Journal of Photoenergy* 2006.

Yu, H.; Zheng, X.; Yin, Z.; Tao, F.; Fang, B.; Hou, Keshan. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 15, 2007, p. 802-807.

Yuan, Z.Y.; Su, B.L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 241, 2004, p. 173–183.

Zhang, X.; Du, A. J.; Lee, P.; Sun, D. D.; Leckie, J. O. TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. *Journal of Membrane Science*, v. 313, 2008, p. 44–51.

Zhang, X.; Xu, S.; Han, G. Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ nanofiber membrane. *Materials Letters*, v. 63, 2009, p. 1761-1763.

Zhou, W.; He, Y. nanowires heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic properties by hydrothermal synthesis method. *Chemical Engineering Journal*. V. 179, 2012, p. 412-416.