

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDOS SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES CATALISADA POR SEMICONDUTORES:  
AVALIAÇÃO DO PAPEL DO DOPANTE NITROGÊNIO NA  
ATIVIDADE DE TiO<sub>2</sub>.”**

**Gabriela Byzynski Soares\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

**Orientador: Dr. Cauê Ribeiro**

**\* bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP  
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S676ef

Soares, Gabriela Byzynski.

Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores : avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO<sub>2</sub> / Gabriela Byzynski Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
114 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

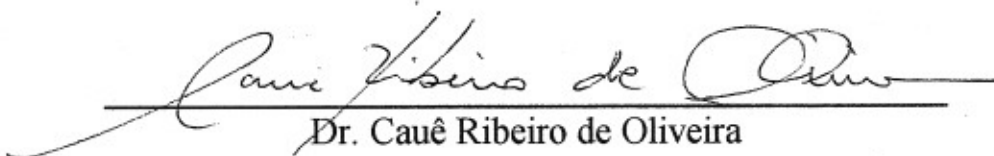
1. Fotocatálise. 2. Semicondutores. 3. Óxido de titânio dopado com nitrogênio (NTiO<sub>2</sub>). I. Título.

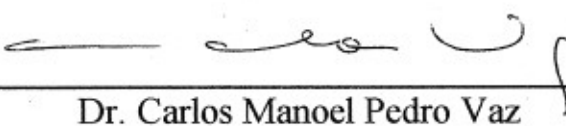
CDD: 541.395 (20<sup>a</sup>)

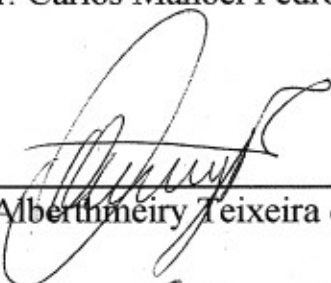
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**


---

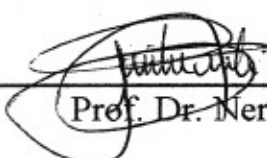
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Gabriela Byzynski Soares**, realizada em 12 de abril de 2013:*

  
Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

  
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

  
Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

  
Prof. Dr. Nerilso Bocchi

*“Para ganhar conhecimento, adicione coisas todos os dias. Para ganhar sabedoria,  
elimine coisas todos os dias.”*  
Lao-Tsé

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por me dar forças para enfrentar os problemas e os momentos difíceis.

Ao Dr. Cauê Ribeiro, pela orientação neste trabalho, pela compreensão, confiança em mim depositada, além do apoio e contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Carlos M.P. Vaz pela ajuda e colaboração neste trabalho.

Aos funcionários da Embrapa Instrumentação (Adriana, Alice, Joana Luiz Matheô, Silviane, Viviane), pela amizade, ajuda e excelente convívio nesses anos.

Aos colegas e amigos de laboratório (Amanda, Fábio, Fernanda, Fernando, Francys, Henrique, Isabela, Margaret, Maria Célia, Valdir) pela amizade e auxílio nesses anos.

À minha família (Márcia, Celso, Felipe, Celsinho, Vô Doca, Magali, Luiz) minha grande base, pelo apoio, dedicação e confiança a mim concedida.

Ao meu namorado (Diego), pela paciência, confiança, apoio e dedicação.

Aos meus amigos (Ane, Alice, Fernanda, Nilza, Patrícia, Pamela, Vanessa), pelos momentos de descontração e amizades.

A Embrapa Instrumentação pela infra-estrutura concedida e a Fapesp pela bolsa concedida.

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1 - Tamanho do cristalito, área superficial e ponto isoelétrico das nanopartículas sintetizadas.....	44
TABELA 4.2 - Energias de <i>band gap</i> das nanopartículas sintetizadas.....	49
TABELA 4.3 - Composição determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raio X das nanopartículas.....	51
TABELA 4.4 – Valores dos coeficientes de correlação de Pearson (P) para valores de $k'$ com área superficial (AS), IEP e energia de <i>band gap</i> .....	58
TABELA 4.5 - Área Superficial, Tamanho do cristalito e energia de <i>band gap</i> das nanopartículas sintetizadas.....	62
TABELA 4.6 - Quantidade de N total, porcentagem de N intersticial e substitucional e relação entre N substitucional e intersticial.....	68
TABELA 4.7 – Coeficiente da correlação de Pearson (P) entre as constantes de degradação da rodamina B e atrazina com porcentagens de N intersticial, substitucional e relação entre N substitucional e intersticial para as amostras SAM 07, 08, 09 e 10.....	71
TABELA 4.8 - Constantes de degradação para a Rhod-B em diferentes condições com fotoeletrodo com (60%)TiO <sub>2</sub> .....	83
TABELA 4.09 - Constantes de degradação para a Rhod-B em diferentes condições com fotoeletrodo com (60%)N:TiO <sub>2</sub> .....	83
TABELA 4.11 - Potenciais no estado estacionário na determinação de $V_{oc}$ em diferentes eletrodos.....	89

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Esquema representativo do processo de geração de cargas fotogeradas em um semiconductor. BC = banda de condução, BV = banda de valência, CO = composto orgânico, P = produtos, $E_{bg}$ = energia de band-gap do semiconductor (LUAN et al., 2010).....	4
FIGURA 1.2 - Esquema do mecanismo de sensitização de corantes. BC = banda de condução, BV = banda de valência, CO = composto orgânico, P = produtos, $E_{bg}$ = energia de <i>band gap</i> do semiconductor, Coran = corante (LUAN et al., 2010).....	6
FIGURA 1.3 - Representação esquemática das faces do rutilo (a) (110); (b) (100); (c) (001) (FUJISHIMA et al., 2008).....	7
FIGURA 1.4 - Representação esquemática da face anatase (a) (101); (b) (100); (c) (001) (FUJISHIMA et al., 2008).....	8
FIGURA 1.5 - Bandas de energia para um semiconductor do tipo- <i>n</i> (a) e tipo- <i>p</i> (b) em equilíbrio com o eletrólito (BOOT et al., 1998).....	17
FIGURA 3.1 - Foto-reator utilizado nos experimentos de atividade fotocatalítica.....	26
FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica modificada utilizada nas análises voltamétricas e experimentos de fotoeletrocatalise (A) eletrodo de referência, (B) eletrodo auxiliar, (C) fonte luminosa, (D) eletrodo de trabalho.....	27
FIGURA 3.3 - Estrutura química do cátion formador da Rodamina B.....	28
FIGURA 3.4 - Fórmula estrutural dos herbicidas a) ametrina, b) atrazina, c) diuron.....	29
FIGURA 3.5 - Esquema simplificado do procedimento de síntese de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopadas e não dopadas.....	31
FIGURA 3.6 - Eletrodos de pasta de carbono utilizado nos experimentos de caracterização eletroquímica.....	33
FIGURA 3.7 - Espectro de emissão das lâmpadas UV-C e visível utilizadas ( <a href="http://www.welcome.philips.com">http://www.welcome.philips.com</a> ).....	34
FIGURA 4.1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de (A) (SAM 01) TiO <sub>2</sub> e (B) (SAM 06) (2%) N:TiO <sub>2</sub> . Imagens de HRTEM das nanopartículas de (C) (SAM 01) TiO <sub>2</sub> e (D) (SAM 06) (2%) N:TiO <sub>2</sub> , apresentando o plano (101) característicos da fase anatase.....	42

FIGURA 4.2 – Difração de raio X das amostras sintetizadas. (a) TiO <sub>2</sub> (SAM 01), (b) 0,1% (SAM 02), (c) 0,5% (SAM 03), (d) 1,0 % (SAM 04), (e) 1,5% (SAM 05), (f) 2,0% N:TiO <sub>2</sub> (SAM 06).....	43
FIGURA 4.3 - Potencia Zeta das amostras sintetizadas. SAM 1 = TiO <sub>2</sub> , SAM 2 = 0,1%, SAM 3 = 0,5%, SAM 4 = 1,0%, SAM 5 = 1,5%, SAM 6 = 2,0% N:TiO <sub>2</sub> .....	45
FIGURA 4.4 - (A) Espectro Raman entre 0 e 1000 cm <sup>-1</sup> das nanopartículas sintetizadas (a) SAM 01, (b) SAM 02, (c) SAM 03, (d) SAM 04, (e) SAM 05, (f) SAM 06. (B) Espectro Raman entre 300 a 800 cm <sup>-1</sup> das nanopartículas sintetizadas (C) Espectro Raman entre 300 a 800 cm <sup>-1</sup> da amostra SAM 04 como exemplo da deconvolução para determinação do pico correlacionado a TiO <sub>x</sub> N <sub>1-x</sub> .....	46
FIGURA 4.5 – (A) Espectro de reflectância difusa UV-visível das amostras sintetizadas (B) Espectro de reflectância difusa UV-vis (função modificada de Kubelka-Munk (F(R)E) <sup>1/2</sup> vs energia luminosa absorvida de (a) SAM 01, (b) SAM 02, (c) SAM 03, (d) SAM 04, (e) SAM 05, (f) SAM 06.....	48
FIGURA 4.6 – Esquema simplificado da geração de carga através de irradiação de luz visível em catalisadores dopados com nitrogênio.....	49
FIGURA 4.7 – (A) Espectros fotoeletrônico de raio X total (B) Espectro fotoeletrônico de raio X N 1s das amostras SAM 01 e SAM 06, (C) Apresentação do processo de deconvolução do pico em 399,98 eV para a amostra SAM 06.....	52
FIGURA 4.8 - Perfil de fotodegradação da solução de Rhod-B, usando nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sob irradiação UVC (A) e visível (C). Perfil do tratamento da relação $\ln [\text{Rhod-B}]/[\text{Rhod-b}]_0$ pelo tempo sob irradiação UVC (B) e visível (D). SAM 01 = TiO <sub>2</sub> , SAM 02 = 0,1%, SAM 03 = 0,5%, SAM 04 = 1,0%, SAM 05 = 1,5%, SAM 06 = 2,0% N:TiO <sub>2</sub> .....	54
FIGURA 4.9 - Perfil de fotodegradação da solução de ametrina, usando nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sob irradiação UVC (A) e visível (C). Perfil do tratamento da relação $\ln [\text{Atraz}]/[\text{Atraz}]_0$ pelo tempo sob irradiação UVC (B) e visível (D). SAM 01 = TiO <sub>2</sub> , SAM 02 = 0,1%, SAM 03 = 0,5%, SAM 04 = 1,0%, SAM 05 = 1,5%, SAM 06 = 2,0% N:TiO <sub>2</sub> .....	55
FIGURA 4.10 - Gráficos de coluna dos valores de k' sob irradiação UVC e visível para (A) solução de Rhod-B e (B) solução de ametrina (valores 10 <sup>-2</sup> menores sob irradiação visível). SAM 01 = TiO <sub>2</sub> , SAM 02 = 0,1%, SAM 03 = 0,5%, SAM 04 = 1,0%, SAM 05 = 1,5%, SAM 06 = 2,0% N:TiO <sub>2</sub> .....	56



FIGURA 4.11 – Diagrama dos mecanismos de degradação da (A) rodamina B, apresentando o mecanismo de sensibilização de corante e (B) da ametrina, sem o mecanismo de sensibilização de corante.....	59
FIGURA 4.12 – Difração de raio X das amostras sintetizadas (a) SAM 10, (b) SAM 09, (c) SAM 08, (d) SAM 07.....	61
FIGURA 4.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras das amostras sintetizadas (A) SAM 09, (B) SAM 10, (C) SAM 08, (D) SAM 07.....	63
FIGURA 4.14 - Espectros de reflectância difusa UV-vis das nanopartículas (a)SAM 07, (b) SAM 08, (c) SAM 09, (d) SAM 10. Insert: espectro de reflectância difusa UV-vis da amostra SAM 08 apresentando como determinar a energia de <i>band gap</i> .....	64
FIGURA 4.15 - Espectro Raman entre 250 a 800 $\text{cm}^{-1}$ . Insert: Espectro Raman entre 0 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ das amostras (a) SAM 07, (b) SAM 08, (c) SAM 09, (d) SAM 10.....	65
FIGURA 4.16 - Espectro fotoeletrônico de raio X de (A) Ti 2p de (a) $\text{TiO}_2$ , (b) SAM 07, (c) SAM 08, (d) SAM 09, (e) SAM 10 e (B) espectro fotoeletrônico de raio X N 1s de $\text{TiO}_2$ , SAM 07, SAM 08, SAM 09, SAM 10.....	66
FIGURA 4.17 - Perfil da fotodegradação da Rhod-B utilizando nanopartículas de $\text{TiO}_2$ sob irradiação UVC (A) e visível (B).....	69
FIGURA 4.18 - Perfil da fotodegradação da Atrazina utilizando nanopartículas de $\text{TiO}_2$ sob irradiação UVC (A) e visível (B).....	69
FIGURA 4.19 – Gráfico de barras das constantes de degradação para Rhod-B e atrazina sob irradiação UVC e visível.....	70
FIGURA 4.20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A) eletrodo de pasta de carbono, (B) 15%, (C) 30%, (D) 45%, (E) 60% $\text{TiO}_2$ /pasta de carbono eletrodo, (F) 60% N(2%): $\text{TiO}_2$ .....	74
FIGURA 4.21 - Mapas de EDX de Ti e C para (A) 15%, (B) 30%, (C) 45%, (D) 60% de $\text{TiO}_2$ /pasta de carbono eletrodo, (E) 60% N: $\text{TiO}_2$ /pasta de carbono eletrodo.....	75
FIGURA 4.22 – Voltametrias cíclicas de (C) eletrodo de pasta de carbono, (A) eletrodo de pasta de carbono contendo 15% de $\text{TiO}_2$ , (D) eletrodo de pasta de carbono contendo 15% N: $\text{TiO}_2$ , (B) eletrodo de pasta de carbono contendo 60% de $\text{TiO}_2$ , sem iluminação e com UVC, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,05 mol $\text{L}^{-1}$ ), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	77
FIGURA 4.23 - Perfil de degradação da Rhod-B em diferentes métodos. <i>As linhas tracejadas somente apresentam uma possível tendência e somente é um guia visual</i> .....	80

FIGURA 4.24 - Efeito da variação do potencial aplicado (E) sob os níveis de energia do interior de um semiconductor do tipo n a) $E > E_{fb}$ , b) $E = E_{fb}$ , c) $E < E_{fb}$ . (BOOT, 1998).....	81
FIGURA 4.25 - Dependência da degradação da Rhod-B com o comprimento de onda de iluminação da superfície do fotoeletrodo de pasta de carbono com $TiO_2$ e $N(2\%):TiO_2$ .....	84
FIGURA 4.26 - Efeito do potencial bias sob a fotoeletrodegradação da solução de Rhod-B com fotoeletrodo de 60% de $TiO_2$ e $N(2\%):TiO_2$ .....	85
FIGURA 4.27 – Diagrama do mecanismo sugerido para aumentar a eficiência do processo com dopagens de $TiO_2$ (IM et al, 2012).....	87
FIGURA 4.28 - Determinação do $V_{oc}$ para diferentes eletrodos (pasta de carbono, $TiO_2$ (15%), $N:TiO_2(15\%)$ ), antes e após a iluminação com UVC por 1 minuto.....	89
FIGURA 4.29 – Esquema das bandas de energia e potenciais de <i>flat-band</i> dos fotoeletrodos com semicondutores $TiO_2$ e $N:TiO_2$ .....	91
FIGURA 4.30 – Voltametrias cíclicas com fotoeletrodos de $TiO_2$ e $N:TiO_2$ (15%) em , a $20\text{ mV s}^{-1}$ , em $K_3Fe(CN)_6$ , $0.05\text{ mol L}^{-1}$ .....	92
FIGURA 4.31 - Relação entre $n_{ph}$ vs tempo para os fotoeletrodos com $TiO_2$ e $N:TiO_2$ (15%).....	94
FIGURA 4.32 - Relação entre $dn_{ph}/dt$ e k vs $n_{ph}$ para os fotoeletrodos de $TiO_2$ e $N:TiO_2$ .....	95
FIGURA 4.33 – Perfil de degradação com aplicação de diferentes valores de potencial e iluminação UVC do herbicida diuron, com fotoeletrodos de pasta de carbono com e sem nanopartículas de (60%) $TiO_2$ .....	97
FIGURA 4.34 - Fotocatálise com nanopartículas de $TiO_2$ em solução e fotólise do diuron em diferentes pH da solução.....	98
FIGURA 4.35 - Fotocatálise com nanopartículas de $TiO_2$ e $N:TiO_2$ em solução com iluminação UVC e visível de solução de ametrina.....	99
FIGURA 4.36 - Espectros de absorção UV-vis de alíquotas de solução de ametrina em experimento de fotoeletrocatalise.....	100

## Resumo

**“Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: Avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO<sub>2</sub>.”** Apesar da fotodegradação de poluentes orgânicos em água catalisada por semicondutores ser um tema bastante estudado, há ainda grande esforço no desenvolvimento de novos materiais com fotoatividade na região espectral visível, buscando potencializar o uso da energia solar. Destes materiais, o TiO<sub>2</sub> dopado com N (N:TiO<sub>2</sub>) tem ganho grande atenção, sendo conhecida sua absorção em comprimentos de onda de até 450 nm. No entanto, a sua atividade fotocatalítica ainda é foco de discussão, não sendo claramente compreendidos quais mecanismos de fato potencializam sua atividade e, em que extensão, o efeito do dopante possa ser deletério à sua atividade. Portanto, esse trabalho tem como objetivo central discutir a atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> e N:TiO<sub>2</sub> a partir de avaliações consolidadas na literatura e comparativamente a experimentos eletroquímicos, nas quais seja possível inferir como as propriedades eletrônicas são modificadas no processo de dopagem. Para tanto, foi desenvolvido um método simples de produzir nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com N pelo método dos precursores poliméricos utilizando uréia. A fase predominante obtida foi anatase e as caracterizações indicaram a efetividade do procedimento de dopagem. Observou-se que a variação de temperatura de calcinação levou a diferentes quantidades de N substitucional ou intersticial, sendo esta relação vista como fundamental para a atividade das nanopartículas dopadas sob luz visível. Ainda, observou-se que a atividade no espectro visível está associada ao mecanismo de sensibilização de moléculas orgânicas, mais do que à geração de radicais oxidantes. Assim, estudos eletroquímicos utilizando eletrodos sólidos produzidos com as mesmas nanopartículas (ao invés de filmes finos) foram feitos, nos quais obteve-se menor eficiência do eletrodo com N:TiO<sub>2</sub>. Observou-se que, além da dopagem reduzir o *band gap* do semicondutor, reduziu-se também o nível de Fermi do mesmo para valores de potenciais mais negativos, diminuindo assim a barreira energética de transferência de elétrons entre o nível de Fermi e a banda de condução. Estes resultados demonstram a importância da dopagem nos mecanismos de transferência direta de elétron dos substratos orgânicos em detrimento da geração de radicais hidroxilas, mecanismo mais comum em processos oxidativos avançados.

## Abstract

**Pollutant photodegradation studies catalyzed by semiconductors: role of nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> activity.** The photodegradation of organic pollutants in water, catalyzed by semiconductors, is an important and well-known area but it is still necessary develop new materials showing visible photoactivity, in order to take advantage of solar energy. One important material that have gained attention in this field is TiO<sub>2</sub> doped with nitrogen (N:TiO<sub>2</sub>), which absorbs in wavelengths until 450 cm<sup>-1</sup>. However, its photocatalytic activity is in discussion, and the mechanisms increasing its activity are not clear understood yet, such as when the dopant could be deleterious to the activity. Therefore, this work has as principal goal the discussion about TiO<sub>2</sub> and N:TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity from consolidated literature evaluations and comparatively with electrochemical experiments, which can infer how electronic proprieties are modified in the doping process. For that, a simple method for TiO<sub>2</sub> doping with nitrogen was developed, by modifying a polymeric precursor with urea. The predominant crystalline phase was anatase and the characterization indicated that the doping method was effective. The calcination temperature variation resulted in different N substitutional and interstitial quantities and the relation about both presented fundamental importance for the doped nanoparticles photocatalytic activity in visible light. Also, it was observed that visible activity is better associated with dye sensitizing mechanism than with oxidants radicals generation. Thus, electrochemical studies with solid electrodes produced by the same nanoparticles synthesized before (and not as thin films) were done, which showed lower less efficiencies for N:TiO<sub>2</sub> electrode. It was also observed that the doping process reduces the semiconductor band gap energy and the Fermi level to more negatives potential values, decreasing the energetic barrier for electronic transfer between Fermi level and conduction band. These results confirmed the doping importance on the direct transfer electronic mechanism for the organic substrates over the hydroxyls radical generation mechanism, which is more common on the advanced oxidative process.

## Sumário

<b>1- Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1- Considerações Gerais.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 - Processos Oxidativos Avançados.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 - Semicondutor TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 - Métodos de Síntese de nanopartículas de semicondutor TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5 - Aplicação e utilização de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>10</b>
<b>1.6 - Dopagem de TiO<sub>2</sub> com nitrogênio (N:TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>11</b>
<b>1.7 - Eletroquímica de semicondutores.....</b>	<b>16</b>
<b>1.8 - Utilização de nanopartículas em fotoeletrodos.....</b>	<b>20</b>
<b>2 - Objetivos.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 – Objetivo Geral.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 – Objetivos Específicos.....</b>	<b>24</b>
<b>3 - Materiais e Métodos.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 - Foto-reator.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 - Célula eletroquímica.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3 - Reagentes e soluções.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.1 - Reagentes.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2 - Soluções.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2.1 - Suspensão de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2.2 - Solução de Rodamina-B.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2.3 - Solução estoque dos herbicidas.....</b>	<b>28</b>
<b>3.4 - Procedimentos experimentais.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.1 - Síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.2 - Eletrodos.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2.1 - Eletrodo de trabalho.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2.2 - Eletrodo de referência.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4.2.3 - Eletrodo auxiliar.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5 - Metodologias.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1 - Métodos espectroscópicos.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1.1 – Espectroscopia Raman.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1.2 – Espectroscopia de Reflectância Difusa.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1.3 – Espectroscopia fotoeletrônica de raio X.....</b>	<b>36</b>

3.5.1.4 – Espectroscopia de absorvância UV-vis.....	36
3.5.2 - Difractometria de Raio-X.....	36
3.5.3 - Determinação da área superficial das nanopartículas.....	36
3.5.4 - Potencial Zeta.....	37
3.5.5 - Microscopias.....	37
3.5.6 - Voltametria Ciclica.....	37
3.5.7 - Ensaio de fotocatalise das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> em suspensão.....	38
3.5.8 - Ensaio de fotoeletrocatalise com os eletrodos de TiO <sub>2</sub> .....	39
3.5.9 – Coeficiente de Correlação de Pearson.....	40
4 - Resultados e Discussões.....	41
4.1 - Síntese e caracterização das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> e N:TiO <sub>2</sub> .....	41
4.2 - Influência da temperatura e tempo de calcinação na dopagem intersticial/substitucional do N na rede cristalina do TiO <sub>2</sub> .....	60
4.3 - Caracterização dos eletrodos com nanopartículas de TiO <sub>2</sub> e N:TiO <sub>2</sub> .....	73
4.4 - Fotocatalise da Rhod-B com aplicação simultânea de potencial bias.....	79
4.5 - Aplicação de modelos teóricos para o comportamento dos fotoeletrodos.....	88
4.6 - Estudo da degradação de diferentes substratos a partir de eletrodos de TiO <sub>2</sub> .....	96
4.6.1 - Herbicida diuron.....	96
4.6.2 - Herbicida ametrina.....	98
5 - Conclusão.....	102
6 - Sugestões para trabalhos futuros.....	104
Referências Bibliográficas.....	105

## 1 - Introdução

### 1.1 - Considerações Gerais

O grande crescimento na produção agrícola mundial durante as últimas três décadas só foi possível devido ao uso de pesticidas e fertilizantes agrícolas em larga escala. O Brasil, como um dos maiores produtores agrícolas mundiais, é também um dos maiores consumidores de pesticidas. Tanto este consumo quanto a variedade de pesticidas disponíveis no mercado vêm crescendo ao longo das últimas décadas e continuam apresentando tendência de crescimento para os próximos anos, juntamente com o crescimento da área plantada (LAGALY, 2001; LAABS et al., 2000).

No setor agrícola, certos pesticidas têm-se tornado um problema ambiental específico pela dimensão das culturas nas quais são utilizados. A ametrina (N2-ethyl-N4-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina), um pesticida frequentemente usado no cultivo de cana de açúcar, é um herbicida organoclorado, pertencente ao grupo químico das s-triazinas. Segundo CABRAL et al. (2003), é um composto razoavelmente estável e apresenta uma meia-vida de 20 a 100 dias, é muito móvel no ambiente e ainda altamente persistente em água e solo. Seus resíduos e metabólitos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação. A ametrina é muito tóxica e pode trazer sérios prejuízos à saúde e ao ambiente. Outro herbicida da mesma família química que a ametrina (s-triazinas) e muito utilizado em plantações de milho e cana-de-açúcar é a atrazina (1-cloro-3-ethylamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina). Suas principais características são alto potencial de lixiviação, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor e moderada solubilidade em água (30 mg L<sup>-1</sup>) (ANVISA, 2012).

O diuron (N-(3,4-diclorophenil)-N,N-dimetil-ureia) é mais um herbicida utilizado na cultura de cana-de-açúcar. Um herbicida pertencente a família das fenilamidas, sub classe das feniluréias. É um composto não iônico apresentando também um coeficiente de partição octanol-água moderadamente baixo (log K<sub>ow</sub> = 2,6) e o tempo de meia-vida no solo de aproximadamente 372 dias (GIACOMAZZI e COCHET, 2004).

Mesmo os pesticidas sendo responsáveis pelo crescimento agrícola mundial, condições inadequadas de armazenamento e transporte desses compostos, uso indiscriminado e a falta de orientação aos usuários foram responsáveis por graves problemas de contaminação ambiental (REGITANO et al., 2000; GRAYMORE et al., 2001; DORES e FREIRE, 2001). Hoje, há um número considerável de reservatórios de água do planeta, superficiais e subterrâneos, que apresentam traços de pesticidas orgânicos. Mas a geração de água contaminada também ocorre durante a fabricação, transporte e manuseio destes compostos, além dos resíduos resultantes dos processos de lavagem de produtos agrícolas (como frutas e legumes) (STENSVAND e CHRISTIANSEN, 2000), implementos, equipamentos de proteção individual (EPI) e das próprias embalagens de pesticidas que devem ser adequadamente lavadas antes da reciclagem. Estas últimas fontes de contaminação produzem, em geral, pequenas quantidades de água com alta concentração de resíduos e podem ser contidas evitando que tais resíduos sejam descartados no ambiente. Entretanto, feita a contenção, os resíduos necessitam de tratamento adequado, o que não é comum.

A tecnologia convencional de tratamento químico de efluentes exige transporte (deslocamentos) e estocagem e utiliza alguns produtos químicos perigosos produzindo resíduos potencialmente tóxicos. Esses métodos, quando aplicados à realidade agrícola, apresentam o inconveniente da difícil administração de estações de tratamento neste ambiente, além das dificuldades inerentes de cada método. Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água, como a cloração, são totalmente ineficientes para pesticidas (HAMBY, 1996; KOLPIN et al., 1998). Filtração e incineração apenas transferem o problema para outro meio. Do outro lado, digestão biológica é um tratamento demorado, necessitando de grandes áreas e que pode gerar, também, resíduos não biodegradáveis. Além disso, há presença de moléculas com elevado peso molecular em alguns efluentes, as quais não são biodegradáveis. Essas questões estão direcionando o tratamento de efluentes líquidos para a produção de novas tecnologias limpas. Nesse contexto, processos oxidativos avançados (POAs) podem oferecer alternativas atrativas para o tratamento de efluentes líquidos contendo compostos orgânicos através de oxidação dos poluentes.



## 1.2 - Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados como: oxidação química (ex. ozônio e peróxido de hidrogênio), eletroquímico (uso da corrente elétrica), fotoquímico (uso de radiação) e ação de radicais hidroxilas e ou radicais superóxido (KUNZ et al., 2002). Esses métodos envolvem a geração e consumo de uma espécie altamente oxidante e não seletiva, destacando-se, principalmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e, em alguns casos, o oxigênio atômico ( $\text{O}(1\text{D})$ ) (BURROWS et al., 2002). Essas espécies oxidam o poluente orgânico dissolvido ou disperso removendo cor, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) do sistema. Dentre as diversas maneiras de se gerar o radical hidroxila, destaca-se os processos fotocatalíticos utilizando a faixa de luz na região do ultravioleta - visível (por exemplo utilizando a luz solar) sobre a superfície de semicondutores (PELIZZETTI et al., 1990; MUZKAT et al., 1995) e, também, o processo Fenton (HARBER e WEISS, 1934; GOLDSTEIN et al., 1993; FALLMANN et al., 1999; GROMBONI et al., 2007a).

Semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , entre outros) podem ser usados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Todos os materiais que possuem essa característica podem ser utilizados no processo. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia  $h\nu$ , igual ou maior à energia *gap* ( $E_{\text{bg}}$ ) do semicondutor (FIGURA 1.1), um elétron ( $e_{bc}^-$ ) é promovido da BV para BC, deixando um buraco ( $h_{bv}^+$ ) na banda de valência (eq. 1). O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (KORMANN et al., 1988). Na ausência de apropriados “sequestradores” dos buracos e dos elétrons fotogerados, a recombinação pode ocorrer dentro de poucos nanosegundos, mas se um “sequestrador” apropriado consegue prender o elétron ou o buraco, a recombinação é prevenida e reações redox subseqüentes podem ocorrer. Os buracos da banda de valência são poderosos oxidantes (+1,0 a 3,5 V vs ENH, dependendo do semicondutor e pH), enquanto os elétrons da banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V vs ENH).

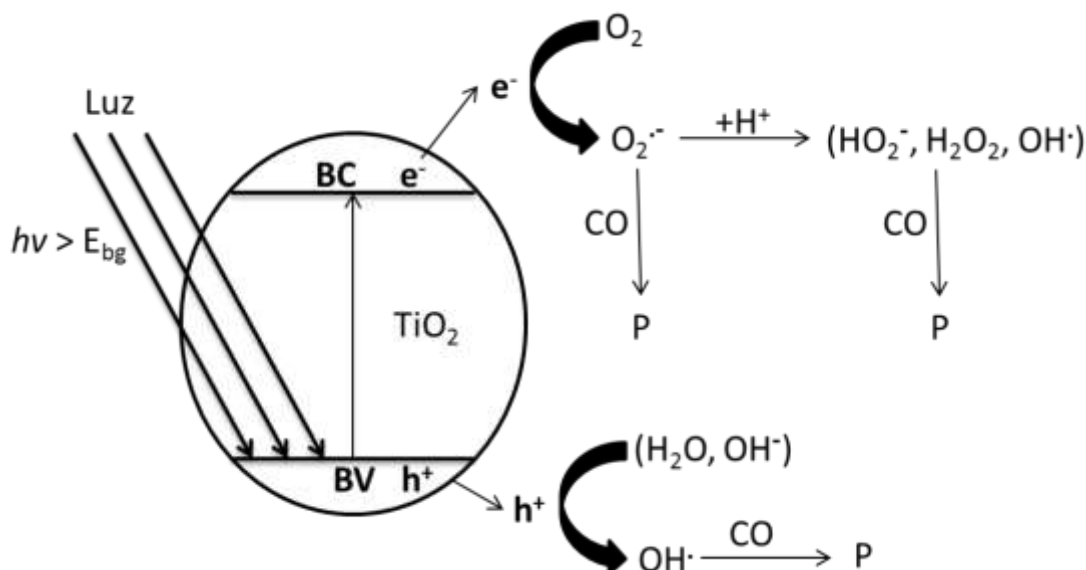
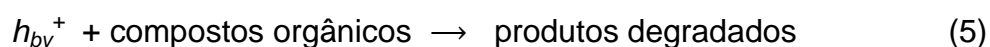
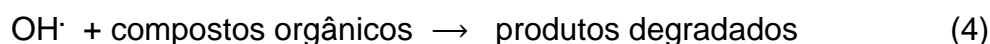


FIGURA 1.1 - Esquema representativo do processo de geração de cargas foto geradas em um semicondutor. BC = banda de condução, BV = banda de valência, CO = composto orgânico, P = produtos,  $E_{bg}$  = energia de band-gap do semicondutor (LUAN et al., 2010).

A maioria das reações de fotodegradação de moléculas orgânicas utiliza o poder oxidante dos buracos para degradação. Com a formação do par buraco – elétron (eq. 1) (LUAN et al., 2010):



Os buracos formados reagem com íons hidroxilas ( $\text{OH}_{\text{ads}}^-$ ) ou moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , adsorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$ , produzindo assim  $\text{H}^+$  e radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ) (eq. 2 e 3). Os radicais hidroxilas produzidos ( $\text{OH}^\bullet$ ) e os  $h_{bv}^+$  podem oxidar a maioria dos compostos orgânicos (eq. 4 e 5) (LUAN et al., 2010).

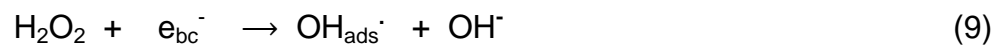
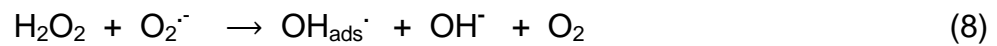
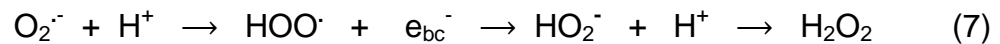


Outro modo de ocorrer degradação de compostos orgânicos é através dos elétrons promovidos para a banda de condução ( $e_{bc}^-$ ). Nesse caso, moléculas de

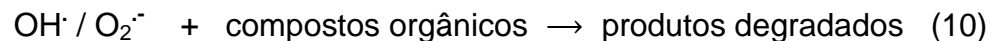
oxigênio, adsorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$ , reagem com os elétrons fotogerados, produzindo um radical aniônico superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) (eq. 6) (LUAN et al., 2010).



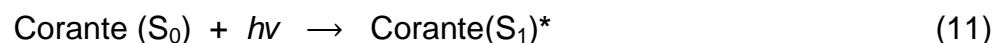
O radical produzido promove a protonação de radicais hidroxiperóxidos os quais apresentam propriedades semelhantes ao  $\text{O}_2$ , aumentando o tempo de vida do buraco fotogerado (eq. 7, 8 e 9) (LUAN et al., 2010).



Os radicais resultantes ( $\text{OH}^{\cdot}$  e  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), os quais são agentes oxidantes fortes, podem oxidar a maioria dos compostos orgânicos (eq. 10) (LUAN et al., 2010).

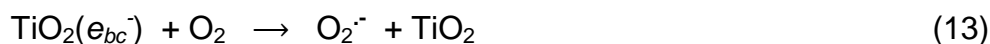
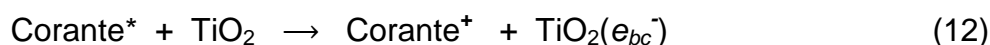


Algumas moléculas apresentam maior interação com a luz visível, as quais apresentam alguma coloração (ex. corantes). Essas moléculas apresentam um mecanismo adicional para a degradação com a utilização das cargas fotogeradas. Esse mecanismo é conhecido como sensibilização de corantes (FIGURA 1.2). Enquanto o  $\text{TiO}_2$  absorve radiação luminosa para gerar cargas fótons geradas diretamente, um sensibilizador irradiado, nesse caso um corante, produz um elétron no estado excitado *singlet*  $S_1$  e um buraco no estado  $S_0$  (eq. 11) (LUAN et al., 2010).



O elétron gerado pelo corante pode ser promovido para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , enquanto que o corante é convertido em corante radicalar

catiônico (eq. 12). Moléculas de oxigênio reagem então com os elétrons da banda de condução produzindo radicais aniônicos superóxidos (eq. 13) (LUAN et al., 2010).



O corante radicalar catiônico pode ser reduzido pelas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e gerar radicais  $\text{OH}^\cdot$  (eq. 14) e esses, juntamente com os radicais aniônicos superóxidos, os quais são fortes agentes oxidantes, podem oxidar a maioria dos compostos orgânicos (eq. 15) (LUAN et al., 2010).

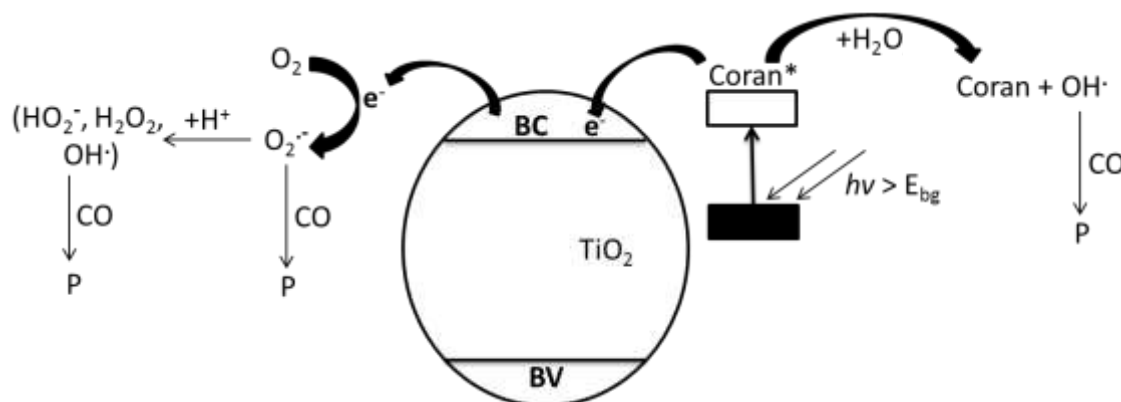
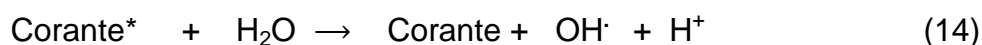


FIGURA 1.2 - Esquema do mecanismo de sensibilização de corantes. BC = banda de condução, BV = banda de valência, CO = composto orgânico, P = produtos,  $E_{bg}$  = energia de *band gap* do semicondutor, Coran = corante (LUAN et al., 2010).

### 1.3 - Semicondutor $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  é um óxido anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo apresentar três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, ocorrendo uma dependência entre tamanho e estabilidade das diferentes

fases. A fase rutilo é mais estável em partículas acima de 35 nm, já a fase anatase é mais estável em partículas abaixo de 11 nm e a brookite é a fase mais estável entre 11 e 35 nm. As três fases apresentam diferentes atividades fotocatalíticas, porém ainda não bem elucidado a razão dessa diferença (FUJISHIMA et al., 2008).

A fase rutilo apresenta três faces principais em seu cristal, sendo que duas faces apresentam energias baixas ((110) e (100)). A face mais estável termodinamicamente é (110) (FIGURA 1.3a). Em sua estrutura, há formações, em linha, de oxigênio ligados a dois átomos de titânio. Os átomos Ti possuem um número de coordenação 6. Em contraste, o número de coordenação dos átomos de Ti é 5 quando apresentam-se paralelos à linha de ligações do O. Os átomos de Ti expostos apresentam uma densidade eletrônica baixa (ácido de Lewis). A superfície da face (100) (FIGURA 1.3b) também apresenta átomos de Ti com número de coordenação 5, alternando-se com linhas de O, mas dispostos em uma geometria diferente da face (110). A face (001) (FIGURA 1.3c) é termodinamicamente menos estável, restringindo-se apenas a temperatura menor de 475 °C, apresentando linhas duplas de oxigênio alternadas a linha simples de átomos de Ti expostos (FUJISHIMA et al., 2008).

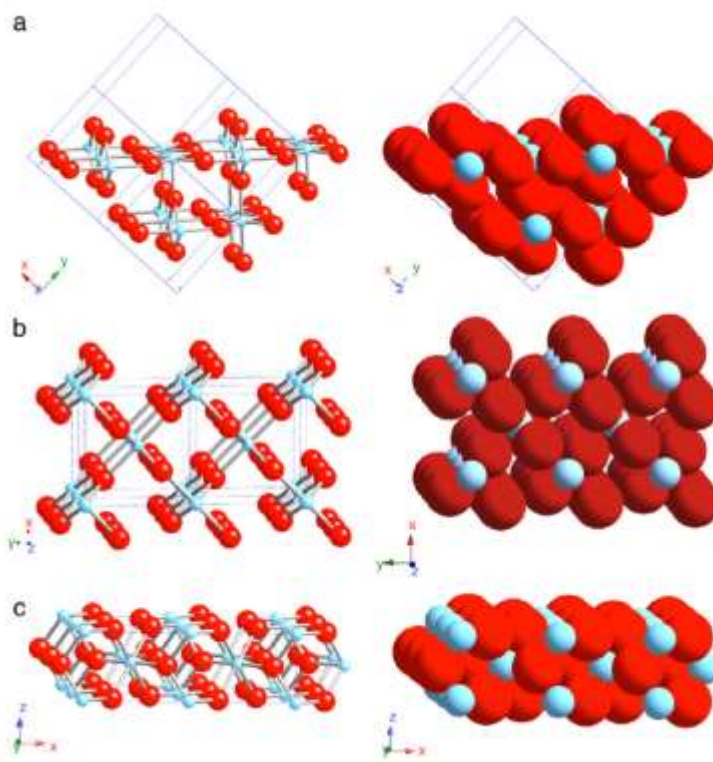


FIGURA 1.3 - Representação esquemática das faces do rutilo (a) (110); (b) (100); (c) (001) (FUJISHIMA et al., 2008).

Anatase apresenta duas superfícies de baixa energia, (101) e (001) (FIGURA 1.4a,b), comum em cristais naturais. A face (101) é a face principal de nanocristais de anatase apresentando um aspecto ondulado devido a linhas de átomos de Ti, com número de coordenação 5, e O. A face (001) apresenta um aspecto mais liso. A face (100) (FIGURA 1.4c) é a menos comum em nanocristais típicos e apresenta linhas duplas de átomos de Ti com número de coordenação 5, alternados a linhas duplas de O (FUJISHIMA et al., 2008).

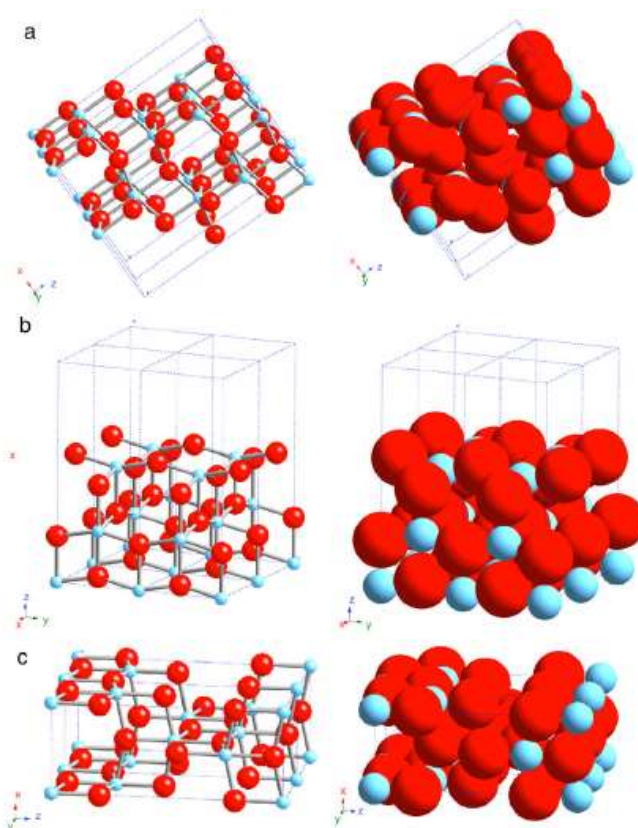


FIGURA 1.4 - Representação esquemática da face anatase (a) (101); (b) (100); (c) (001) (FUJISHIMA et al., 2008).

Nanopartículas finas de semicondutor  $\text{TiO}_2$  na fase anatase são fotocatalisadores ideais devido à sua estabilidade química, não-toxicidade e alta reatividade catalítica na eliminação de poluentes do ar e da água (LINSEBIGLER et al., 1995). A efetividade do efeito fotocatalítico, visto corresponder a processo de catálise heterogênea, dependerá essencialmente da área superficial do semicondutor, que é uma variável diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada (BOUDART e DJEGA-MARIADASSON, 1981). A preparação de

fotocatalisadores bem definidos é necessária para identificar e esclarecer as características químicas dos elétrons e buracos foto-gerados, para detectar as espécies intermediárias da reação e sua dinâmica e para elucidar os mecanismos de reação molecular, o qual, por sua vez, necessita de uma investigação detalhada e compreensiva dos sítios ativos foto-gerados e das estruturas locais (BURDA et al., 2003). O tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com nitrogênio podem variar através da alteração da temperatura de sinterização e do tempo de sinterização, ocorrendo um aumento do tamanho da partícula com o aumento da temperatura e tempo de sinterização. Essa mudança provoca uma alteração considerável na eficiência catalítica das partículas, já que com o aumento da temperatura, além do aumento da partícula, a fase rutilo é favorecida, diminuindo assim, a eficiência catalítica do  $\text{TiO}_2$  sob irradiação de luz visível (ZHANG et al., 2009). O pH do meio pode, também, interferir na morfologia do cristal e até mesmo na direção de crescimento do mesmo (RIBEIRO et al., 2009).

#### **1.4 - Métodos de síntese de nanopartículas de semicondutor $\text{TiO}_2$**

A fase brookite do  $\text{TiO}_2$  ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar em laboratório. Anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas em laboratório. Os principais métodos de síntese são: sol-gel hidrolítico, precursores poliméricos, hidrotérmico e solvotérmico (MOURÃO et al., 2009).

No método hidrotérmico não é necessário o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas para a cristalização. Nesse processo, a solubilidade das partículas amorfas aumenta, ocorrendo processo de redissolução e reprecipitação. É um método muito sensível à variações, podendo causar diversas mudanças na morfologia, tamanho, constituição química entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas quando alterado algum parâmetro de síntese como pH, concentração do precursor, entre outros (MOURÃO et al., 2009).

Uma variante do método hidrotérmico é a reação em meio não aquoso, normalmente chamada de método solvotérmico, onde reações não hidrolíticas são favorecidas, permitindo maior controle de etapas de reação pelo impedimento estérico das cadeias orgânicas envolvidas. Porém, apresenta como principal

problema a possibilidade de presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas (MOURÃO et al., 2009).

O método sol-gel caracteriza-se por uma reação em meio homogêneo que desestabilize o meio de forma controlada, formando nanopartículas. Embora essa definição aplica-se a vários métodos, o método é associado ao processo hidrolítico, onde ocorre a reação de um precursor anidro em meio aquoso, levando a obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfa, exigindo, assim, uma etapa de cristalização ou tratamento hidrotermal (MOURÃO et al., 2009).

Quando a reação de formação da partícula é não hidrolítica, gerando um polímero, o qual, após a calcinação, ou outro método de eliminação de material orgânico, forma-se o óxido de interesse, o método é conhecido como precursores poliméricos, sendo uma variante do processo sol-gel. O processo é uma alternativa viável para síntese com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase. É uma maneira interessante de sintetizar nanopartículas quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina, pois esse método consiste em distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica, sendo necessário um tratamento térmico posterior em altas temperaturas, para a liberação da matéria orgânica e a formação de cristalitos devidamente ordenados (MOURÃO et al., 2009).

## 1.5 - Aplicação e utilização de $\text{TiO}_2$

Materiais semicondutores tornarem-se importantes pelo rápido desenvolvimento eletrônico, tecnologias de processamento de informação e pelas propriedades fotoquímicas. No último caso, é de fundamental importância que o semicondutor permita a geração eficiente e separação de cargas através de indução de luz e, conseqüentemente, ocorram reações redox com o substrato. Um dos semicondutores mais promissores e utilizados para estudos de fotocatalise é o  $\text{TiO}_2$  (BERANEK e KISCH, 2008).

Entretanto, dois maiores problemas surgem da aplicação do  $\text{TiO}_2$  como catalisador. O primeiro é que o  $\text{TiO}_2$  somente é ativado sob irradiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm, por causa do seu alto valor do *band gap* (3,2 eV). Estender a resposta espectral do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível é extremamente interessante para melhorar a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ . O



segundo problema é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco), que diminui consideravelmente a eficiência do processo fotocatalítico.

Para o primeiro problema, a utilização de dopantes como nitrogênio (BURDA et al., 2003; SOARES et al. 2011; CHEN et al., 2013; HU et al., 2013), carbono (KHAN et al., 2002; IRIE et al., 2003; ZHUKOV et al., 2013), enxofre (UMEBAYASHI et al., 2003; OHNO et al., 2003) e bismuto<sup>''''</sup> (HU et al., 2012; ZHUKOV et al., 2013) mostraram-se ser eficientes para promover a excitação do TiO<sub>2</sub>, sob luz visível. A co-dopagem, com o mesmo objetivo supra-citado, também é utilizada, como por exemplo, na co-dopagem de N:TiO<sub>2</sub> por Bi (BAGAWASI et al., 2013) ou até mesmo F e N dopando simultaneamente partículas de TiO<sub>2</sub> (SU et al., 2008). Com relação ao segundo problema, uma solução é utilizar a irradiação UV com aplicação simultânea de um potencial externo anódico sobre um eletrodo semiconductor, forçando assim a separação das espécies carregadas. Os estudos realizados por VINODGOPAL et al. (1996), mostraram que com a aplicação de um potencial de polarização sobre um eletrodo de filme de TiO<sub>2</sub> durante o processo fotocatalítico, forçando assim a separação das espécies carregadas, a recombinação do par elétron/buraco é reduzida. É considerado que a separação de cargas é facilitada na interface semiconductor-eletrólito, gerando um gradiente de potencial na interface que promove o fluxo de elétrons e buracos em direções opostas. Os buracos fotogerados migram para a interface, enquanto os elétrons migram para o suporte estacionário. A esta combinação dos métodos eletroquímicos e fotoquímicos é dada a denominação de fotoeletrocatalise (CATANHO et al., 2006).

## 1.6 - Dopagem de TiO<sub>2</sub> com nitrogênio (N:TiO<sub>2</sub>)

A melhor da dopagem do TiO<sub>2</sub> com nitrogênio (N:TiO<sub>2</sub>) é sua baixa energia de excitação comparada ao TiO<sub>2</sub> puro, o qual não permite a absorção na região ultravioleta (UV) do espectro, cobrindo somente 5% do espectro completo. O N:TiO<sub>2</sub> pode absorver em mais de 50% do espectro completo. Essa característica tem atraído à atenção científica. Partículas de N:TiO<sub>2</sub> podem contribuir para reforçar as propriedades magnéticas das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> apresentando uma melhoria na atividade catalítica (ZHAO et al., 2008).

Nanopartículas de N:TiO<sub>2</sub> podem ser sintetizadas, principalmente, através de três métodos: a) técnicas de implementação e deposição de filmes; b)

calcinação do  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  sob atmosfera contendo nitrogênio gerando compostos nitrogenados como amônia, aminas ou uréia; c) método sol-gel, entre outros (MITORAJ e KISCH, 2010).

Nas últimas décadas, vários procedimentos foram utilizados para dopagem do  $\text{TiO}_2$ , como calcinação do hidróxido de titânio com amônia aquosa (SATO, 1986 apud BERANEK et al., 2007); ou com sal de amônia (SAKTHIVEL e KISCH, 2003 apud BERANEK et al., 2007); calcinação do  $\text{TiO}_2$  a 550-600 °C em atmosfera de amônia e argônio (ASAHI et al., 2001; ZHANG et al., 2008; ZHANG et al., 2009; IRIE et al., 2003); tratamento de  $\text{TiO}_2$  com trietilamina em temperatura ambiente (GOLE et al., 2004 apud BERANEK et al., 2007; BURDA et al., 2003); métodos mecânicos (YIN et al., 2003 apud BERANEK et al., 2007); calcinação de tetraisopropóxido de titânio ou tetracloreto de titânio com tio-uréia (SAKTHIVEL et al., 2004); adição de etilenodiamina no método sol-gel (ZHAO et al., 2008); ou sal de alquilamônio (GOLE et al., 2004); ou cloreto de amônia (LIVRAGHI et al., 2006); adição de hidróxido de amônio no método hidrotérmico (JANG et al., 2010); adição de uréia em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial posterior calcinação (BERANEK et al., 2007; BERANEK e KISCH, 2008; MITORAJ e KISCH, 2008); e solução de uréia e amônia em solução aquosa no método sol-gel (POPA et al., 2010).

A calcinação de titânia ou hidróxido de titânia, aproximadamente a 400 °C, na presença de uréia apresenta uma melhor atividade fotocatalítica na oxidação do 4-clorofenol (KISCH et al., 2007 apud MITORAJ e KISCH, 2010); iodeto (KOBAYAKAWA et al., 2005 apud MITORAJ e KISCH, 2010) e tolueno gasoso (DONG et al., 2009 apud MITORAJ e KISCH, 2010). Na utilização de meso/macroporos e  $\text{TiO}_2$  encapsulado com zeolita com solução aquosa de uréia, seguido de calcinação a 350-550 °C, é sintetizado um material fotoativo amarelado utilizado na degradação da rodamina B (SHAO et al., 2008 apud MITORAJ e KISCH, 2010) e fenol (ALVARO et al., 2006 apud MITORAJ e KISCH, 2010).

A combinação de uréia e dióxido de titânio foi investigada ainda em um contexto não fotocatalítico, como propriedades eletro-reológicas (DI et al., 2006 apud MITORAJ e KISCH, 2010); eletrodos de nanocompósitos para aplicação em baterias de lítio (LEE et al., 2008 apud MITORAJ e KISCH, 2010); e novas resinas com alta estabilidade (PENG et al., 2009 apud MITORAJ e KISCH, 2010). Não foi encontrado, até o momento, um procedimento utilizando método dos precursores poliméricos com dopagem utilizando uréia em razões titânio/uréia baixas.

Quando  $\text{TiO}_2$  e uréia são calcinados sob várias temperaturas 300-900 °C e diferentes razões de titânio/uréia e, dependendo também do aparato utilizado para esse procedimento, diferentes produtos podem ser obtidos. Surpreendentemente, mesmo quando a temperatura chega a 800 °C, a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  ainda permanece presente em 97%, diminuindo para 11% em 900 °C, porém o material resultante exibe uma grande atividade fotocatalítica na degradação de rodamina B (PILLAI et al., 2007 apud MITORAJ e KISCH, 2010). Resultados de difração de raio-X sugerem que a uréia previne a transição da fase anatase para rutilo (CHENG et al., 2008 apud MITORAJ e KISCH, 2010).

Quando a uréia sofre um rápido aquecimento de 300 a 420 °C, sob pressão atmosférica, ocorre sua decomposição exclusivamente em ácido isociânico e amônia. Quando há a presença de grupos OH no catalisador, o ácido isociânico é convertido em cianoamida, a qual pode se transformar em melamina. Na ausência do catalisador, a melamina é formada apenas sob altas pressões. Assim, a degradação térmica da uréia na presença de catalisador, como sílica, produz melamina, amônia e dióxido de carbono. Por sua vez, a melamina pode degradar-se em grupos nitrogenados (melem- ou melon-based poly(amino-s-triazine)), os quais finalizam o processo formando ligações Ti-N. Esse processo é dependente da concentração dos grupos nitrogenados formados, pois, se presente em pequenas quantidades, o material produzido pode se comportar como fotossensibilizador molecular. Em altas concentrações, é formada uma camada de semicondutor orgânico cristalino, quimicamente ligado a titânia, sendo um exemplo de semicondutor fotocatalítico covalentemente acoplado a componentes orgânicos-inorgânicos. Os dois tipos de materiais apresentam atividade fotocatalítica sob luz visível na decomposição de ácido fórmico. Já, quando  $\text{TiO}_2$  é dopado com amônia, o material resultante é inativo (MITORAJ e KISCH, 2010).

É extensa a utilização de diferentes formas de aproveitamento do  $\text{TiO}_2$ , como aerogéis (POPA et al., 2010); nanopartículas (IRIE et al., 2003; ASAH I et al., 2001; ZHANG et al., 2009) e filmes finos (CLOUSER et al., 2008), dopados com nitrogênio, para a compreensão e elucidação da melhor atividade fotocatalítica sob luz visível. Foi sugerido que a absorção de luz visível por nanopartículas de N: $\text{TiO}_2$  é causada pela formação de ausências de oxigênio e os centros coloridos são associados a essas ausências (SERPONE, 2006). Essas partículas, que na forma de pós apresentam-se com coloração amarelada, em seus espectros de reflectância

difusa exibem uma absorção baixa na região entre 400 e 600 nm, com um acréscimo em sua absorção em aproximadamente 400 nm, devido a banda de excitação do  $\text{TiO}_2$ . Os buracos causados pela ausência do oxigênio são substituídos pelos átomos de nitrogênio, responsáveis pela sensibilidade de luz visível. Essa sensibilidade pode ser atribuída a diminuição da energia de *band gap* do  $\text{TiO}_2$  através da mistura dos estados N 2p e O 2p, ou seja, o acréscimo de subníveis de energia relativamente pequena, devido ao estado isolado do N 2p, formado acima da banda de valência do O 2p, é sugerida como a principal razão à melhor resposta à luz visível (IRIE et al., 2003).

Contrariamente a afirmações gerais, que o nitrogênio é a principal origem da fotocatalise sob luz visível, foi proposto que modificações durante o procedimento de síntese, em que o precursor nitrogenado induz a formação de defeitos na grade cristalina, podem ser responsáveis pela atividade na luz visível (SERPONE, 2006). Estudos mais detalhados são necessários para explicar a real causa da melhor atividade fotocatalítica sob luz visível do  $\text{TiO}_2$  dopado com nitrogênio.

Embora muitos trabalhos realizem diferentes tipos de síntese e caracterizações de diferentes formas do N: $\text{TiO}_2$ , incluindo filmes finos (ASAHI et al., 2001; MIYAUCHI et al., 2004; MWABORA et al., 2004; KITANO et al., 2006); cristais simples (DIWALD et al., 2004; BATZILL et al., 2006) e pós (SATO, 1986; GOLE et al., 2004; SOARES et al., 2011), o estado químico do N dopante e sua influência com a atividade fotocatalítica sob irradiação visível ainda são alvos de controvérsias. SAHA e TOMPKINS, (1992) e ASAHI et al., (2001), determinaram N 1s usando espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS), observando três picos de diferentes estruturas em energias de ligação de 402, 400 e 396 eV. Foram atribuídos a esses picos como N atômico  $\beta$ -N (396 eV) e como a sorção química molecular de  $\gamma$ -N (400 e 402 eV). ASAHI et al., (2001) concluíram que os sítios ativos do N para a fotocatalise sob luz visível são os sítios substitucionais, os quais correspondem aos picos de 396 eV no espectro de XPS.

Logo após, foi relatado que o pico N 1s em 396 eV corresponde ao N substitucional em O-Ti-N por outros autores (IRIE et al., 2003) além de corresponder também (396,7 eV) ao pico do anion  $\text{N}_2^-$ , o qual substitui o oxigênio na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  (DIWALD et al., 2004). Contrariamente, há alguns trabalhos demonstrando que o sinal em 396 eV é completamente ausente em N: $\text{TiO}_2$ . BURDA et al., (2003,

2004, 2006) afirmam que a energia de ligação do N 1s pode ser entre 397,4 eV e 403,7 eV, correlacionando esses picos com oxidação parcial do N na ligação N-Ti-O e confirmam, ainda, que as partículas sintetizadas de N:TiO<sub>2</sub> apresentam atividade fotocatalítica sob iluminação visível. SATHISH et al., (2005), e MA et al., (2005), determinaram o átomo de N 1s em energias de ligação de 398,2 eV e 398,3 eV, respectivamente e correlacionam esses picos em termos do N na ligação N-Ti-O como o N substituindo o O e SATHISH et al., (2005) reportam a atividade fotocatalítica do material resultante sob iluminação visível. A atividade fotocatalítica sob iluminação visível do N:TiO<sub>2</sub> também foi atribuída ao pico em 400 eV (ASAHI et al., 2001; DIWALD et al., 2004; SAKTHIVEL et al., 2004; SAHA et al., 1992; MA et al., 2005). Em alguns desses trabalhos, adsorção molecular ou moléculas de N intersticialmente dopadas como NO e NH<sub>x</sub> (SATO et al., 1986, DIWALD et al., 2004, RODRIGUEZ et al., 2000; SAKATANI et al., 2003) são propostos pelo aparecimento do pico em 400 eV e atribuídos a atividade fotocatalítica sob iluminação visível.

Através de cálculos de densidades de estados (DOS), foi relatado que a dopagem de N de forma substitucional aproxima as bandas de condução (BC) e valência (BV) do semicondutor pelo acoplamento dos orbitais O 2p e N 2p, enquanto que o N intersticial gera defeitos adicionais entre as BC e BV (ASAHI et al., 2001). As impurezas como N podem também induzir a formação de estados energéticos no *band gap* do semicondutor e o N substitucional gera estados energéticos logo acima da BV (0,14 eV). O N intersticial cria estados energéticos adicionais com energia de 0,73 eV maiores que a BV, o qual pode apresentar-se como uma nova banda de absorção (VALENTIN et al., 2005; BURDA et al., 2006). Como resultado, o N intersticial funciona como sequestrador de buracos fotogerados, reduzindo assim a atividade de oxidação direta do N:TiO<sub>2</sub> nos processos fotocatalíticos através da diminuição da concentração de radicais gerados (ASAHI et al., 2001; VALENTIN et al., 2005).

Como exposto, o estado de dopagem do N e seus efeitos na atividade fotocatalítica são ainda controversos, devido à dopagem de N ser muito sensível às condições de síntese. Recentemente, LEE et al., (2010), realizou um estudo que comprova a presença de picos de N 1s no espectro de XPS em 398,3 eV como sendo N<sup>-</sup> anionic na ligação N-Ti-O, sendo que o N substitui o O na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>. Como o pico em 398,3 eV é atribuído ao N substitucional, o pico em 401,5 eV possivelmente é de um estado de dopagem diferente, o qual apresenta um menor

densidade de carga que o N na forma de N-Ti-O. Quando o N é incorporado na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  como, Ti-O-N, a densidade eletrônica de N oxidado é menor comparado a N em N-Ti-O e a energia de ligação para N1s é alterada para energia maiores. Por essa razão, o pico em 401,5 eV é atribuído ao N 1s com configuração de Ti-O-N na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , isto é, N intersticial. Quando o N está diretamente ligado ao O, para obter a valência correta o N deve-se ligar, também, com Ti e O. O N intersticial foi relacionado com a diminuição da atividade fotocatalítica devido a criação de sequestradores de buracos, prevenindo o transporte de buracos do centro à superfície do filme de N: $\text{TiO}_2$ , e, desse modo, diminuindo a atividade fotocatalítica (LEE et al, 2010).

## 1.7 - Eletroquímica de Semicondutores

As propriedades dos eletrodos com semicondutores e suas diferenças dos eletrodos metálicos podem ser melhor compreendidas conhecendo a estrutura eletrônica desses materiais. Devido ao número infinitesimal de átomos, a estrutura eletrônica desses sólidos é tipicamente discutida em termos de bandas de energia, as quais são constituídas por orbitais atômicos de átomos individuais. Como resultado de um grande número de orbitais, a diferença de energia entre orbitais próximos é tão pequena que a banda de energia pode ser considerada um nível de energia contínuo e conhecida como banda energética. A banda ocupada com maior energia é chamada de banda de valência e com menor energia, não ocupada, de banda de condução. Essa diferença de energia entre as duas principais bandas é o *band gap* do material a qual determina as propriedades do material. O elétron promovido, através de luz de comprimento de onda maior do que o *band gap* do material, da banda de valência para a banda de condução, gera cargas positivas na banda de valência (buraco –  $h_{bv}^+$ ) e esses podem se mover através de transferência de elétrons (BOOT, 1998).

O nível de Fermi é definido como o nível de energia a qual a probabilidade de ocupação por um elétron é de  $\frac{1}{2}$ , por exemplo, para um semicondutor intrínseco (FIGURA 1.5), o nível de Fermi encontra-se exatamente na metade do *band gap*. A dopagem do semicondutor muda a distribuição de elétrons e muda também o nível de Fermi. Para semicondutores do tipo *n*, o nível de Fermi

se encontra logo abaixo da banda de condução enquanto que em semicondutores do tipo  $p$ , ele se localiza logo acima da banda de valência (BOOT, 1998).

A interface ideal entre o eletrodo e eletrólito ocorre quando o sistema atinge o equilíbrio ou, em outras palavras, quando os potenciais eletroquímicos da solução e do eletrodo atingem o mesmo valor. O potencial da solução pode ser determinado pelo potencial redox do eletrólito e o potencial do eletrodo é fornecido pelo seu nível de Fermi. Se esses dois potenciais são diferentes, ocorre uma movimentação das cargas entre o semicondutor e a solução. Porém, a carga, agora localizada no eletrodo com o semicondutor, não se desloca até a superfície, mas se estende no eletrodo em uma distância significativa e essa região é conhecida como região de carga espacial. Assim há duas duplas camadas (*double layers*): a dupla camada interfacial (eletrodo/eletrólito) e a região de carga. Para um eletrodo com semicondutor do tipo  $n$ , o nível de Fermi é maior do que o potencial redox do eletrólito e os elétrons podem ser transferidos para o eletrodo na solução, sendo que essa movimentação de carga gera uma carga positiva na região de carga do eletrodo, refletindo em uma deformação no sentido superior da camada de valência e essa região é conhecida como região de depleção, FIGURA 1.5 (BOTT, 1998).

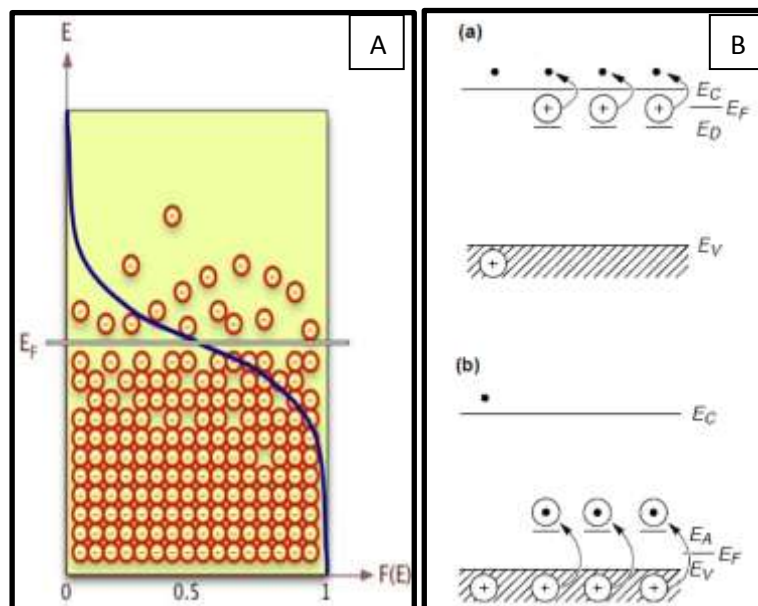


FIGURA 1.5 – (A) Ilustração do nível de Fermi, (B) Bandas de energia para um semicondutor do tipo  $n$  (a) e tipo  $p$  (b) em equilíbrio com o eletrólito (BOTT, 1998).

A interface eletroquímica geralmente consiste de um condutor de elétrons sólido (eletrodo) em contato com uma solução iônica (eletrólito). Quando um

condutor de elétron é usado como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica, o potencial eletroquímico, ou equivalente nível de Fermi dos elétrons no eletrodo ( $E_f$ ), pode ser modificado variando o potencial aplicado (potencial bias, E), com relação a um eletrodo de referência (BERGER et al., 2012). :

$$\varepsilon_F = -eE + const. \quad (16)$$

onde e é a carga elementar. No caso de solução eletrolítica concentrada, a interface é definida por uma conexão em série de dois capacitores, um associado com o sólido ( $C_{sólido}$ ) e outro com a dupla camada elétrica eletrodo/eletrólito (dupla camada eletrolítica de Helmholtz,  $C_H$ ). A capacitância total (C) é então expressa por (BERGER et al., 2012):

$$C = (C_{sólido}^{-1} + C_H^{-1})^{-1} \quad (17)$$

Capacitância é uma quantidade essencial elétrica que relaciona a concentração de carga com a variação de potencial ( $C = dQ/dE$ ). A resposta da interface a uma variação de potencial dependerá então de  $C_{sólido}/C_H$ . O aumento do potencial sobre uma interface do sólido ( $\Delta\phi_{sólido}$ ) é dado por (BERGER et al., 2012):

$$\frac{d\Delta\phi_{sólido}}{dE} = \frac{C_H}{C_{sólido} + C_H} \quad (18)$$

Se  $C_{sólido} \gg C_H$ , uma variação de potencial através da camada de Helmholtz não altera o nível de Fermi com relação aos níveis de energia do sólido. Esse caso ocorre com eletrodos metálicos e eletrodos com semicondutores altamente dopados. Em situações diferenciadas estão os eletrodos com semicondutores levemente dopados. A transferência de cargas móveis do semicondutor para o eletrólito induz a formação de uma interface, onde a BV e BC são levemente inclinadas (região de depleção, *space charge layer*). Ainda, uma variação no potencial tem o efeito de alterar o nível de Fermi na camada de espaço de carga com relação aos níveis de energia do sólido. Eletrodos de semicondutores nanoestruturados apresentam um caráter isolante se o nível de Fermi se encontra acima da BC. Porém, quando o nível de Fermi se aproxima da BC, os eletrodos podem adotar um caráter condutor (BERGER et al., 2012).



Quando há irradiação com energia maior do que o *band gap* do semicondutor, na sua superfície ocorre a geração de pares elétron-buraco, os quais tendem a se recombinar suprimindo a atividade individual dos portadores de carga formados ( $e^-$  e  $h^+$ ). Para evitar essa recombinação, as cargas fotogeradas precisam ser separadas. O mecanismo em que esse processo ocorre depende muito do tamanho do cristal de semicondutor e do posicionamento no eletrodo. No caso de eletrodos agregados (em que o  $TiO_2$  encontra-se em forma de agregados e não em nanoestruturas), uma camada de espaço de carga é formada na interface eletrodo-eletrólito (IEE). O campo elétrico associado com essa interface contribui para a separação de cargas pela absorção de fótons nessa região. As cargas que conseguem atingir a camada de espaço de carga por difusão também contribuem para a fotocorrente. Nesse caso, em uma inclinação das bandas energéticas adequadas somente um tipo de carga consegue atingir a superfície do semicondutor, minimizando o efeito da recombinação (BERGER et al., 2012).

No caso de eletrodos nanoestruturados, quando iluminados com energia maior do que seu *band gap*, também ocorre à produção de cargas fotogeradas. Porém, essa separação não é causada pela existência da camada de espaço de carga nas nanopartículas (como em eletrodos agregados); pelo contrário, é primeiramente causada pela reatividade de elétrons e buracos entre as espécies em solução e/ou interface. A separação de cargas será mantida se houver uma força para o transporte de carga. Tal força para eletrodos nanoporosos resulta no gradiente de concentração de carga, ou seja, o transporte de carga é governado por difusão (BERGER et al., 2012).

Devido a limitações cinéticas, a transferência de carga requer uma grande diferença entre os potenciais de cargas fotogeradas (BC e BV para elétrons e buracos fotogerados, respectivamente) e os das espécies adsorvidas ou em solução. Em pH 0, o potencial de buracos na banda de valência é próximo a 3,0 V vs EPH, apresentando um grande poder oxidante (potencial positivo) com relação a espécie na interface eletrodo-eletrólito. Porém ao contrário, os elétrons da BC apresentam um poder redutor baixo para efetivamente reduzir as espécies na interface eletrodo-eletrólito. Por essa razão, eletrodos com  $TiO_2$  iluminados são comumente utilizados como fotoanodos para oxidação de água e compostos orgânicos (BERGER et al., 2012).

A recombinação das cargas fotogeradas é geralmente discutida em termos de tempo de vida do elétron: a quantidade de tempo que o elétron permanece livre no eletrodo com  $\text{TiO}_2$  antes de ser capturado por um aceptor no eletrólito. O tempo de vida tem uma dependência exponencial com o potencial. Essa dependência pode ser explicada com base nos processos eletrônicos que ocorrem antes da transferência eletrônica para uma reação redox. Considerando que o semicondutor  $\text{TiO}_2$  possui um grande número de sequestradores de elétron e uma quantidade menor de elétrons livres, antes da recombinação pode ocorrer a excitação de um elétron de um sítio sequestrador para a BC antes de chegar até a superfície das nanopartículas. Assim o tempo de vida aumenta com o aumento da razão de elétrons aprisionados e livres, a qual apresenta um comportamento de mudança exponencial quando o nível de Fermi move-se através do *band gap* (ONDERSMA et al., 2011).

### 1.8 - Utilização de nanopartículas em fotoeletrodos.

A principal vantagem da fotoeletroquímica é permitir que a associação de um potencial externo desloque os potenciais de oxidação no eletrodo para uma faixa mais adequada ao processo de geração de radicais. Também, a polarização dos eletrodos pode, eventualmente, suprimir os eventos de recombinação, visto que direciona o fluxo de cargas. Porém, a eletrólise da água, a qual pode competir com a eletrólise dos contaminantes e diminuir a eficiência do processo, é uma desvantagem (XIE e LI, 2006).

Como já dito,  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor bastante utilizado em fotocatalise com resultados apreciáveis. Porém, esse processo geralmente apresenta uma transferência eletrônica baixa para o oxigênio e uma alta recombinação entre o par  $e^-/h^+$ . Assim, a oxidação por fotoeletrocatalise torna-se uma boa alternativa para aumentar a eficiência do processo com a utilização de  $\text{TiO}_2$  (XIE e LI, 2006).

O processo fotoeletrocatalítico é dependente de diversos fatores como intensidade de luz, potencial aplicado (LU et al., 2008), eletrólito utilizado, pH da solução (CARNEIRO et al., 2005), etc. Outros fatores são referentes ao uso de diferentes nanopartículas na composição do eletrodo de trabalho. O uso de material nanoparticulado em eletroanálise é de fundamental importância, visto que, as

nanopartículas exibem propriedades atípicas de material em solução. Essas propriedades incluem aumento da difusão convergente comparada à difusão linear, alta área superficial ativa, aumento da seletividade, atividade catalítica, maior razão sinal/ruído e atividade ópticas únicas. O uso de nanopartículas também melhora o controle do microambiente da análise. O aumento do transporte de massa difusional ao eletrodo com nanopartícula facilita o estudo de processos eletroquímicos rápidos (CAMPBELL e COMPTON, 2010).

Em escala nanométrica, os planos dos cristais podem ficar expostos os quais não são acessíveis em macroescala, incrementando a resposta em corrente e catálise. Vários tipos de nanopartículas, como metais, óxidos e semicondutores, são usados para construção de sensores e biossensores. Os metais mais utilizados para essa finalidade são ouro, prata e platina. O tamanho, a morfologia e o modo de preparação do eletrodo podem influenciar muito na resposta voltamétrica do sistema (CAMPBELL e COMPTON, 2010).

HAQUE et al, (2000), investigaram a influência de alguns fatores na cinética de recombinação eletrônica, a qual está diretamente relacionada com o potencial aplicado, em filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , e afirmam que o eletrólito suporte utilizado é de grande influência no processo. Concluem que a cinética de recombinação de carga nos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  é fortemente dependente da localização do elétron na camada de condução do  $\text{TiO}_2$ . Essa localização é determinada pela variação do comprimento de onda da iluminação aplicada, potencial elétrico aplicado e composição do eletrólito suporte. LI et al., (2006), investigaram diversos fatores que influenciam o processo de fotoeletrocatalise em solução de rodamina-B (Rhod-B), com eletrodos contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , imobilizadas utilizando laser ao invés do processo de calcinação, sob suporte de Ti, sendo que o processo de imobilização utilizando laser apresentou uma melhor eficiência no processo de degradação. LENG e ZHANG, (2003), utilizaram eletrodos de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo e também confirmaram a dependência do potencial aplicado, pH e comprimento de onda de iluminação na degradação da anilina.

O analito que será degradado no processo também pode apresentar certa influência no processo de fotoeletrocatalise, como observado por YU et al., (2012). Com a utilização de eletrodos com partículas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas em nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , foram avaliados a degradação de diferentes corantes: azul de

metileno, laranja metil, Rhod-b e brilhante reativo vermelho (*reactive brilliant red*). Exceto os efeitos negativos observados no processo como o decréscimo da absorção de luz na região UV e aumento da resistência da transferência de carga, o eletrodo não apenas aumentou a área superficial como também a separação das cargas fotogeradas com utilização de potencial externo aplicado. Porém, observou-se também, que um potencial anódico aplicado pode aumentar a degradação de corantes aniônicos mais do que corantes catiônicos.

O processo de fotoeletrocatalise também pode ser utilizado concomitantemente com outros processos oxidativos avançados como o processo foto-fenton. XIE e LI, (2006), utilizaram eletrodo de Ti com filmes de  $\text{TiO}_2$  juntamente com o processo foto-fenton para avaliar a degradação do corante azo Orange-G, resultando em uma aumento da velocidade de degradação com a utilização dos dois processos.

A construção de eletrodos utilizando filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , dopados ou não, com diferentes métodos de deposição, é a forma mais usual na utilização de nanopartículas em fotoeletrocatalise (ROSARIO e PEREIRA, 2002; YUAN et al., 2005; VERMA et al., 2006; CURULLI et al., 2006; YANG et al., 2006; ZHAO et al., 2007; MALAGUTTI et al., 2009; WU et al., 2009). Porém, a estabilidade desses eletrodos é crucial, sendo difícil o seu uso por um período de tempo longo. Recentemente, eletrodos modificados foram usados, como eletrodo com deposição de  $\text{TiO}_2$  sobre uma fibra óptica, o qual permite uma fácil construção de um reator fotoeletroquímico (ESQUIVEL et al., 2009). Outra possibilidade é a deposição do semiconductor sob a superfície de um eletrodo sólido como eletrodo de grafite (WANG et al., 2009). Nanotubos de carbono dopados com nanopartículas também foram utilizados para construção de eletrodos modificados (YANG et al., 2006). NEO e OUYZNG, (2011), depositaram filmes de óxidos de Al e Mg sobre eletrodo de  $\text{TiO}_2$  e observaram que a eficiência fotovoltaica dos eletrodos aumentaram. O aumento da eficiência fotovoltaica pela camada de óxido é atribuída a mudança na banda de condução para níveis mais elevado do  $\text{TiO}_2$ , passivação da superfície de  $\text{TiO}_2$  e retardamento da recombinação de carga através da interface  $\text{TiO}_2$  e eletrólito suporte.

Partículas de  $\text{TiO}_2$  adicionadas a eletrodo de pasta de carbono apresentaram, quando caracterizados por voltametria cíclica em solução de

$K_3[Fe(CN)_6]$ , diferentes valores nos potenciais de picos e nas correntes quando utilizados diferentes tamanhos de partículas de  $TiO_2$  (LIN e CHAO-YIN, 2009).

Eletrodos com partículas de  $N:TiO_2$  são também utilizados, principalmente como filmes finos. BERANEK e KISCH, (2007), produziram um eletrodo de filme fino com  $N:TiO_2$  que apresentou uma resposta significativa de fotocorrente sob irradiação de luz visível. O potencial de *flatband* alterou-se para potencial mais anódico aproximadamente 0,2 V comparado ao  $TiO_2$  não dopado. Transições de fotocorrente revelou que os níveis de energias produzidos pelo N no *band gap* do  $TiO_2$ , responsáveis pela ativação na luz visível, aumenta a recombinação, a qual pode ser inibida pela presença de íons iodeto. QU e ZHAO, (2008), utilizaram um eletrodo de filme de  $TiO_2$  dopados com P e N e imobilizado sobre eletrodo de diamante dopado com boro para fotoeletrocatalise de um corante e um pesticida, avaliando a influência do potencial aplicado e do pH da solução na degradação. Nesse caso o eletrodo de diamante dopado com boro exibe um comportamento semelhante a um semicondutor do tipo *p* e o  $TiO_2$  é um semicondutor do tipo *n*. Junções do tipo *p-n* produzem uma região de depleção eletrônica. Essa região é conhecida como região de espaço de carga, podendo criar campos elétricos dentro do semicondutor que facilita o transporte de elétrons do semicondutor tipo *n* para o tipo *p*. Em sistema fotocatalítico convencional, os elétrons excitados e buracos podem migrar da superfície do fotocatalisador ou sofrer recombinações. Se os elétrons não sofrerem recombinações, podem causar reação redox com espécies adsorvidas, água, íons hidróxido, oxigênio ou poluentes do ar. Para reduzir essa recombinação, os autores sugerem a utilização de junções *p-n* com aplicação simultânea de potencial. Esse comportamento também é relatado por SIRIPALA et al., (2003).

Porém poucos estudos foram dedicados a entender o desempenho de efeitos conjugados da movimentação de cargas em eletrodo contendo  $TiO_2$  (com ou sem potencial anódico) e efeito de dopagem, como  $TiO_2$  dopado com nitrogênio. Uma comparação direta entre as propriedades de nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas com N em experimentos convencionais de fotocatalise e fotoeletrocatalise é necessária para compreensão de efeitos conjugados e, também, para contribuição de novos catalisadores mais eficientes.

## 2 - Objetivos

### 2.1 - Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo central estudar a atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N}:\text{TiO}_2$ , a partir de avaliações consolidadas na literatura e comparativamente a experimentos eletroquímicos, nas quais seja possível inferir como as propriedades eletrônicas são modificadas no processo de dopagem. Neste sentido, foram abordadas estratégias para identificar os mecanismos influentes na atividade fotocatalítica destes materiais, ou seja, os mecanismos de formação de radicais livres e de transferência eletrônica direta das moléculas contaminantes para os semicondutores, visando compreender o papel de cada mecanismo neste processo.

### 2.2 - Objetivos Específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

1. Estabelecer um método de produção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com N ( $\text{N}:\text{TiO}_2$ ) que seja comparável a métodos consolidados para produção de  $\text{TiO}_2$  anatase não dopado, para garantir etapas de caracterização confiáveis;
2. Determinar a efetividade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para a geração de radicais para a degradação de substratos orgânicos e separar as contribuições da geração de radicais livres em solução de fenômenos de transferência eletrônica direta (substrato para  $\text{TiO}_2$ ) através da comparação da fotodegradação de substratos fotoativos e não fotoativos.
3. Investigar o efeito da dopagem à estrutura de  $\text{TiO}_2$  para inibir a recombinação das cargas fotogeradas ou aumentar a eficiência da geração de cargas pelo melhor aproveitamento do espectro luminoso, variando a porcentagem de dopagens, sendo um processo utilizado como forma de se aumentar a eficiência na fotodegradação.
4. Investigar o efeito da aplicação de potencial sobre os eletrodos sólidos de  $\text{TiO}_2$ , bem como o tempo de irradiação e diferentes fontes de irradiação para melhor separação de cargas fotogeradas e diminuição da recombinação das mesmas.

5. Determinar a eficiência e acompanhar a degradação de compostos orgânicos como corantes e pesticidas (ametrina, atrazina e diuron), utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  imobilizadas como eletrodo sólido.

### 3 - Materiais e Métodos

#### 3.1 - Fotoreator

A avaliação da atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas na oxidação de diferentes contaminantes foi avaliada em um fotoreator (FIGURA 3.1) sob iluminação UVC e visível. As nanopartículas adicionadas em béquers, à 25 °C, foram iluminadas por seis lâmpadas UVC (TUV Philips, 15 W, com intensidade máxima em 254 nm). O mesmo experimento foi realizado, separadamente, com seis lâmpadas fluorescentes (Quality, 15 W, com intensidade máxima de 440 nm). Ocorre o resfriamento das amostras através de circulação de água, à baixa temperatura, ao fundo e nas paredes laterais do fotoreator, além de agitadores magnéticos, instalados ao fundo do reator, para agitação das soluções com nanopartículas em suspensão.



FIGURA 3.1 - Fotoreator utilizado nos experimentos de atividade fotocatalítica das amostras de nanopartículas de catalisadores, dopados ou não, em suspensão

#### 3.2 - Célula eletroquímica

Para as medidas eletroquímicas, foi construída uma célula modificada confeccionada com vidro boro-silicato. A célula tem capacidade de 50 mL e tampas de Teflon®, com orifícios para a inserção dos eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, como também para a entrada de  $\text{N}_2$  e da fonte de luz utilizada. Ao redor da célula, há compartimento para circulação de água à baixa temperatura, devido ao possível aquecimento causado pela lâmpada de luz na região do ultravioleta C



(UVC) (FIGURA 3.2). Também foi realizado, separadamente, experimento com luz visível e luz na região do ultravioleta A (UVA) como fonte de irradiação.



FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica modificada utilizada nas análises voltamétricas e experimentos de fotoeletrocatalise (A) eletrodo de referência, (B) eletrodo auxiliar, (C) fonte luminosa, (D) eletrodo de trabalho.

### 3.3 - Reagentes e soluções

#### 3.3.1 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (P.A.), usados sem purificação prévia. A água utilizada para a preparação das soluções foi purificada em sistema Milli-Q da Melipore®.

#### 3.3.2 - Soluções

##### 3.3.2.1 - Suspensão de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Para a avaliação da atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , tanto as não dopadas como as dopadas com nitrogênio, foram utilizadas suspensões das mesmas. Para isso, foi adicionado em 20 mL de soluções de

rodamina B ( $2,5 \text{ g mL}^{-1}$ ),  $2 \text{ mg}$  de  $\text{TiO}_2$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Em experimentos separados, foram utilizadas soluções de herbicidas (ametrina, atrazina e diuron) ao invés de soluções de rodamina B.

### 3.3.2.2 - Solução de rodamina B

Uma molécula típica utilizada em experimentos fotocatalíticos como uma molécula padrão é a do corante rodamina B (Rhod-B). A solução aquosa de rodamina B foi preparada dissolvendo-se sal cloreto de rodamina em água Milli-Q ( $2,5 \text{ g mL}^{-1}$ ). Após dissolução em água, o sal se dissocia em íons catiônicos referentes à rodamina B (Rhod-B), e aniônicos, no caso os cloretos. A FIGURA 3.3 mostra a estrutura molecular do cátion. Nos experimentos fotocatalíticos, um béquer somente com solução de rodamina B, sem nanopartículas, foi utilizado como controle para a fotodegradação (branco) (MOURÃO et al., 2010).

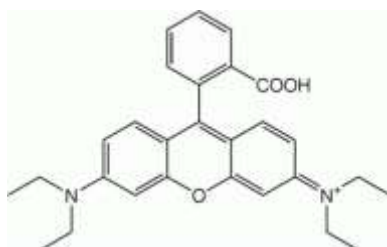


FIGURA 3.3 - Estrutura química do cátion formador da rodamina B.

Para a utilização da Rhod-B em experimentos de fotoeletrocatalise, foi adicionado à solução KCl (Merck) ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) com o intuito de obter uma solução eletrolítica.

### 3.3.2.3 - Solução estoque dos herbicidas

Foram utilizados dois herbicidas triazínicos: ametrina (2N-etil-4N-isopropil-6-metil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) e atrazina (6-cloro-2N-etil-4N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina). Foi usado também um pesticida do grupo químico das feniluréia, diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea). A fórmula estrutural dos três pesticidas são apresentadas na FIGURA 3.4.

Foram preparadas soluções padrões para cada herbicida com concentração igual a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em meio de metanol (J.T. Baker) / água (50/50 v/v), para total solubilização do composto e a solução foi conservada sob refrigeração e proteção de luz. Para preparação das soluções em menores concentrações, a solução estoque foi diluída.

Todos os padrões utilizados para preparação das soluções foram adquiridos de Sigma Aldrich, com pureza de aproximadamente 99%.

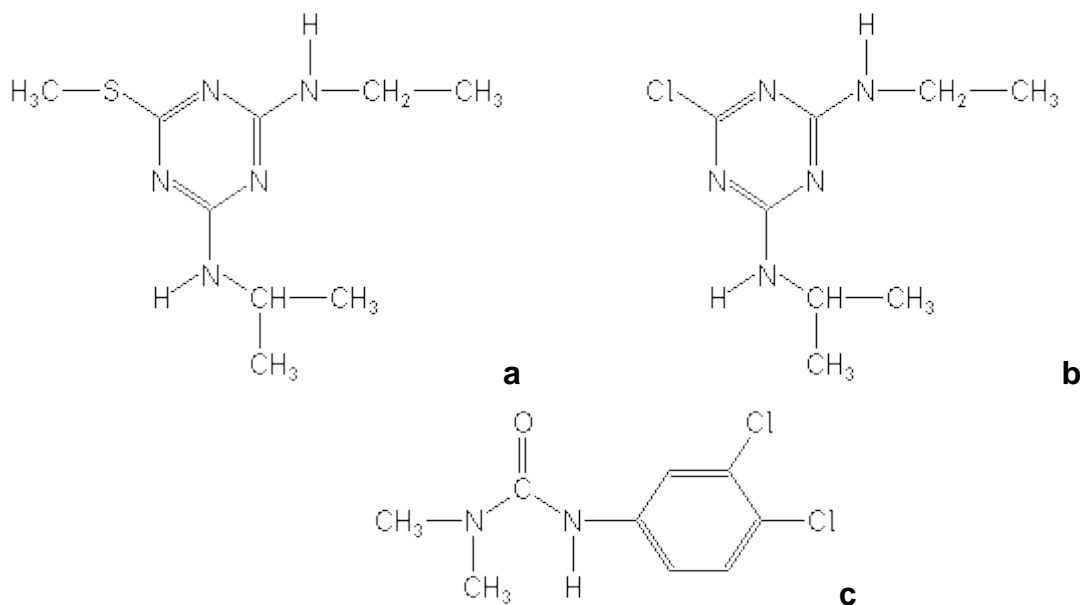


FIGURA 3.4 - Fórmula estrutural dos herbicidas a) ametrina, b) atrazina e c) diuron.

### 3.4 - Procedimentos Experimentais

#### 3.4.1 - Síntese de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

A síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi realizada por uma modificação do método dos precursores poliméricos. Este método baseia-se na habilidade de ácidos policarboxílicos, em particular o ácido cítrico (AC), de formar complexos estáveis e solúveis em água. Mesmo cátions com uma alta tendência a ser hidrolisados, tal como o  $\text{Ti}^{4+}$ , podem ser quelados pelo AC em solução aquosa, prevenindo a hidrólise e a precipitação do óxido metálico hidratado. O complexo formado pelo metal e o AC podem ser imobilizados em uma resina orgânica sólida através de uma reação de poliesterificação com etileno glicol (EG). Este processo conduz à formação de um precursor polimérico com os cátions homogeneamente

distribuídos em uma estrutura tridimensional evitando a precipitação ou a segregação de fase durante a síntese do óxido metálico.

As resinas poliméricas de  $\text{TiO}_2$  foram obtidas adicionando isopropóxido de titânio a uma solução de ácido cítrico, em uma razão molar ácido cítrico : isopropóxido de titânio igual a 3:1, a uma temperatura de 75 °C. Em seguida, adicionou-se etileno glicol à solução numa proporção de 2:1 de etileno glicol : ácido cítrico, em uma temperatura de 120 °C. Após homogeneização, a solução foi colocada em um sistema de refluxo por aproximadamente 24 h, até apresentar uma aparência levemente transparente. Após a síntese, um primeiro tratamento térmico (150 °C, 2 h, 2 °C/min) foi realizado, para promover a pirólise da resina, resultando em um material amorfo, que posteriormente foi cristalizado (450 °C, 2 h, 2 °C/min). O material foi sinterizado em ar.

As resinas dopadas com nitrogênio foram sintetizadas através da hidrólise do precursor adequado sendo realizada a dissolução de uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) na resina em diferentes percentuais (SAM 02 = 0,1; SAM 03 = 0,5; SAM 04 = 1,0; SAM 05 = 1,5 e SAM 06 = 2,0 % molar em relação ao  $\text{TiO}_2$ ) antes da realização dos tratamentos térmicos. A amostra SAM 01 é a amostra de  $\text{TiO}_2$  sem dopagem de nitrogênio.

A FIGURA 3.5 apresenta um esquema simplificado do procedimento de síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas e não dopadas.

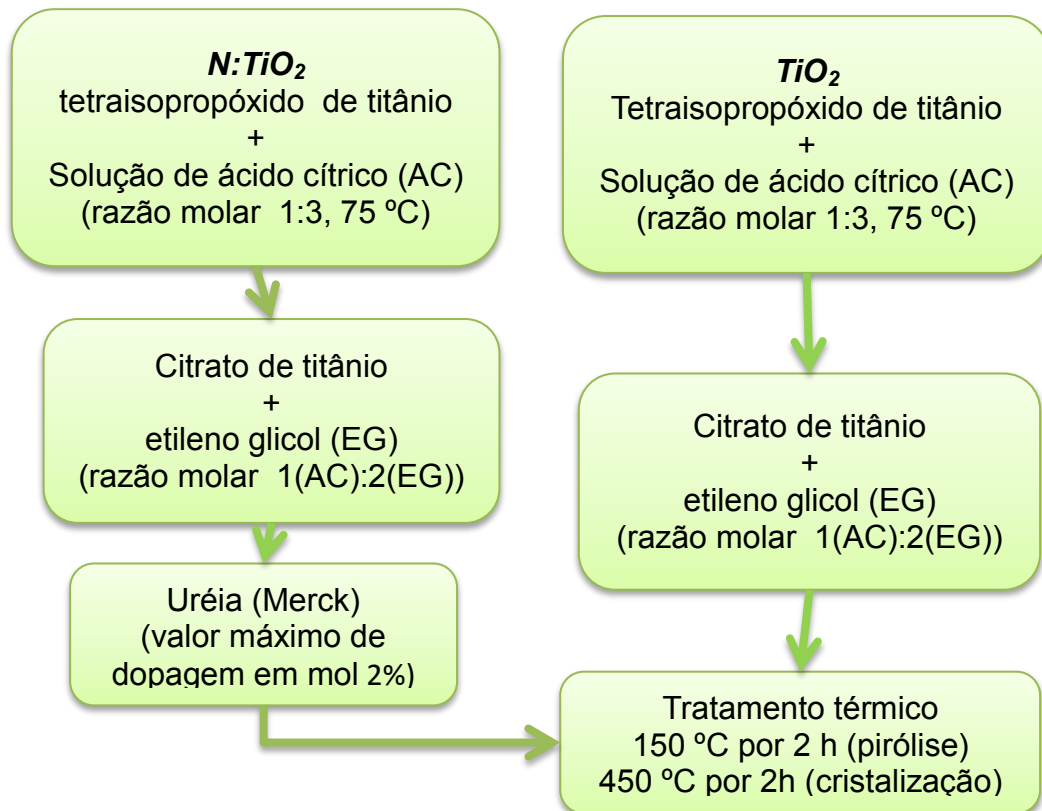


FIGURA 3.5 - Esquema simplificado do procedimento de síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas e não dopadas.

Logo após a síntese das nanopartículas não dopadas, posteriormente ao procedimento térmico, foram realizadas análises gravimétricas para obter a concentração aproximada de  $\text{TiO}_2$  na resina. Assim, após o tratamento térmico de três cadinhos, 5 h à 1000 °C, para eliminar resíduos, os mesmos foram pesados ( $m_1$ ). Em cada cadinho, foi adicionado aproximadamente 2 g da resina de  $\text{TiO}_2$  e, novamente, anotado a massa ( $m_2$ ), sendo realizado um outro tratamento térmico de 850°C por 4 h. Após, os cadinhos foram pesados ( $m_3$ ). Considerando as médias dos três resultados aferidos, pode-se obter a massa de  $\text{TiO}_2$  na resina, pela equação 4:

$$m_3 - m_1 = m\text{TiO}_2 \quad (19)$$

A quantidade de etileno glicol adicionado na resina é maior do que quantidade de água, assim, optou-se por levar em consideração nos cálculos a densidade do etileno glicol ( $d$ ). Assim, pode-se obter o volume da resina ( $V$ ) utilizada no tratamento térmico:

$$d = \frac{m_2}{V} \quad (20)$$

Provido da massa do  $\text{TiO}_2$  e do volume utilizado, pode-se calcular a concentração aproximada de  $\text{TiO}_2$  na resina e a dopagem de nitrogênio.

Em uma segunda etapa de síntese, posteriormente a caracterização completa das primeiras nanopartículas sintetizadas pelo novo método de dopagem de  $\text{TiO}_2$  por nitrogênio e, com o intuito de avaliar a temperatura e o tempo do tratamento térmico nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , foi realizado uma nova rota de síntese. Utilizando somente  $\text{TiO}_2$  dopado a 2% de nitrogênio, nanopartículas foram sintetizadas a diferentes temperaturas e tempo de calcinação. Previamente a calcinação, foi realizado um tratamento térmico (150 °C por 2 h), em ar atmosférico, para reduzir os resíduos de carbono e não prejudicar a cristalização futura do  $\text{TiO}_2$ . Esse tratamento térmico foi realizado à 350 °C por 6 h (SAM 07), 350 °C por 12 h (SAM 08), 380 °C por 6 h (SAM 09) e 400 °C por 2 h (SAM 10). Posteriormente, foi adicionado uréia (Merck), em quantidade para realizar a dopagem à 2% de nitrogênio, e finalizado o tratamento térmico em forno com fluxo de nitrogênio, em 450 °C por 2 h, para a realização da completa cristalização e dopagem das nanopartículas, como apresentado no diagrama da FIGURA 3.6.

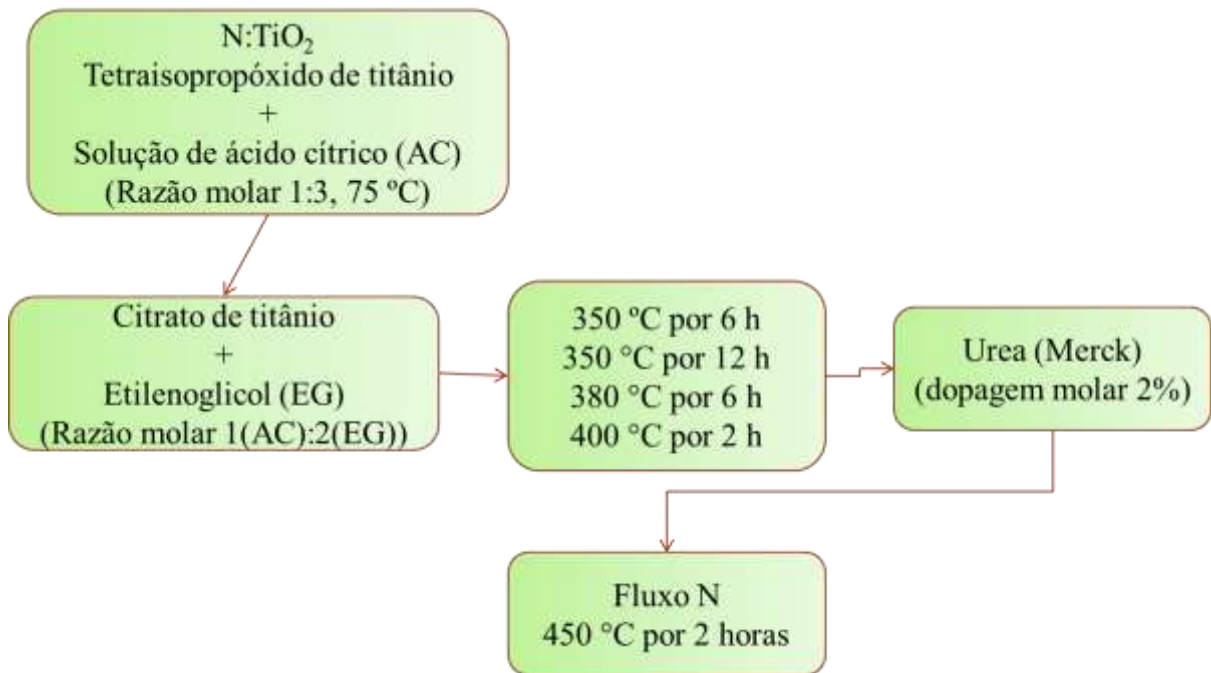


FIGURA 3.6 - Esquema simplificado do procedimento de síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas em diferentes temperaturas e tempo de calcinação. Diagrama referente as amostras SAM 07 à SAM 10..

### 3.4.2 - Eletrodos

#### 3.4.2.1 - Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de pasta de carbono (PC) sem as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , não dopada e dopada com 2 % de nitrogênio. Para os experimentos de caracterização eletroquímica foram utilizados eletrodos de pasta de carbono confeccionados em seringas de insulina de 1,0 mL (FIGURA 3.7), o qual foi construído pela mistura mecânica de pó de grafite (Dinâmica) (3,0 g) e óleo mineral (3 gotas). Para os eletrodos compósitos com as nanopartículas, diferentes porcentagens de  $\text{TiO}_2$  foram adicionadas ao pó de grafite (0, 15, 45, 60 %) (m/m). O interior da seringa foi então preenchido com a pasta de carbono. O excesso foi removido com uma lixa de granulação de 1200. Para a limpeza desse eletrodo foi utilizado papel filtro. Foram utilizadas somente as nanopartículas dopadas com 2% de nitrogênio para construção dos eletrodos compósitos dopados (FIGURA 3.7).

Para a caracterização eletroquímica foi utilizada 20 mL de solução de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Merck) ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para os testes cinéticos (eletrólise e fotoeletrocatalise) foi utilizada 20 mL de solução de rodamina B (Merck) ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e KCl (Merck) ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), além de um eletrodo com uma maior superfície de contato com a solução (seringa de 2,5 mL).



FIGURA 3.7 - Eletrodos de pasta de carbono utilizado nos experimentos de caracterização eletroquímica.

#### **3.4.2.2 - Eletrodo de referência**

O eletrodo de referência utilizado foi de calomelano saturado (ECS) consistindo de uma solução saturada de cloreto de mercúrio (I) (calomelano) ( $\text{Pt}/\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ ).

#### **3.4.2.3 - Eletrodo auxiliar**

Como eletrodo auxiliar, um fio de platina para os experimentos de caracterização eletroquímica e o eletrodo de pasta de carbono em uma seringa de 3,5 mL para os experimentos de fotoeletrocatalise para a solução de Rhod-B foram utilizados. Quando utilizado as soluções de herbicida, o eletrodo auxiliar utilizado foi uma placa de platina.



### **3.5 - Metodologias**

Foram utilizadas diferentes técnicas analíticas para caracterização estrutural, morfológica e química das nanopartículas sintetizadas, entre eles espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia fotoeletrônica de raio X, espectroscopia de absorvância UV-vis, difratometria de raio X, microscopia eletrônica de varredura, construção da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub>, potencial zeta, microscopia eletrônica de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raio X e voltametria cíclica.

Os eletrodos com nanopartículas também foram caracterizados principalmente por técnicas eletroquímicas e microscópicas.

#### **3.5.1 - Métodos espectroscópicos**

Para a caracterização das nanopartículas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa UV-vis, espectroscopia fotoeletrônica de raio X e espectroscopia UV-vis.

##### **3.5.1.1 – Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram coletados (FT Raman Bruker RFS100/S) usando laser Nd\_YAG 1064 nm \_ 200mW com detector Ge refrigerado com NaCl. As aquisições de dados foi obtida através de 32 varreduras, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

##### **3.5.1.2 – Espectroscopia de reflectância difusa**

A espectroscopia de reflectância difusa UV-vis foi realizada usando o espectrômetro UV-vis NIR Cary 5G. Os espectros coletados foram alterados para o modo de reflectância difusa (R) e transformados em magnitudes proporcionais ao coeficiente de extinção (K) através do modelo de Kubelka Munk, o qual relaciona o coeficiente de extinção com o espalhamento (S) da reflectância de acordo com a

Equação 21. Para comparação, todos os espectros foram arbitrariamente normalizados em intensidades iguais a 1.0 (SOARES et al., 2011).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \equiv F(R_{\infty}) \quad (21)$$

### 3.5.1.3 – Espectroscopia fotoeletrônica de raio X

Para confirmar a dopagem das nanopartículas com nitrogênio foi realizada a espectroscopia fotoeletrônica de raio X (Espectrômetro UNI-SPECS UHV). A linha do Mg Kalpha foi utilizada ( $h\nu = 1253.6$  eV) e a energia do analisador foi fixada em 10 eV. Análise realizada no Instituto de Química da Unesp/Araraquara.

### 3.5.1.4 – Espectroscopia de absorbância UV-vis.

Para acompanhamento das soluções nos processos de fotocatalise e fotoeletrocatalise, foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu 1601 PC.

### 3.5.2 - Difratomia de raio X

Para avaliar a cristalinidade das amostras sintetizadas e as fases cristalinas predominantes de cada amostra foi realizada a difratometria de raio X (DRX) das mesmas (Shimadzu, modelo XDR 6000). Foi utilizado radiação de Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,154$  nm. A configuração do difratômetro foi sem filtro, com monocromador de grafite e fendas de 1,25 ° DS, 0,3 mm RS, 1,25 ° SS. A energia de irradiação utilizada foi de 30 kV, com intervalo de varredura de 10 a 80 ° ( $2\theta$ ), com constante de tempo de 1 min e passo de 2°.

### 3.5.3 - Determinação da área superficial das nanopartículas

Para realizar essa determinação, foi utilizado o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), construindo uma isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> nas amostras (equipamento ASAP – 2020). O tamanho de partícula das amostras sintetizadas foi

estimado pelo resultado da área superficial ( $AS$ ,  $m^2 g^{-1}$ ), assumindo uma esfera não porosa ou cubos de tamanhos uniformes (Equação 22) (SOARES et al., 2011).

$$d = \frac{6000}{\rho \times SA} \quad (22)$$

onde  $\rho$  é densidade teórica do  $TiO_2$  ( $3,99 g cm^{-3}$ ),  $SA$  é o valor da área superficial das nanopartículas.

### 3.5.4 - Potencial Zeta

O potencial zeta das nanopartículas sintetizadas em solução aquosa foi obtido por espalhamento eletroforético de luz, usando o aparelho Zetasizer Nano ZS da Malvern.

### 3.5.5 - Microscopias

A morfologia das nanopartículas de  $TiO_2$  dopada e não dopada com N foram observadas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRMET Tecnai F20 G2, operando com 200 kV, DEMA–UFSCar). A microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM JEOL JSM 6701F), operado em 5.0 kV, também foi utilizada para a caracterização dos pós.

Os eletrodos compósitos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX) (Jeol SEM 6310), para avaliar a homogeneidade da distribuição de  $TiO_2$  e a qualidade da superfície dos eletrodos.

### 3.5.6 - Voltametria Cíclica

A instrumentação empregada para a realização dos experimentos eletroquímicos consistiu de um potenciostato/galvanostat AUTOLAB PGSTAT 30 conectado a um microcomputador e um software GPES (versão 4.9).

Foi realizado a voltametria cíclica do eletrodo de PC com e sem nanopartículas de  $TiO_2$  para observar a resposta do sistema com aplicação de

potencial e/ou com aplicação de luz. A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada para obter informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas em várias condições, por exemplo, fornecer informações rápidas sobre a termodinâmica de processos redox, sobre a cinética das reações de transferência de elétrons heterogêneas e sobre as reações químicas acopladas ou processos de adsorção.

Para a realização desse ensaio foi utilizado, como eletrólito, solução de  $K_3Fe(CN)_6$  (Merck) ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Foram realizadas varreduras de potencial entre diferentes potenciais, com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , para caracterização inicial dos eletrodos. Primeiramente, foi realizada uma varredura de potencial, sem aplicação de luz antes do início da medida. Após, foi aplicado luz, em diferentes comprimentos de onda (UVC, UVA e visível). Posteriormente, foram realizados os mesmos ensaios com o eletrodo de PC com as nanopartículas de  $TiO_2$ .

### **3.5.7 - Ensaio de fotocatalise das nanopartículas de $TiO_2$ em suspensão**

Os ensaios de atividade fotocatalítica das nanopartículas em solução foram realizados com solução de Rhod-B sob iluminação UVC e visível. As nanopartículas foram colocadas em béqueres com 20 mL de solução de Rhod-B ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os béqueres foram colocados no fotoreator a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e iluminados por seis lâmpadas UVC (TUV Philips, 15 W, com intensidade máxima em 254 nm). Em um teste separado, o mesmo procedimento foi repetido com iluminação de seis lâmpadas fluorescentes (Quality, 15 W, com intensidade máxima de 440 nm). Todos os experimentos foram realizados sob vigorosa agitação. A oxidação fotocatalítica da Rhod-B foi monitorada retirando-se alíquotas de tempos em tempos e monitorando a absorbância por UV-vis em um espectrofotômetro (Shimadzu-UV-1601 PC). Através do mesmo procedimento da oxidação fotocatalítica da Rhod-B, foram testadas a atividade fotocatalítica com soluções de ametrina, atrazina e diuron, com  $3,25 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$  de concentração inicial.

### 3.5.8 - Ensaios de fotoeletrocatalise com os eletrodos de $\text{TiO}_2$

Para avaliar a cinética de decomposição de solução de Rhod-B durante a aplicação de potencial externo (potencial bias), diferentes lâmpadas com diferentes comprimentos de onda foram inseridos na célula eletroquímica, posicionadas em frente à superfície do eletrodo de trabalho: UVC (Philips PL-S 9W/2P BLB) e luz visível (Philips TUV PL-S 5W). O comprimento de onda emitido pela luz UVC e visível estão apresentados, respectivamente, na FIGURA 3.8, sendo a região em branco a emissão. Para obter a melhor eficiência com a utilização de fotoeletrodos contendo nanopartículas dopadas, em comprimentos de onda (UV-A) não emitidos pelas lâmpadas supracitadas (Figura 3.8), foi utilizada a lâmpada Philips Osram 7W/840, com comprimento máximo de emissão em 350 nm.

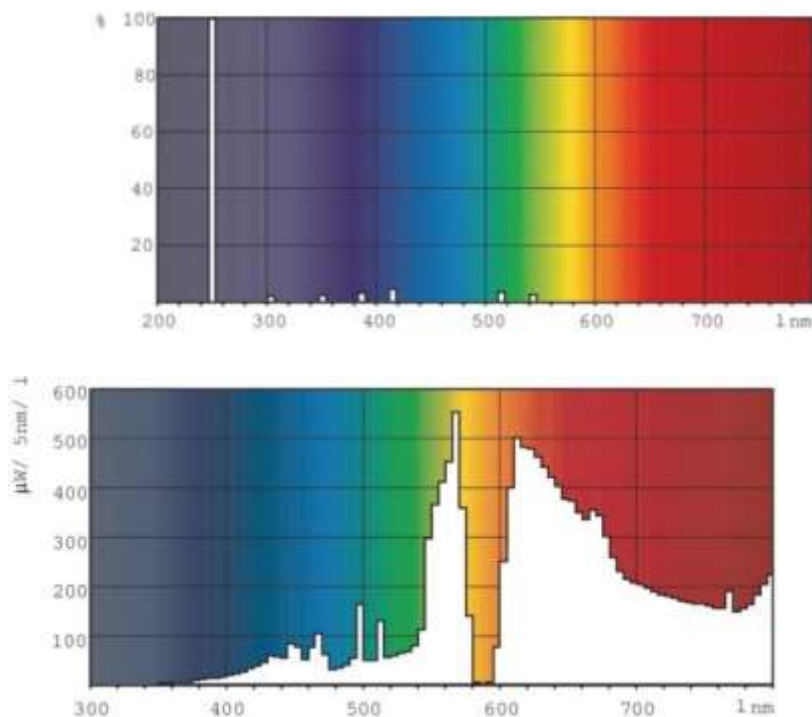


FIGURA 3.8 - Espectro de emissão das lâmpadas UVC e visível utilizadas (<http://www.welcome.philips.com>)

Para a degradação da Rhod-B, uma diferença de potencial entre o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  e o contra eletrodo foi aplicada por um suplemento externo de energia DC (Voltcraft). Durante o experimento, o potencial foi medido por um voltímetro. Para comparação, foram realizados também experimentos referências

(brancos): i) fotólise da solução de Rhod-B sem aplicação de potencial, utilizando iluminação UVC, ii) eletrólise da solução de Rhod-B sem iluminação. Para a avaliação da degradação dos pesticidas, o potencial externo foi aplicado por intermédio do potenciostato/galvanostato utilizado para realizar as medidas eletroquímicas. Para a degradação dos pesticidas, o potencial externo também foi aplicado pelo potenciostato/galvanostat da Autolab supra-citado.

As concentrações das soluções foram monitoradas por espectroscopia UV-vis (Shimadzu-UV-1601 PC). Amostras foram avaliadas de hora em hora, iniciando após a iluminação, totalizando 6 h de experimento.

### 3.5.9 – Coeficiente de Correlação de Pearson

Para melhor compreender a influência de características das nanopartículas, ou até mesmo das condições experimentais, como por exemplo, o comprimento de onda de iluminação, na atividade fotocatalítica das nanopartículas em suspensão, pode-se utilizar o coeficiente de correlação de Pearson, o qual é uma medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas. Este coeficiente varia entre os valores -1 e 1.

O valor 0 (zero) significa que não há relação linear, ou seja, não há nenhuma correlação entre as variáveis. O valor 1 indica uma relação linear perfeita e positiva, ou seja, conforme uma das variáveis apresenta um aumento do seu valor, conseqüentemente, a segunda variável também aumenta. Já o valor -1, também indica uma relação linear perfeita, porém inversa, ou seja, quando uma das variáveis aumenta a outra diminui. Quanto mais próximo o coeficiente de Pearson estiver de 1 ou -1, mais forte é a associação linear entre as duas variáveis. Valores do coeficiente próximos ou acima de  $\pm 0,70$  podem ser considerados como relações verdadeiras lineares entre as duas variáveis em questão (FIGUEIREDO FILHO E SILVA JUNIOR, 2009).

## 4 - Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, primeiramente, para a síntese das nanopartículas de óxido e nanopartículas de óxido dopados com nitrogênio, além da influência da temperatura e tempo de calcinação na forma de dopagem. Em um segundo momento será avaliado a utilização de técnicas eletroanalíticas para caracterização das mesmas nanopartículas utilizando eletrodo sólido, além da melhor avaliação do efeito de dopagem na criação de subníveis energéticos entre BV e BC do semiconductor, podendo assim afetar na atividade fotocatalítica no processo de aplicação de potencial conjuntamente com aplicação de luz sob eletrodos contendo nanopartículas dopadas.

### 4.1 - Síntese e Caracterização das nanopartículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{N}:\text{TiO}_2$ .

Recentemente, há grande interesse na produção de fotocatalisadores ativados na faixa de luz visível como  $\text{N}:\text{TiO}_2$ . Assim, esse capítulo apresenta um método fácil e simples de produção de nanopartículas de  $\text{N}:\text{TiO}_2$  pelo método de precursores poliméricos utilizando uréia, com calcinação em ar, em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. A caracterização por diferentes técnicas analíticas e atividade fotocatalítica das nanopartículas na oxidação de compostos coloridos e não coloridos também foram realizadas.

A FIGURA 4.1 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as amostras SAM 01 e SAM 06. As características morfológicas apresentadas indicam que o procedimento de dopagem não alterou significativamente a aparência das nanopartículas produzidas. Na verdade, nos dois casos, as imagens apresentam um aglomerado de nanopartículas de tamanhos aproximados entre 20-50 nm as quais apresentam formas facetadas, porém irregulares (FIGURA 4.1A e 4.1C). Essa aparência é semelhante as imagens apresentadas para diversos materiais obtidos pelo método de precursores poliméricos calcinados em ar (MOURÃO et al., 2010), uma ótima indicação de que a presença de material redutor (uréia) não interfere no crescimento do grão, nessas condições utilizadas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) (FIGURAS 4.1B e 4.1D) apresentam o resultado esperado para

nanopartículas da fase anatase, as quais são definidas pela distância de eixo da estrutura cristalina nas duas imagens. Além disso, a regularidade observada nos dois sistemas apresentam pequenos defeitos, indicando nanopartículas com uma boa cristalização.

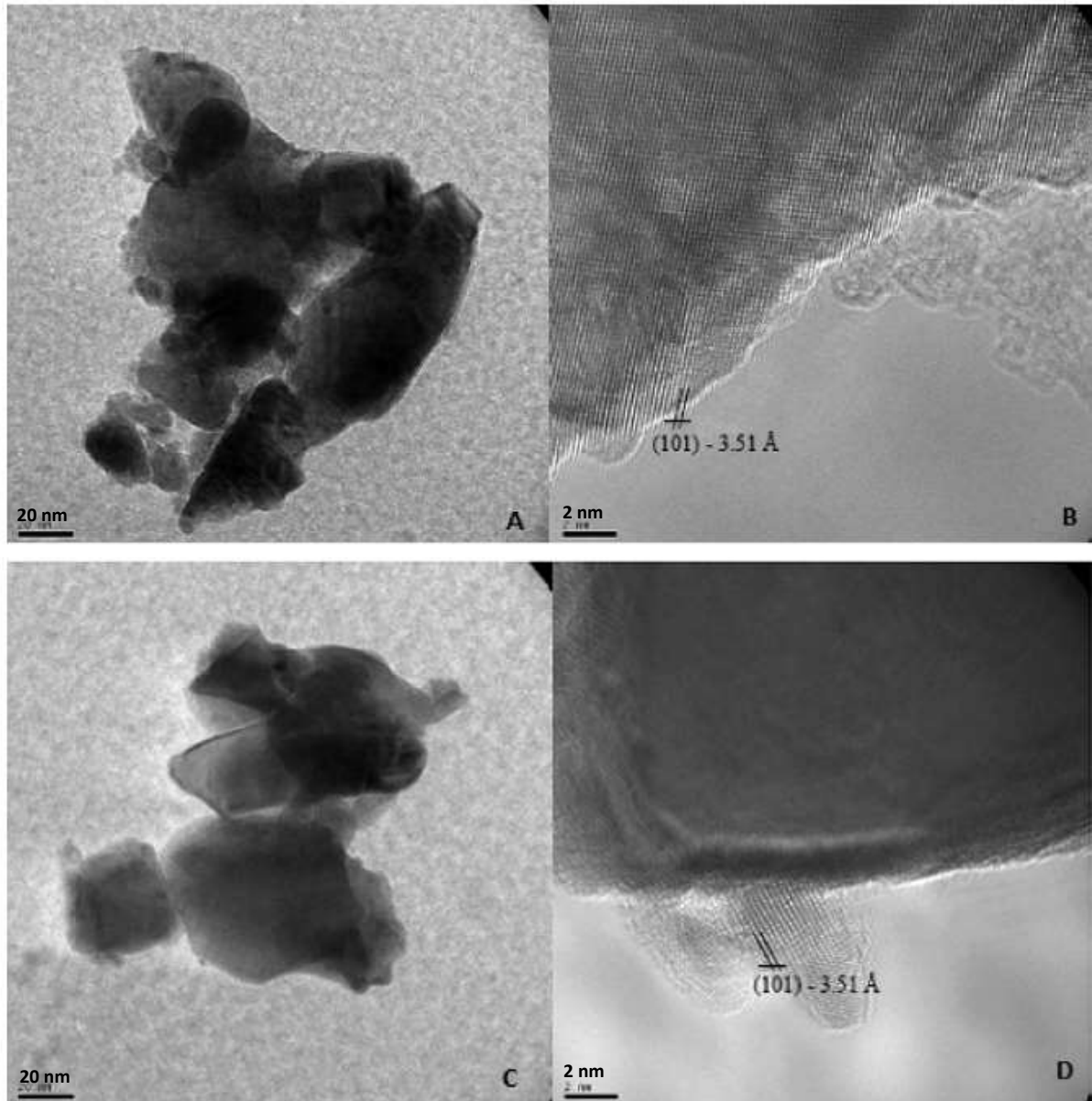


FIGURA 4.1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de (A) (SAM 01)  $\text{TiO}_2$  e (B) (SAM 06) (2%)  $\text{N}:\text{TiO}_2$ . Imagens de HRTEM das nanopartículas de (C) (SAM 01)  $\text{TiO}_2$  e (D) (SAM 06) (2%)  $\text{N}:\text{TiO}_2$ , apresentando o plano (101) característico da fase anatase.

A FIGURA 4.2 apresenta os difratogramas de raio X (DRX) das amostras sintetizadas, as quais confirmam os resultados obtidos pelas imagens de



HRTEM. Os difratogramas indicam que todas as nanopartículas dopadas (N:TiO<sub>2</sub>) são predominantemente fase anatase homogênea (TiO<sub>2</sub>). Não é possível notar evidências de presença de nitritos de titânio (TiN) nas amostras, já que esse composto poderia ser formado com a calcinação de precursores de titânio com nitrogênio, evidência a não efetividade da dopagem do oxido por nitrogênio. A fase rutilo é observada nas amostras de TiO<sub>2</sub> não dopadas (SAM 01) e em dopagens em menores quantidades de N (SAM 02). Com o aumento da porcentagem de nitrogênio, a fase rutilo é inibida o que indica um efeito de retenção da fase anatase associado à dopagem. Como observado por PILLAI et al., 2007, a fase anatase pode ainda estar presente (97%) mesmo quando a calcinação atinja uma temperatura de 800 °C, embora ocorre um decréscimo a 900 °C (11%).

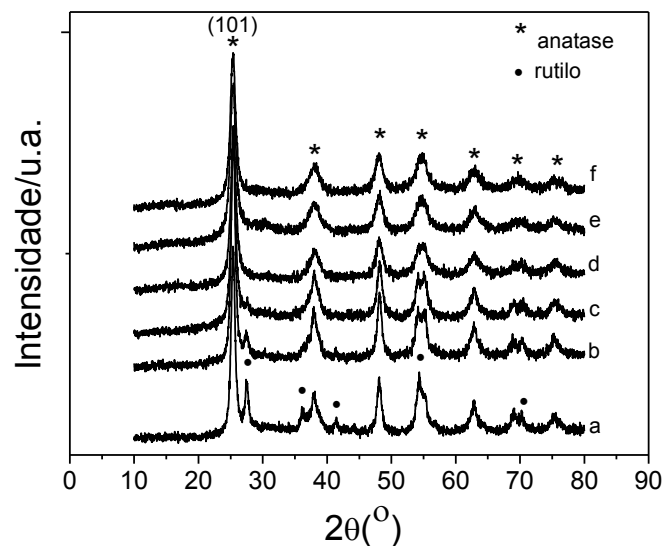


FIGURA 4.2 – Difração de raio X das nanopartículas sintetizadas: (a) TiO<sub>2</sub> (SAM 01), (b) 0,1% (SAM 02), (c) 0,5% (SAM 03), (d) 1,0 % (SAM 04), (e) 1,5% (SAM 05), (f) 2,0% N:TiO<sub>2</sub> (SAM 06).

A TABELA 4.1 apresenta o tamanho do cristalito das nanopartículas dopadas estimados pela equação de Scherrer (KLUG e ALEXANDER, 1962), calculados no mínimo em três primeiros picos dos difratogramas de raio-X, assim como a área superficial das amostras estimadas pela fisiosorção de N<sub>2</sub> utilizando o método de BET. O tamanho de partícula foi estimado pela área superficial BET (AS), assumindo que as partículas sejam esferas não porosas ou cubos de tamanhos uniformes (SOARES et al., 2011):

$$d = \frac{6000}{\rho \times AS} \quad (23)$$

onde  $\rho$  é a densidade teórica do  $\text{TiO}_2$  ( $3,99 \text{ g cm}^{-3}$ ) e AS a área superficial das nanopartículas. O tamanho do cristalito decresce proporcionalmente com aumento da dopagem de nitrogênio, indicando que a retenção na fase anatase pode ser um efeito da redução da mobilidade de fronteira pela presença de um agente redutor durante (uréia) na calcinação. Porém, deve ser notado que mesmo a amostra não dopada (SAM 01) apresenta tamanho de cristalito menor do que 13 nm (o tamanho máximo para fase anatase estabilizada (RIBEIRO et al., 2009). A mesma tendência é observada para medidas de área superficial. Um acréscimo na porcentagem de nitrogênio indica que o processo de dopagem não apenas afeta a superfície das nanopartículas, mas também pode alterar o tamanho das mesmas. Comparando com os resultados apresentados pelas imagens de HRTEM, é evidente que o tamanho estimado pelo método BET está de acordo ao observado nas imagens, indicando que cada partícula corresponde a um agregado de pequenos cristalitos.

TABELA 4.1 - Tamanho do cristalito, área superficial e ponto isoelétrico das nanopartículas sintetizadas

Amostra	Tamanhos do cristalito (nm)	Area superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Ponto Isoelétrico
<b>SAM 01</b>	10	50	2,0
<b>SAM 02</b>	11	43	3,2
<b>SAM 03</b>	11	39	2,4
<b>SAM 04</b>	9	56	3,6
<b>SAM 05</b>	8	60	3,3
<b>SAM 06</b>	7	63	2,3

A FIGURA 4.3 apresenta as curvas de potencial zeta vs pH de solução das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Os pontos isoelétricos (IEPs) são apresentados na TABELA 4.1. Os IEPs das amostras não dopadas e dopadas apresentam uma variação de pH 2,0 a pH 3,6, exibindo, geralmente, IEPs mais básicos com o aumento da dopagem de N, exceto para a amostra SAM 06. O comportamento do potencial zeta para todas as amostras é semelhante, ocorrendo uma diminuição com o aumento do pH. O menor IEPs ( $\text{TiO}_2$  não dopado) sugere uma melhor estabilidade da dispersão das partículas em soluções com pH neutro quando comparado com a

amostra com maior dopagem, devido a maior interações repulsivas. O processo de dopagem pode afetar a energia da superfície das nanopartículas, resultando em diferentes afinidades de adsorção e prótons na superfície e menor afinidade por íons  $\text{OH}^-$  nas amostras dopadas, o que indiretamente pode levar a uma menor quantidade de geração de radicais durante o processo fotocatalítico já que o radical  $\text{OH}^\cdot$  é o mais importante radical livre produzido durante o processo (POPA et al., 2010).

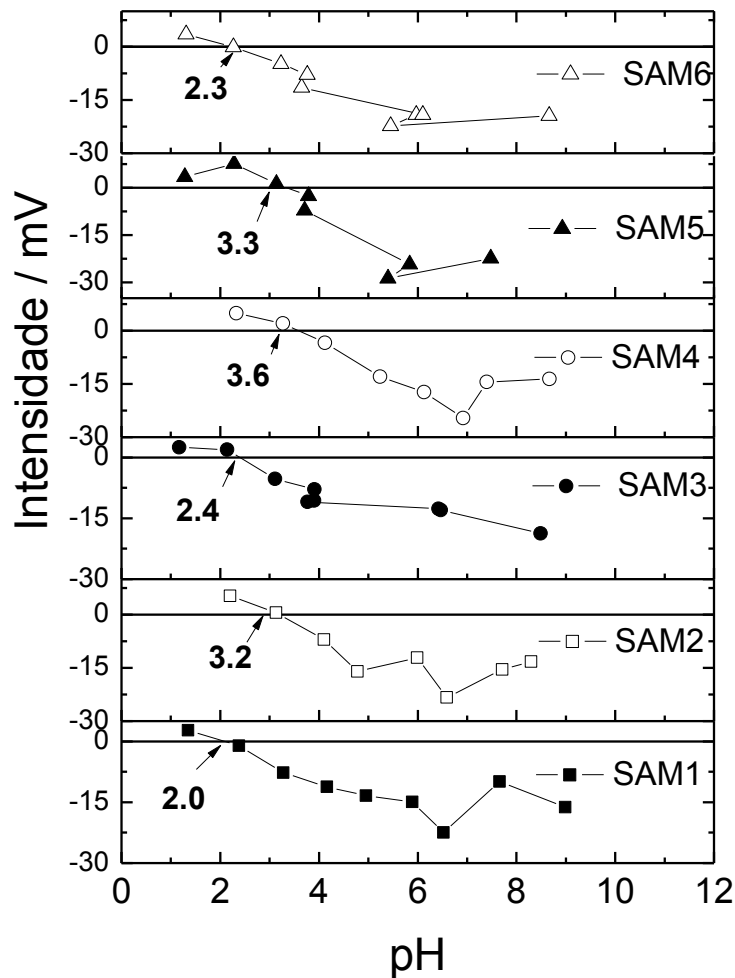


FIGURA 4.3 - Potencial Zeta das amostras sintetizadas. SAM1 =  $\text{TiO}_2$ , SAM2 = 0,1%, SAM3 = 0,5%, SAM4 = 1,0%, SAM5 = 1,5%, SAM6 = 2,0% N: $\text{TiO}_2$ .

A FIGURA 4.4 apresenta os espectros Raman das amostras sintetizadas, os quais são semelhantes aos apresentados anteriormente para óxido de titânio na fase anatase. A fase anatase apresenta bandas Raman maiores em  $144$ ,  $399$ ,  $515$  e  $639 \text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas são atribuídas aos modos ativos Raman da fase anatase com simetrias de  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}/B_{1g}$ , e  $E_g$ , respectivamente. Com o

aumento da porcentagem de nitrogênio nas nanopartículas, as bandas Raman da anatase diminuem, porém, a fase anatase ainda está presente, pois com o aumento da porcentagem de nitrogênio na dopagem, a coloração dos pós resultantes torna-se mais amarelados escuros, embora a análise de DRX confirme uma boa cristalinidade. Adicionalmente, a fase rutilo pode ser determinada pela banda  $447\text{ cm}^{-1}$ , a qual diminui com o aumento da porcentagem de nitrogênio nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (ZHANG et al., 2006). Esse comportamento também pode ser observado pela análise de DRX.

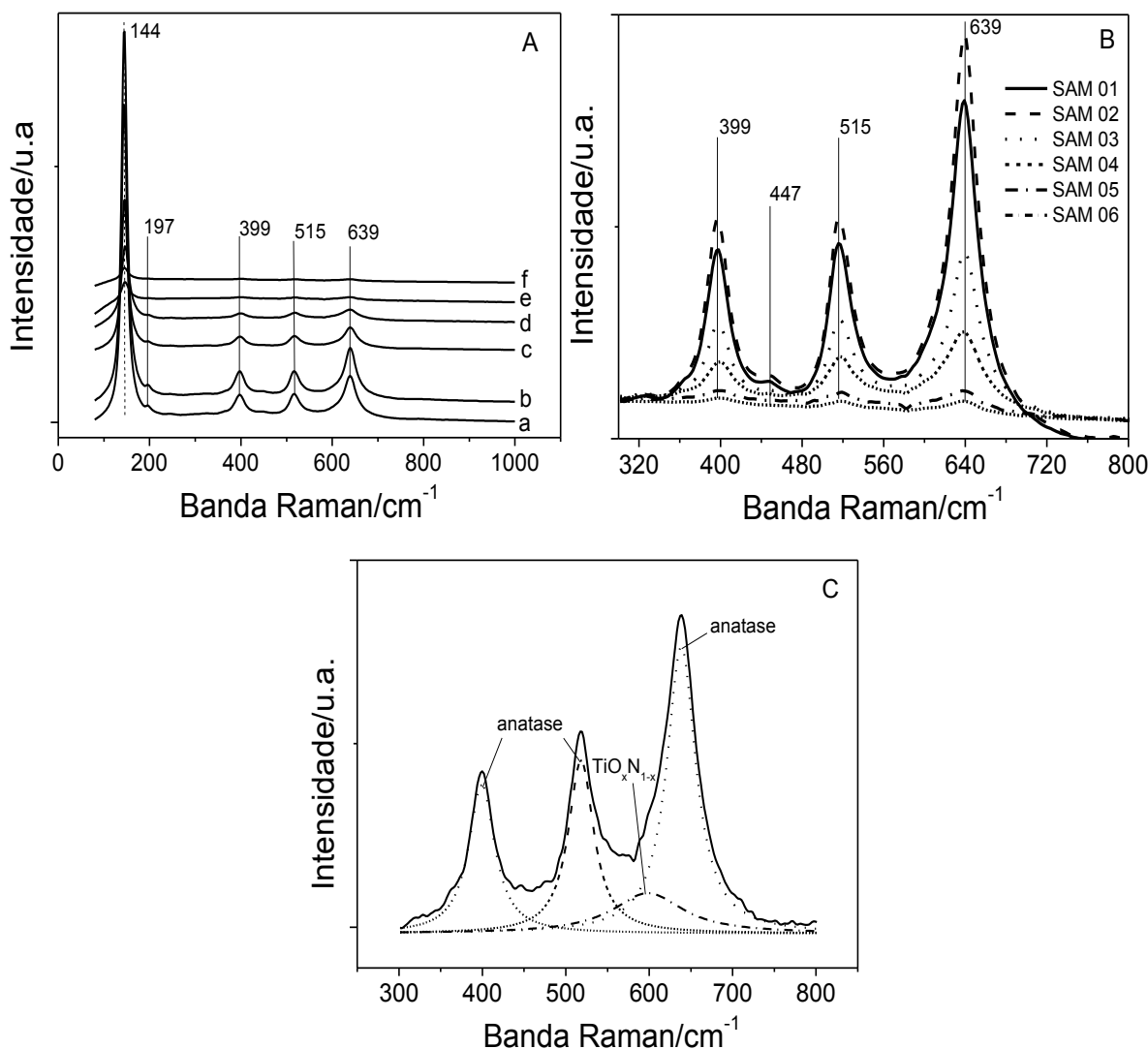


FIGURA 4.4 - (A) Espectro Raman entre 0 e  $1000\text{ cm}^{-1}$  das nanopartículas sintetizadas (a) SAM 01, (b) SAM 02, (c) SAM 03, (d) SAM 04, (e) SAM 05, (f) SAM 06. (B) Espectro Raman entre 300 e  $800\text{ cm}^{-1}$  das nanopartículas sintetizadas. (C) Espectro Raman entre 300 a  $800\text{ cm}^{-1}$  da amostra SAM 04 como exemplo da deconvolução para determinação do pico correlacionado a  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ .

Além disso, o espectro Raman das nanopartículas dopadas apresentam uma banda em aproximadamente  $590\text{ cm}^{-1}$ , a qual é designada a presença da estrutura  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ , superposto com a banda de  $639\text{ cm}^{-1}$  (GOLE et al., 2004). Para todos os espectros das amostras dopadas, a banda em  $590\text{ cm}^{-1}$  pode ser obtida com a deconvolução enquanto que na amostra não dopada a banda não está presente. Porém, não é possível a realização de uma correlação quantitativa mesmo sendo confirmado a presença da banda como uma confirmação da dopagem de  $\text{TiO}_2$  por N.

Todas as amostras dopadas de  $\text{TiO}_2$  apresentam uma coloração amarelada, sugerindo a habilidade de absorver luz refletida na região do visível. Essa coloração torna-se mais escura conforme a porcentagem de nitrogênio na dopagem aumenta. Os espectros de reflectância difusa revelam diferenças entre  $\text{TiO}_2$  dopado e não dopado (Figura 4.5A), porém, esse padrão de absorção é idêntico ao padrão observado por outros materiais N: $\text{TiO}_2$  (GOLE et al., 2004; LIVRAGHI et al., 2008; CHEN et al., 2008; ZHAO et al., 2008). É evidente que, com a dopagem de nitrogênio, ocorreu uma diferenciação na estrutura da amostra, como sugerido por CHEN E BURDA, 2008. A ligação dos íons titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ )-oxigênio-buracos, próxima a superfície das partículas, é extensivamente perturbada pela presença do nitrogênio, causando alterações em sua resposta na absorção na região do visível (GOLE et al., 2004). As nanopartículas apresentam uma resposta similar no comprimento de onda de aproximadamente 380 nm, porém, as amostras SAM 05 e SAM 06 apresentam uma maior sensibilidade na região de luz visível. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com nitrogênio sofreram uma alteração no *onset* de absorção da energia de *gap* dos cristais de 380 para aproximadamente 550nm, semelhante ao relatado na literatura (BURDA et al., 2003).

Assumindo que o material é um semiconductor com *band gap* indireto, um gráfico da função modificada de Kubelka-Munk  $(F(R)E)^{1/2}$  vs. a energia luminosa E (SAKTHIVEL et al., 2004) (FIGURA 4.5B) apresentou-se útil para a determinação de *band gap* (TABELA 2). A determinação da energia de *band gap* das amostras foi determinada pelo prolongamento do pico de absorção apresentado na FIGURA 4.5B (Insert). A amostra SAM 06 apresenta um comportamento diferenciado na absorção de luz. Na verdade, algumas absorções na região da luz visível devem ser observadas para todas as amostras; essa absorbância pode ser atribuída ao efeito

de espalhamento de luz e não a excitação eletrônica a qual é fundamentada pelo fato de que o  $\text{TiO}_2$  não dopado apresenta absorbância semelhante em 410 nm, indicado apenas pelo deslocamento da linha de base (não observado para as amostras). Especialmente para as curvas c, d, e, f na FIGURA 4.5A, uma modificação na absorbância da região visível é observada, a qual não pode ser correlacionada apenas ao espalhamento de luz.

As energias de *band gap* apresentam um máximo de diminuição de 0,12 eV para amostra SAM 06 enquanto que um valor de 0,01 eV é determinado para a amostra SAM 02 (TABELA 4.2). Grandes diferenças em termos de energia de *band gap* são esperadas, porém, absorção em comprimentos de onda maiores nas amostras dopadas é um bom indício da efetividade da dopagem. Semelhante aos resultados apresentados, o nitrogênio induz a diminuição da energia de *band gap* entre 0,03 a 0,83 eV em outros materiais dopados (SAKTHIVEL et al., 2004; BERANEK et al., 2007).

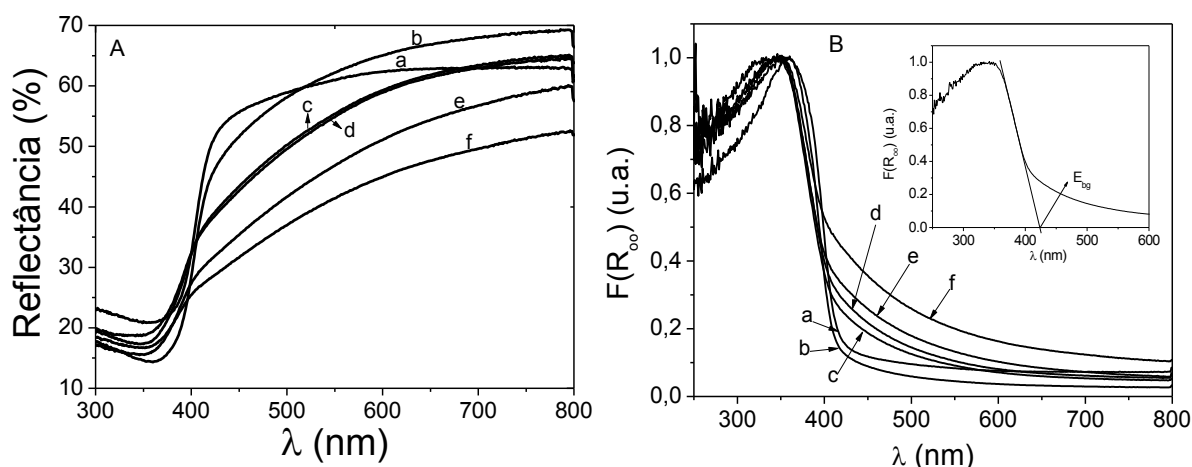


FIGURA 4.5 – (A) Espectro de reflectância difusa UV-visível das amostras sintetizadas (B) Espectro de reflectância difusa UV-vís (função modificada de Kubelka-Munk  $F(R)E$ ) vs energia luminosa absorvida obtido para (a) SAM 01, (b) SAM 02 (c) SAM 03, (d) SAM 04, (e) SAM 05, (f) SAM 06.

TABELA 4.2 - Energias de *band gap* das nanopartículas sintetizadas.

Amostras	Energias de <i>Band Gap</i> (eV)
SAM 01	2,99
SAM 02	2,98
SAM 03	2,94
SAM 04	2,92
SAM 05	2,92
SAM 06	2,87

O aumento na absorção luminosa e atividade fotocatalítica na região visível das amostras N:TiO<sub>2</sub> é considerado como uma consequência da adição níveis energéticos disponíveis no *band gap* (FIGURA 4.6). Quando ocorre a absorção de um fóton de luz com energia maior ou igual a energia de *gap* do catalisador, ocorre a separação de um elétron da camada de valência para a camada de condução, e, forma-se, um “buraco” na camada de valência. O buraco da camada de valência é um agente redutor, podendo oxidar poluentes à minerais. No caso de amostras de catalisadores dopadas com nitrogênio, níveis de energias adicionais estão disponíveis entre a camada de valência e condução, reduzindo a energia de *band gap*, promovendo assim a fotoindução de carga geradas pela irradiação da luz visível (Figura 4.6) (BERANEK et al., 2007). Provavelmente esses estados podem efetivamente reter buracos foto gerados em energias maiores. Além disso, a presença desses novos níveis permite a geração de cargas foto geradas quando iluminados com luz visível.

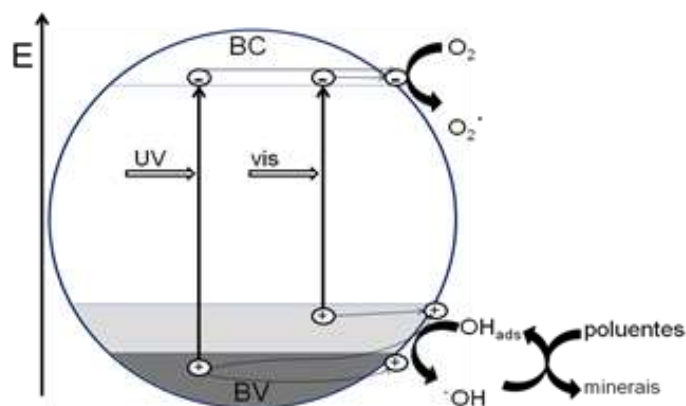


Figura 4.6: Esquema simplificado da geração de carga através de irradiação de luz visível em catalisadores dopados com nitrogênio.

Para confirmar a dopagem de N e os estados químicos em que N encontra-se na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , foram obtidos espectros de XPS das amostras SAM 01 e SAM 06 (FIGURA 4.7). A TABELA 4.3 apresenta a composição de superfície das amostras. A presença em maior quantidade de nitrogênio na amostra SAM 06 é evidente, tanto pela composição das amostras (TABELA 4.3), quanto pelo pico do N1s nos espectros de XPS das amostras dopada e não dopada. Pode-se observar que, a porcentagem inicial de uréia não foi totalmente incorporada nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (TABELA 4.3). Para a amostra SAM 06, onde inicialmente foi adicionado 2% de N, uma dopagem efetiva de 1,2% foi observada. Essa diferença de porcentagens determinada e adicionada de nitrogênio inicialmente pode ser causada devido, principalmente, ao tratamento térmico realizado.

A presença de grande quantidade de N na nanopartícula dopada (TABELA 4.3) é apresentada pelo espectro de XPS total e do espectro de XPS de N 1s (FIGURA 4.7B). O espectro de N 1s da amostra SAM 06 exibe um pico principal em torno de 400 eV, o qual foi inicialmente atribuído a quimisorção de nitrogênio ( $\gamma\text{-N}_2$ ) (YANG et al., 2006). Porém, a quimisorção de  $\text{N}_2$  em  $\text{TiO}_2$  em temperatura ambiente é questionável, já que a temperatura da sinterização tem grande influência na dopagem do  $\text{TiO}_2$  por N, aumentando a porcentagem de dopagem com o aumento da temperatura do método de síntese das nanopartículas. Essa variação de temperatura pode levar a um deslocamento no pico do N1s, devido a uma incorporação atômica do N na grade molecular do  $\text{TiO}_2$ , substituindo o O. Essa configuração substituída do N provoca uma maior eletronegatividade nos íons  $\text{O}^{2-}$ , intermediados pelo Ti, provocando uma alteração no pico N1s para energias maiores do que a energia de ligação do TiN (POPA et al., 2010). Quando o átomo de N apresenta-se no ambiente Ti-N, o pico do N1s é próximo de 396,9e V (HU et al., 2010, POPA et al., 2010).

Assim, após longo período de debates, o pico principal em 399,98 eV foi atribuído a dopagem de N intersticial, responsável pela diminuição de *band gap*, devido a criação de estados de defeitos adicionais entre a banda de condução e valência do semicondutor. De outro lado, esse pico pode ser deconvoluído em duas contribuições, em 400,5 eV, correlacionado com dopagem intersticial e em 398,3 eV, correlacionado com dopagem substitucional. Esse resultado, então, apresenta que a dopagem é distribuída entre intersticial e substitucional. Porém, níveis de energia



criados pela dopagem intersticial apresentam-se logo acima da banda de valência (0,14 eV) (defeitos), e conseqüentemente, impurezas de N intersticial podem atuar como receptores de buracos, os quais reduzem o poder de oxidação direta do N:TiO<sub>2</sub> no processo de fotocatalise, diminuindo a concentração de radicais (LEE et al., 2010). É possível observar que a amostra SAM 01 apresenta um pico no espectro de XPS em torno de 400,7 eV, o qual pode ser devido a calcinação ter ocorrido em atmosfera não controlada (ar), sendo possível a ocorrência de reações com átomos de N (impurezas). Não há indícios de formação de ligação Ti-N nos espectros de XPS. Assim, esses resultados claramente indicam que o método de dopagem empregado foi efetivo.

TABELA 4.3 – Composição determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raio X das nanopartículas.

<b>Elementos</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>2%N:TiO<sub>2</sub> (%)</b>
O (1s)	68,6	60,4
Ti (2p)	31,0	21,6
N (1s)	0,4	1,2

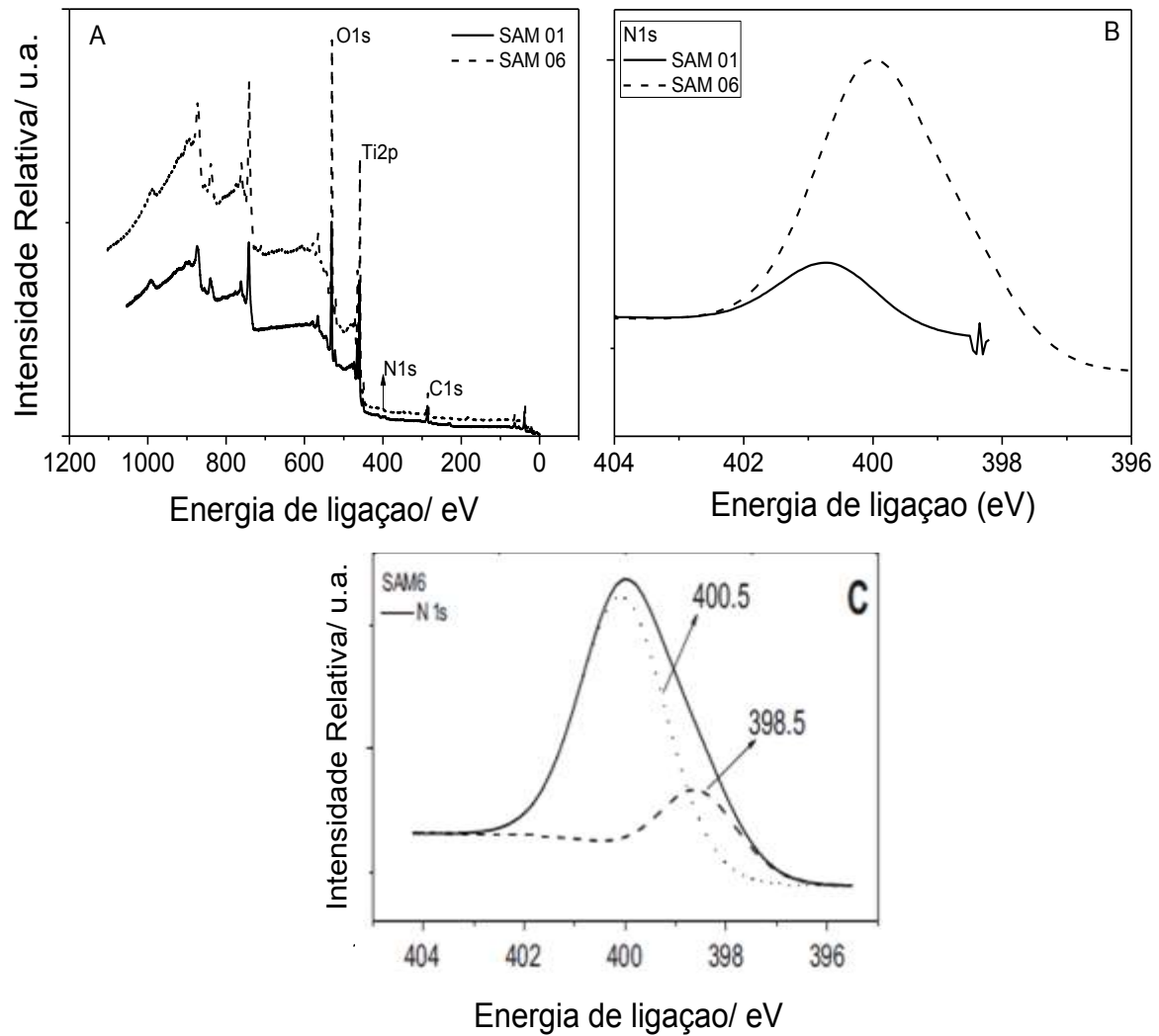


FIGURA 4.7 – (A) Espectro fotoeletrônico de raio X total (B) Espectro fotoeletrônico de raio X N 1s das amostras SAM 01 e SAM 06 (C) Apresentação do processo de deconvolução do pico em 399,98 eV para amostra SAM 06.

Para observar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em suspensão sob diferentes fontes luminosas, a análise da degradação de solução de Rhod-B sob irradiação UVC (intensidade máxima em 257 nm, FIGURA 4.8A) e visível (intensidade máxima em 440 nm, FIGURA 4.8B) catalisada pelas diferentes nanopartículas sintetizadas, foi realizada (FIGURA 4.7). Pelo gráfico de eficiência fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com diferentes fontes luminosas, a ordem da reação de fotodegradação foi determinada. A reação deve seguir a primeira ordem com relação à Rhod-B (MOURÃO et al., 2010), e a lei da cinética de reação pode ser descrita da seguinte forma:

$$v = \frac{-d[Rhod-B]}{dt} = k[Rhod - B][SA] \quad (24)$$

onde [SA] é a concentração de fotocatalisador (considerando a quantidade de sítios ativos) o qual é constante para determinada amostra. Assim:

$$\frac{-d[Rhod-B]}{dt} = k'[Rhod - B] \quad (25)$$

onde  $k' = k[SA]$  e integrando, obtém-se:

$$-\ln\left(\frac{[Rhod-B]}{[Rhod-B]_0}\right) = k't \quad (26)$$

De acordo com a equação apresentada, se  $\ln[Rhod-B]/[Rhod-B]_0$  é construído em função de t, uma linha retilínea deve ser obtida a qual a inclinação é  $k'$ , confirmando, assim, a ordem da reação de degradação como sendo pseudo primeira ordem. Um estudo comparativo dos parâmetros cinéticos da fotodegradação da Rhod-B com nanopartículas de  $TiO_2$  foi realizado. Porém, a degradação somente do corante pode não avaliar com precisão a atividade fotocatalítica intrínseca na região do visível do material sintetizado através do mecanismo de sensibilização do corante. Assim, um substrato sem coloração foi utilizado para demonstrar a atividade fotocatalítica no visível do material sintetizado. Uma análise da degradação da ametrina (um pesticida do grupo das triazinas) com carga positiva ( $pK_a = 4,1$ ), o qual deve interagir com a superfície do  $TiO_2$  sob irradiação UVC (FIGURA 4.9A) e visível (FIGURA 4.9B) foi realizada.

As constantes de degradação ( $k'$ ) ( $\text{min}^{-1}$ ) obtidas para a fotodegradação da Rhod-B e da ametrina sob irradiação UVC e visível são apresentadas na FIGURA 4.10, onde um gráfico de coluna representa os valores das constantes. É importante notar que os valores de  $k'$  para a ametrina sob luz visível são menores do que sob UVC na ordem de  $10^{-2}$ . O gráfico de coluna ilustra melhor o comportamento de aumento dos valores de  $k'$  com o aumento da porcentagem de dopagem.

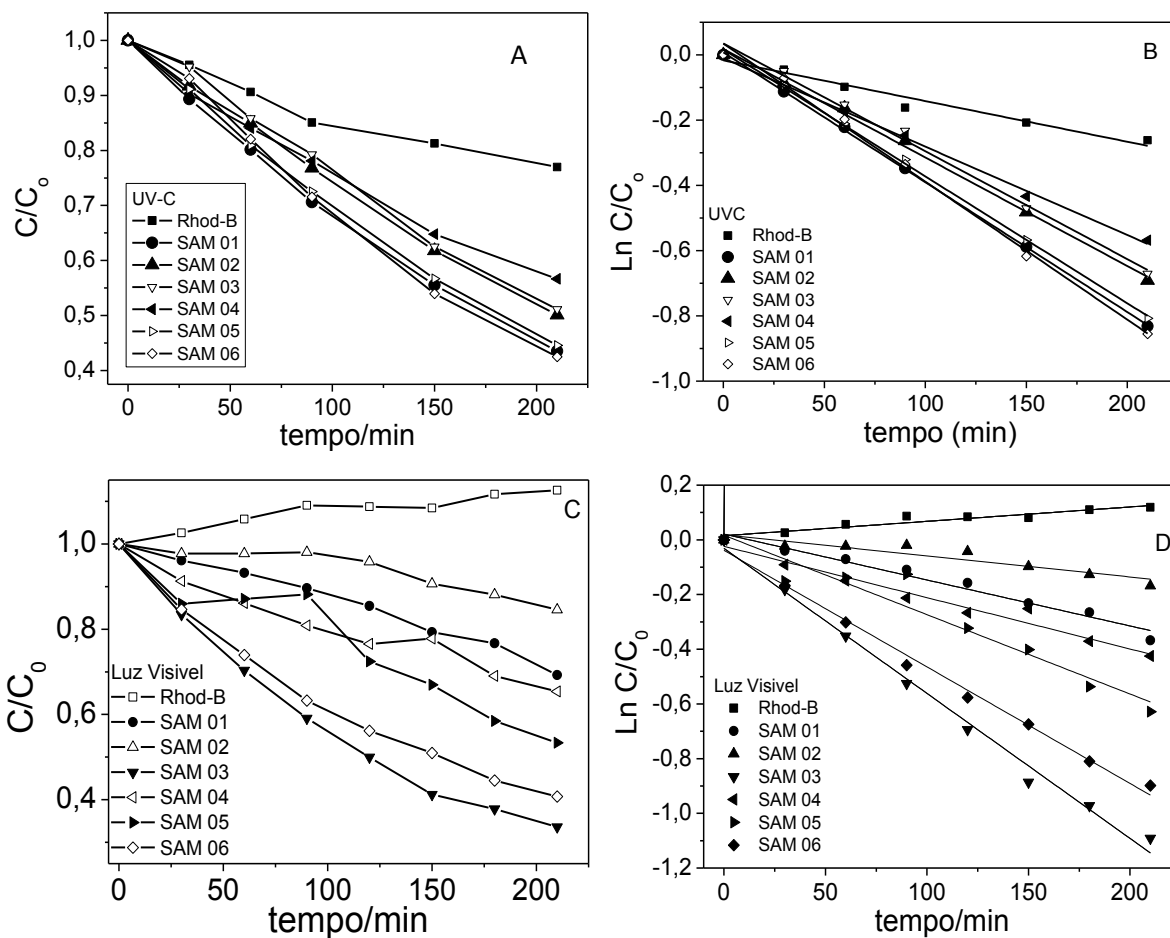


FIGURA 4.8 - Perfil de fotodegradação da solução de Rhod-B, usando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (C). Perfil do tratamento da relação  $\ln [\text{Rhod-B}]/[\text{Rhod-b}]_0$  pelo tempo sob irradiação UVC (B) e visível (D). SAM01 =  $\text{TiO}_2$ , SAM02 = 0,1%, SAM03 = 0,5%, SAM04 = 1,0%, SAM05 = 1,5%, SAM06 = 2,0% N: $\text{TiO}_2$ .

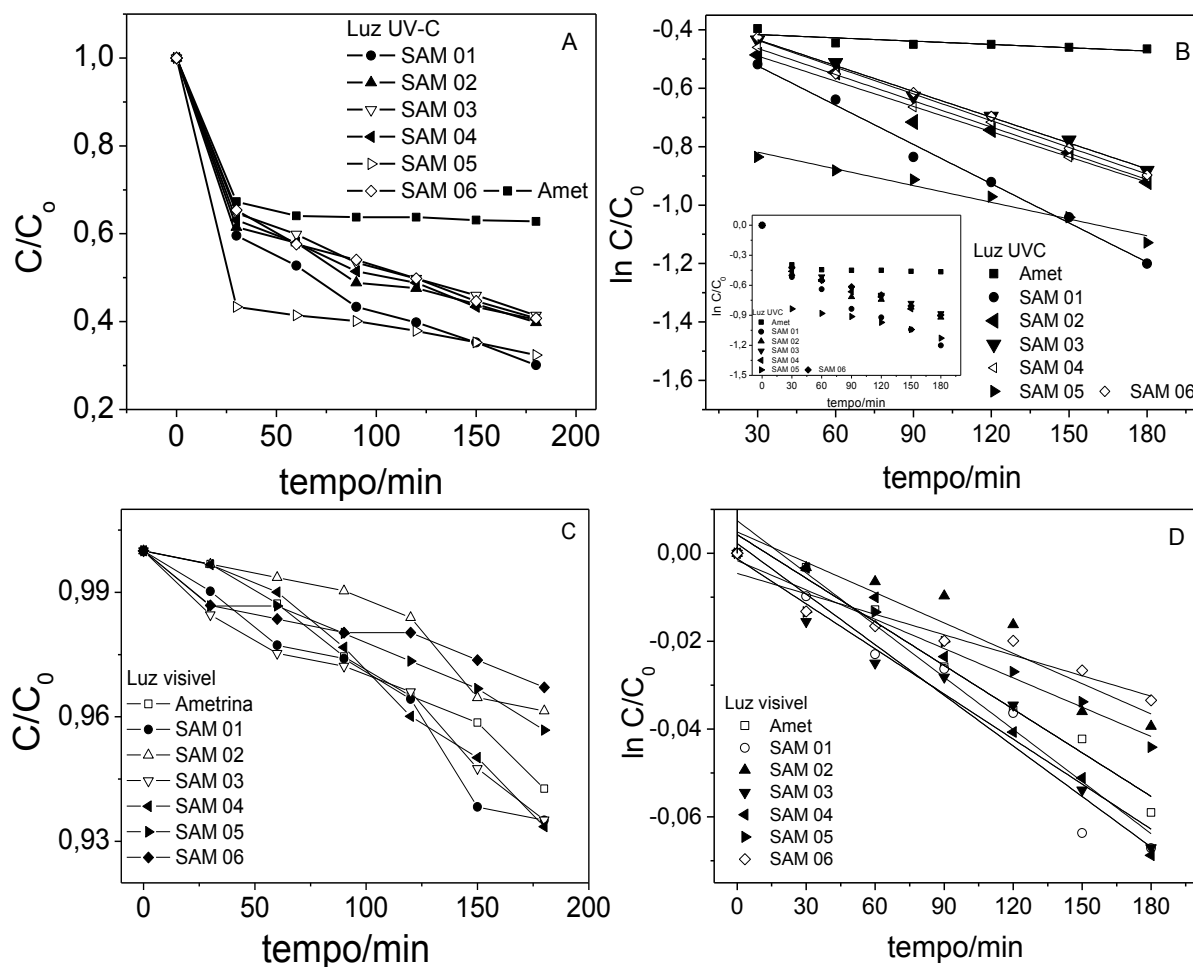


FIGURA 4.9 - Perfil de fotodegradação da solução de ametryn, usando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (C). Perfil do tratamento da relação  $\ln [Amet]/[Amet]_0$  pelo tempo sob irradiação UVC (B) e visível (D). SAM01 =  $\text{TiO}_2$ , SAM02 = 0,1%, SAM03 = 0,5%, SAM04 = 1,0%, SAM05 = 1,5%, SAM06 = 2,0% N: $\text{TiO}_2$ .

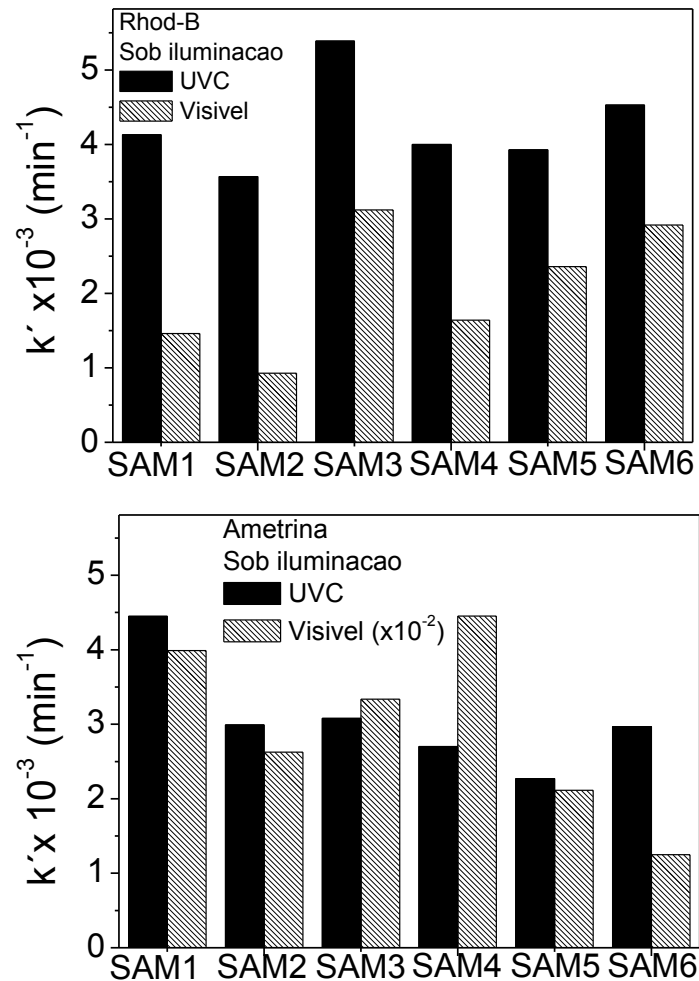


FIGURA 4.10 - Gráficos de coluna dos valores de  $k'$  sob irradiação UVC e visível para (A) solução de Rhod-B e (B) solução de ametrina (valores  $10^{-2}$  menores sob irradiação visível). SAM 01 =  $\text{TiO}_2$ , SAM 02 = 0,1%, SAM 03 = 0,5%, SAM 04 = 1,0%, SAM 05 = 1,5%, SAM 06 = 2,0% N: $\text{TiO}_2$ .

Para a degradação de Rhod-B, dois perfis similares podem ser observados. Primeiramente, sob irradiação UVC, a constante de degradação diminui com a utilização da amostra SAM 03 com um leve aumento com a amostra SAM 04. A tendência não é alterada até a amostra SAM 06. O perfil fotocatalítico está de acordo com os resultados para a área superficial (AS), ou seja, o menor valor observado para SAM 03 é coincidente com a redução do valor de AS. Por outro lado, o valor observado para a amostra SAM 06 pode ser apenas um efeito do aumento da AS. Porém, essa característica (AS) não é suficiente para explicar tal variação, já que a menor AS não indica necessariamente a menor atividade fotocatalítica, e outras hipóteses são necessárias. Pode ser possível que pequenas quantidades de N favoreçam a dopagem intersticial do N na estrutura do  $\text{TiO}_2$ ,

enquanto que, com a utilização de maiores quantidades de N, favoreçam a dopagem substitucional do N. Porém, faz-se necessário informações adicionais para confirmar essas hipóteses, as quais serão apresentadas posteriormente.

Sob irradiação visível, o perfil de degradação da Rhod-B é similar a um comportamento sinusoidal com os maiores valores de constantes das amostras SAM 03 e SAM 06. A amostra SAM 03 apresenta a melhor eficiência sob luz UVC, mesmo apresentando a menor AS. Quando comparados com as outras porcentagens de dopagem, é evidente que ocorra uma dopagem ótima, ou seja, uma porcentagem ótima de nitrogênio utilizada para a dopagem que favoreça a atividade fotocatalítica na região do UVC, e para os outros valores de dopagens, alguns fatores estruturais (como vacância de oxigênio, relação entre N intersticial e substitucional, etc) podem influenciar na eficiência da atividade fotocatalítica. Resultados similares são apresentados na literatura (LIVRAGHI et al., 2008; GOLE et al., 2004).

Na degradação da ametrina, pode-se observar uma diminuição brusca e rápida da concentração inicial para todas as amostras, inclusive amostra controle de ametrina sem catalisador, quando iluminada a concentração da mesma com luz UVC, não observável o mesmo comportamento sob luz visível. Esse comportamento pode representar fotólise direta sob irradiação UVC, a qual é potencializada na presença de todos os catalisadores, mas sem grandes alterações comportamentais entre as amostras. Esse comportamento foi observado para outras triazinas como atrazina a qual foi previamente estudado pelo grupo de pesquisa e acredita-se que o perfil de degradação seja similar ao da ametrina (MALAGUTTI et al., 2009). Após esse período de degradação inicial (FIGURA 4.9A), uma cinética de primeira ordem pode ser observada com os valores de  $k'$  calculados. Para determinação dos valores de  $k'$ , nesse caso, não foi adotado o primeiro valor na relação de  $\ln[Amet]/[Amet]_0$  pelo tempo (Insert da FIGURA 4.9B), assim foi calculado utilizando somente os valores restantes (FIGURA 4,9B). Esses valores apresentam o comportamento similar a degradação da Rhod-B com um pequeno aumento nas constantes de degradação na região da luz visível para a amostra SAM 04.

Para melhor compreender as características que mais afetam e/ou influenciam na atividade fotocatalítica, foi realizado um teste estatístico, o qual determina a relação entre duas variáveis quantitativas e suas respectivas dependências lineares, conhecido como correlação de Pearson (P) (TABELA 4.4). Foi avaliada a influência da área superficial, do ponto isoelétrico e da energia de

*band gap* nos valores de  $k'$ , utilizando os coeficientes da correlação de Pearson (P). Para a Rhod-B, nenhuma variável apresenta correlação com os valores de  $k'$ , porém para a ametrina, é possível observar uma correlação dos valores de IEP, indicando que características superficiais podem ter importantes valores na degradação de compostos orgânicos. Em geral, pode ser observado que a variação nos valores de  $k'$  indica um valor ótimo entre as amostras SAM 03 e SAM 06 para Rhod-B e ametrina. Provavelmente a redução dos valores de  $k'$  para maiores percentuais de N pode ser relacionado com espalhamento de luz devido a mudança de coloração das amostras.

TABELA 4.4 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson (P) para valores de  $k'$  com área superficial (AS), IEP e energia de *band gap*.

	AS	IEP	Energia de <i>band gap</i>
<b>Ametrina - UVC</b>	-0,32	-0,32	0,59
<b>Ametrina – visível</b>	-0,41	-0,97	0,55
<b>Rhod-B – UVC</b>	-0,29	-0,16	-0,29
<b>Rhod-B - visível</b>	0,18	0,19	-0,69

Porém, a influência da dopagem de N na degradação da ametrina é claramente menos importante quando comparada com a degradação do corante. Esse resultado confirma o mecanismo de sensibilização por corante que ocorre na degradação da Rhod-B (FIGURA 4.11A) porém não ocorre na degradação da ametrina (FIGURA 4.11B), devido a sua não coloração. Na realidade, o efeito esperado da dopagem de N é a geração de níveis doadores ou aceptores na região de *band gap* do TiO<sub>2</sub>. Qualquer nível criado indica uma redução no caminho de energia da transferência eletrônica no mecanismo de sensibilização do corante (FIGURA 4.11A). Como observado, um substrato que não interage com a luz incidente (ametrina), não será fortemente afetado como um corante, já que o mecanismo de degradação será menos modificado (FIGURA 4.11B). Esse resultado é muito importante, pois apresenta que a natureza do substrato possui papel crucial na efetividade da dopagem de N:TiO<sub>2</sub> e aumento da atividade fotocatalítica.



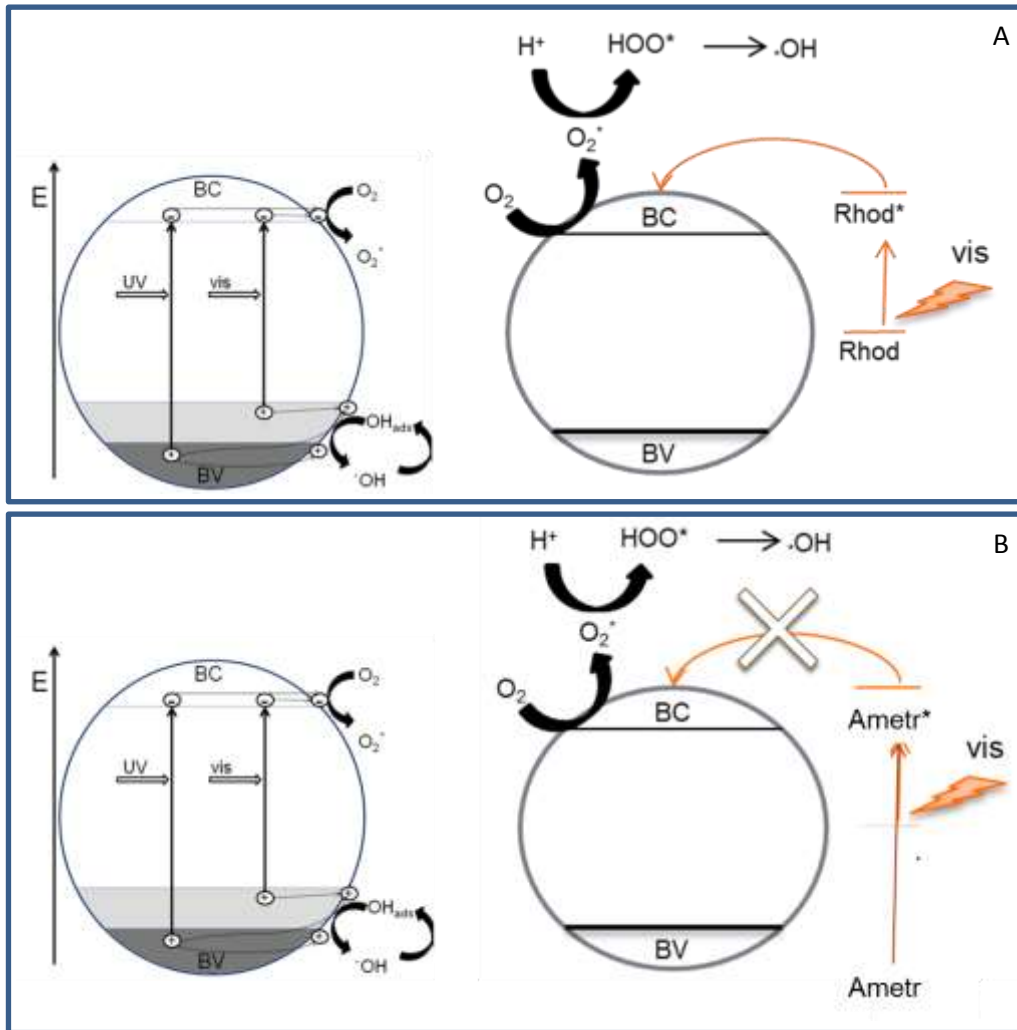


FIGURA 4.11 – Diagrama dos mecanismos de degradação da (A) rodamina B, apresentando o mecanismo de sensibilização de corante e (B) da ametrina, sem o mecanismo de sensibilização de corante.

## 4.2 - Influência da temperatura e tempo de calcinação na dopagem Intersticial/substitucional do N na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>.

No item anterior, foi apresentada a síntese de nanopartículas por um método de dopagem simples, rápido e eficiente. As nanopartículas foram caracterizadas, apresentando a fase cristalina anatase e alterações na energia de *band gap* após a dopagem. Essa alteração na energia de *band gap* alterou consideravelmente a atividade fotocatalítica das nanopartículas com soluções de Rhod-B e ametrina sob luz visível e UVC. Essa alteração na eficiência de degradação pode estar relacionada também com a relação entre N intersticial/substitucional na dopagem.

Para maiores investigações, foram sintetizadas diferentes nanopartículas em várias temperaturas de calcinação. Primeiramente, foi realizado um tratamento térmico nas nanopartículas em atmosfera não controlada (ar) (SAM 07 = 400 °C por 2 horas; SAM 08 = 380 °C por 6 horas; SAM 09 = 350 °C por 12 horas; SAM 10 = 350 °C por 6 horas). Posteriormente, foi adicionado uréia, com objetivo de dopagem a 2% de N, pois foi uma das porcentagens que apresentou melhor atividade fotocatalítica, e calcinadas a 450 °C por 2 horas em forno com atmosfera de N<sub>2</sub>, com objetivo de evitar maiores perdas da uréia. Essas nanopartículas obtidas foram caracterizadas igualmente as anteriores e atividade fotocatalítica pôde ser correlacionada com a razão entre N intersticial e substitucional.

A FIGURA 4.12 apresenta o difratogramas de raio X das nanopartículas. O pico principal característico da fase anatase (101) está presente em todas as amostras. Picos do rutilo ou de fase do TiN não foram observados. Assim, o método de síntese e a atmosfera redutora suprime a transformação anatase-rutilo. Também, a condição tempo-temperatura de calcinação dos pós não apresenta nenhum efeito aparente na fase final das amostras após a calcinação em atmosfera de nitrogênio.

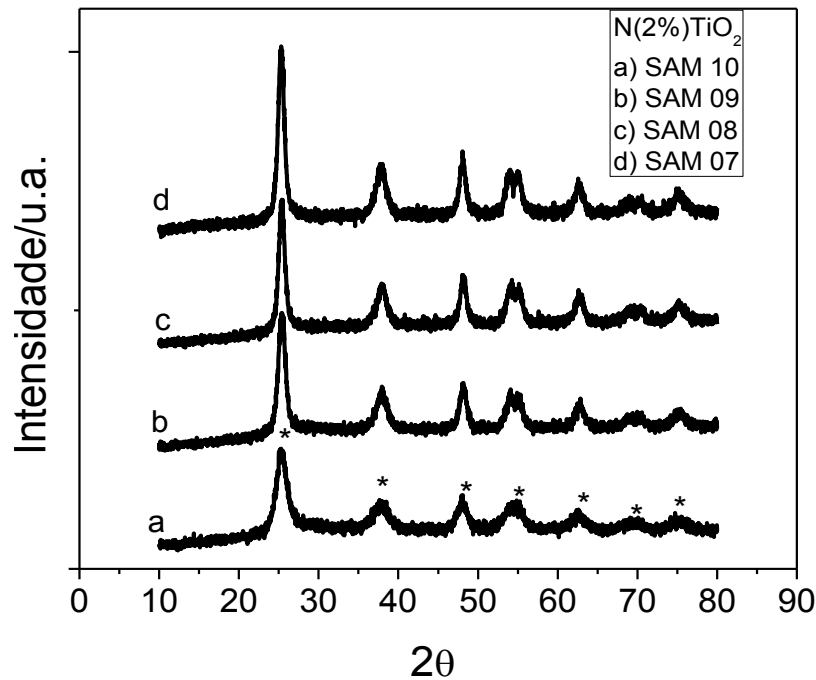


FIGURA 4.12 – Difração de raio-X das amostras sintetizadas (a) SAM 10, (b) SAM 09, (c) SAM 08, (d) SAM 07.

O tamanho do cristalito foi estimado, assim como as nanopartículas previamente sintetizadas, pela equação de Scherrer e é apresentado na TABELA 4.5. Os resultados apresentados revelam que o tamanho do cristalito possivelmente depende das condições tempo-temperatura das diferentes amostras. Por exemplo, pode ser observado que para a amostra SAM 10 e SAM 08, uma pequena variação de temperatura pode possibilitar o aumento do tamanho do cristalito. Além de que, as amostras SAM 09 e SAM 08 apresentam um período longo de calcinação a uma menor temperatura e, aparentemente, apresentam o mesmo efeito no crescimento do cristalito, assim como, a amostra SAM 07 e SAM 08, as quais apresentam relativamente um período curto de tempo de calcinação a altas temperaturas. Como a forma de dopagem foi a mesma para todas as amostras, somente alterando tempo e temperatura de calcinação, pode ser assumido que o carbono residual da resina polimérica de Ti<sup>4+</sup> pode contribuir para um atraso no crescimento do cristalito durante a incorporação de nitrogênio.

A área superficial das nanopartículas, como para as nanopartículas previamente sintetizadas, foi determinada pelo método BET e é apresentada na TABELA 4.5. Como pôde ser observado, a amostra calcinada à 350 °C por 6 horas apresenta uma maior área superficial do que as outras amostras. A aglomeração de pequenas partículas a alta temperatura de calcinação (SAM 07 e SAM 08) resulta na

redução da área superficial (TABELA 4.5), como também observado nas imagens de microscopia (FIGURA 4.13). O mesmo efeito é evidente nas amostras calcinadas por um longo período (SAM 09)

TABELA 4.5 - Área Superficial, Tamanho do cristalito e energia de *band gap* das nanopartículas sintetizadas.

<b>Amostras</b>	<b>BET (AS) (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>	<b>Energia de <i>Band gap</i> (eV)</b>
<b>SAM 07</b>	104,51	7	3,05
<b>SAM 08</b>	104,03	8	3,15
<b>SAM 09</b>	116,69	7	3,13
<b>SAM 10</b>	210,95	5	2,88

A FIGURA 4.13 apresenta as imagens da microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas sintetizadas, as quais demonstram a predominância de morfologia esférica na formação de agregados, sugerindo que a dopagem de nitrogênio não altera a morfologia da superfície das nanopartículas, mas sim o tamanho das partículas. O tamanho de partícula estimado nas imagens não está de acordo com o calculado pelas medidas de DRX devido à presença de grandes agregados construídos de pequenos cristalitos.

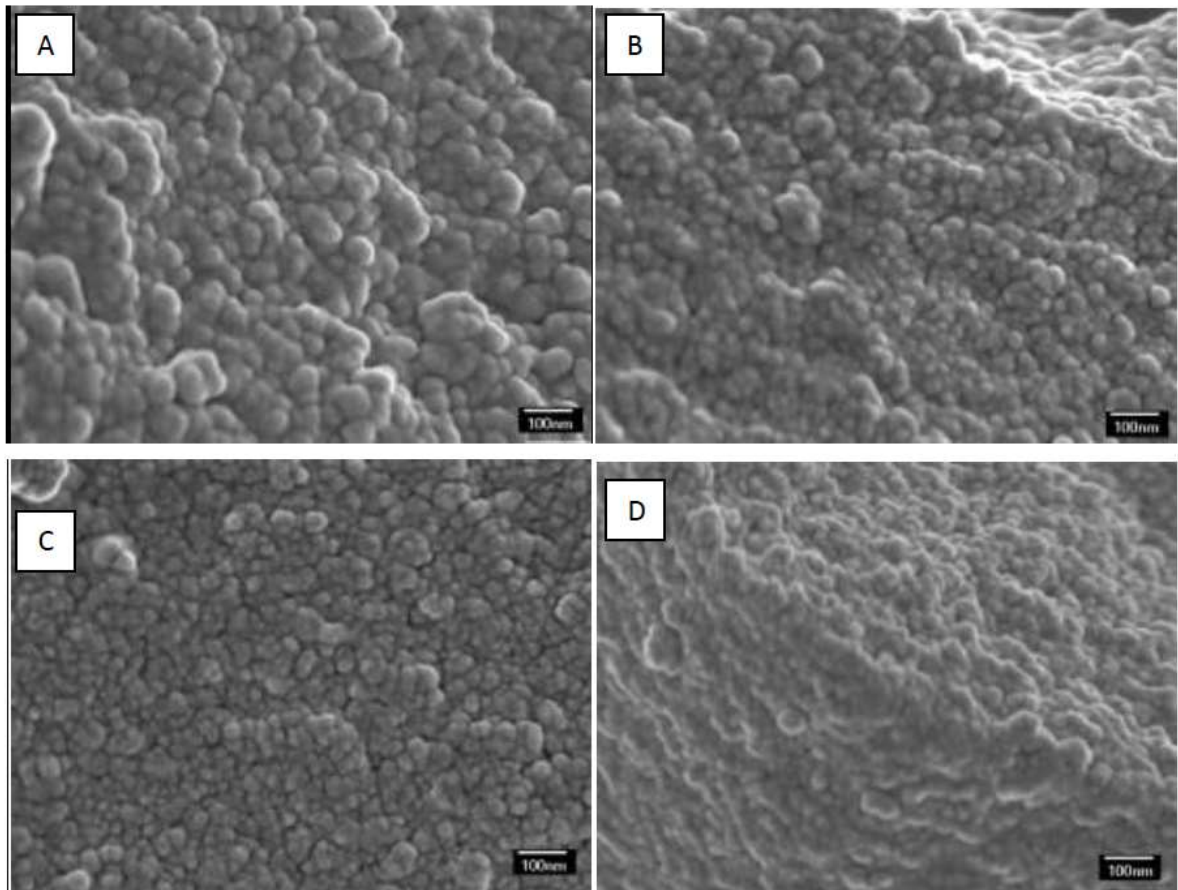


FIGURA 4.13 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras das amostras sintetizadas (A) SAM 09, (B) SAM 10, (C) SAM 08, (D) SAM 07.

A FIGURA 4.14 apresenta a relação das funções modificadas de Kubelka-Munk vs. comprimento de onda das amostras. A energia de *band gap* das amostras foi determinada similarmente a determinação realizada para as amostras anteriores e apresentada na TABELA 4.5. Em geral, as amostras dopadas apresentam menores valores de energia de *band gap* do que a amostra não dopada (3,2 eV) (BURDA et al., 2003), variando de 2,88 a 3,15 eV, o qual pode ser atribuída a incorporação de N na estrutura do  $\text{TiO}_2$ . A amostra SAM 10 exibe uma diminuição significativa da energia de *band gap* comparado as outras amostras, porém apresenta um ombro no espectro de absorção adicional (380 – 420 nm). Pode ser assumido que as características ópticas, nesse caso, são atribuídas ao carbono referente à pirólise incompleta da resina de  $\text{Ti}^{+4}$ , a baixas temperaturas, e pequenos períodos de calcinação (SAM 10).

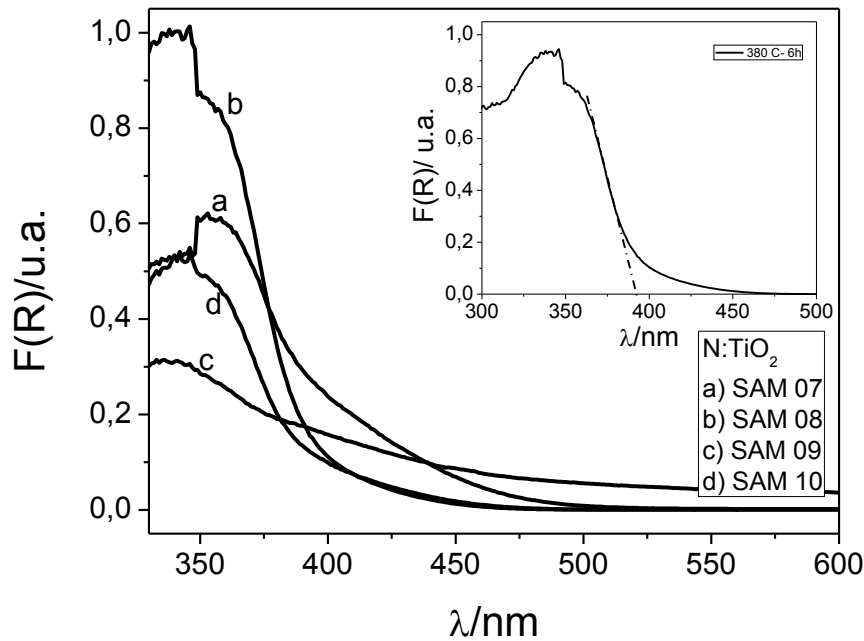


FIGURA 4.14 - Espectros de reflectância difusa UV-vis das nanopartículas (a) SAM 07, (b) SAM 08, (c) SAM 09, (d) SAM 10. Insert: espectro de reflectância difusa UV-vis da amostra SAM 08 apresentando como determinar a energia de *band gap*.

As medidas de espectroscopia Raman foram determinadas para amostras e são apresentados na FIGURA 4.15, confirmando a fase anatase presente em todas as amostras correspondentes pelos picos localizados em 145, 393, 519 e 646  $\text{cm}^{-1}$ . A amostra SAM 10, a qual apresenta uma diminuição de energia de *band gap* de 0,32 eV, não apresenta nenhum modo claro da fase ativa anatase, mesmo que a presença da fase anatase seja confirmada nas medidas de DRX. A discrepância observada pode ser associada com a sensibilidade da técnica espectroscopia Raman à coloração das amostras, já que com o aumento da dopagem, a coloração amarelada torna-se mais escura. Em particular, essa amostra (SAM 10) apresenta uma coloração escura devido aos resíduos de carbono ainda presentes na amostra pelo processo de síntese utilizado. Novamente, a presença de rutilo não é confirmada nas amostras.

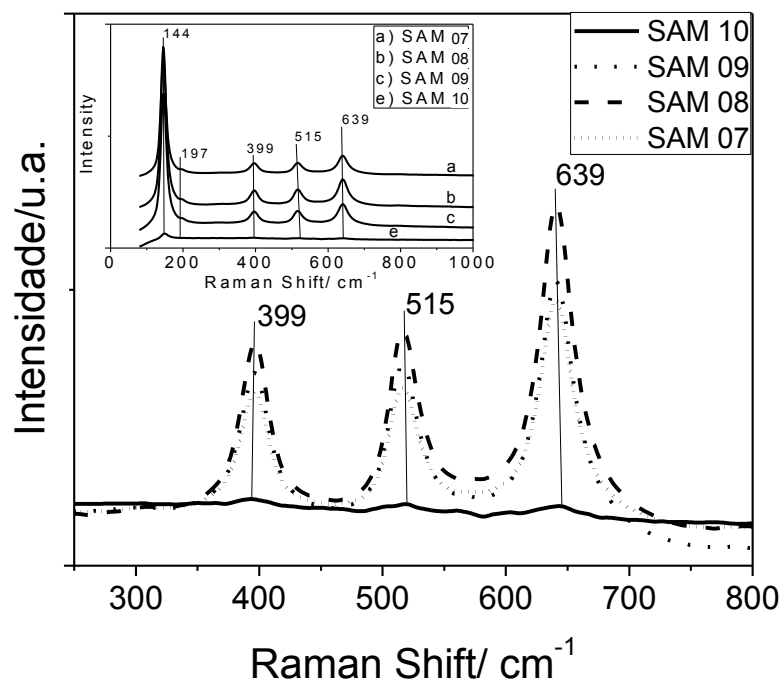


FIGURA 4.15 - Espectro Raman entre 250 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Insert: Espectro Raman entre 0 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  das amostras (a) SAM 07, (b) SAM 08, (c) SAM 09, (d) SAM 10.

A influência da rotina de calcinação (tempo e temperatura) na composição química das amostras dopadas foi investigada através dos espectros de XPS do Ti 2p e N 1s. A FIGURA 4.16A apresenta os espectros de Ti 2p, nos quais pode-se observar que todas as amostras dopadas, incluindo o  $\text{TiO}_2$  não dopado, apresentam dois principais picos referentes as transições de Ti ( $2p^{1/2}$ ) e Ti ( $2p^{3/2}$ ), com energias de ligação alterando-se de 464 eV para 458 eV, respectivamente, sendo resultado similar aos das amostras previamente caracterizadas. É possível notar que em temperaturas mais elevadas (SAM 07) o sinal de Ti é alterado para valores de energia de ligação menores comparado ao  $\text{TiO}_2$  não dopado, indicando a presença de ligações Ti-O-N. Essa alteração pode ser atribuída a modificações ocasionadas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , após a dopagem de nitrogênio, a qual pode afetar a atividade fotocatalítica. Geralmente, as ligações Ti-O-N apresentam menores energia de ligação do que as ligações do  $\text{TiO}_2$ . No caso da amostra SAM 10, nenhuma alteração no valor de energia de ligação do Ti foi observada, indicando que a amostra SAM 10 apresenta similaridades estruturais com o  $\text{TiO}_2$  não dopado.

O espectro de XPS de N 1s das amostras dopadas é apresentado na FIGURA 4.16B. O sinal em aproximadamente 400 eV, aceito como dopagem do nitrogênio intersticial, é evidente em todas as amostras. Em 398 – 399 eV, o sinal confirma a presença também de nitrogênio substitucional nas amostras SAM 10,

SAM 09 e SAM 08. A intensidade relativa dos picos desse espectro das amostras dopadas revela que amostras a baixas temperaturas, SAM 10 e SAM 09, apresentam uma quantidade maior de nitrogênio que as amostras calcinadas em altas temperaturas. Os espectros fotoeletrônicos de raio X da amostra SAM 10 para N intersticial e substitucional são apresentados separadamente na FIGURA 4.16B, devido a alta intensidade do resultado da análise. Assim, a temperatura de calcinação elevada diminui a possibilidade de incorporação de N.

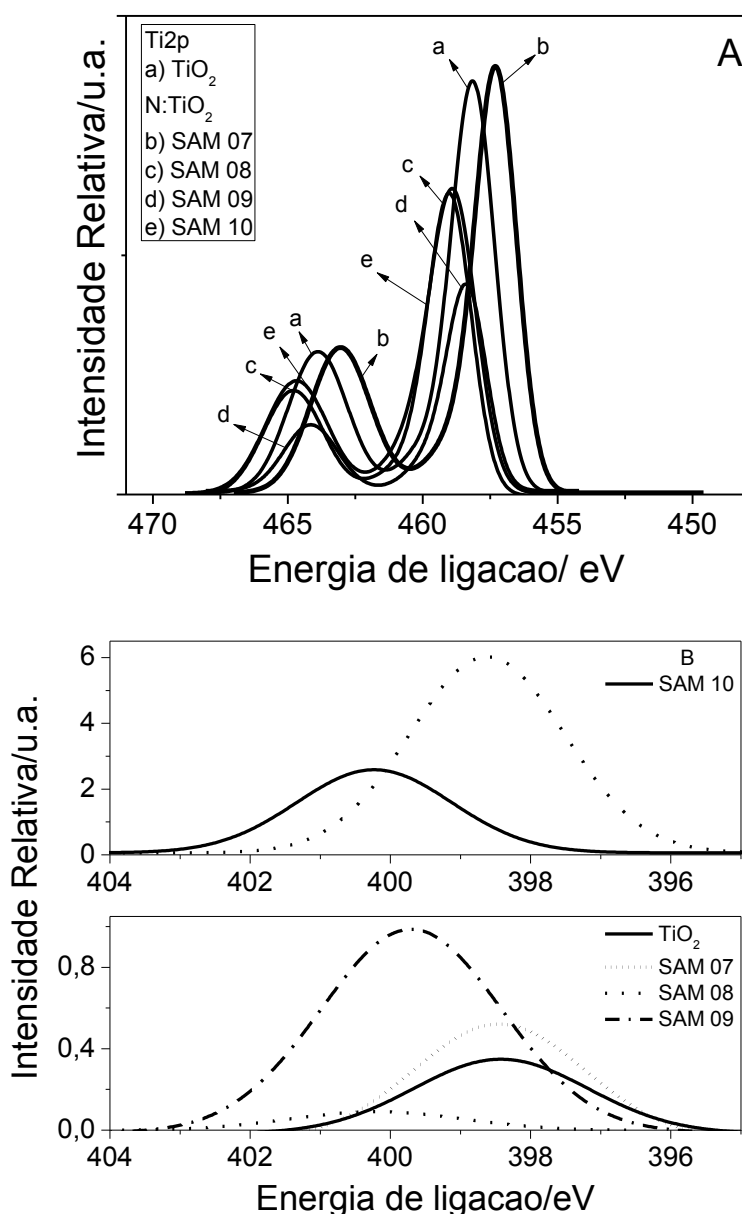


FIGURA 4.16 - Espectros fotoeletrônico de raio X (A) Ti 2p de (a) TiO<sub>2</sub>, (b) SAM 07, (c) SAM 08, (d) SAM 09, (e) SAM 10 e (B) Espectros fotoeletrônico de raio X N 1s de TiO<sub>2</sub>, SAM 07, SAM 08, SAM 09, SAM10.



Para melhor entendimento no efeito da temperatura de calcinação na dopagem de N na forma intersticial e substitucional, a quantidade de nitrogênio total assim como a quantidade de nitrogênio substitucional e intersticial foram estimadas por XPS (TABELA 4.6). O nitrogênio total foi quantificado pela área (integração) sob o sinal de N no espectro de XPS e a quantidade de nitrogênio substitucional e intersticial foi determinada pela decovolução do pico referente ao N em dois outros picos. Como pode ser observado na TABELA 4.6, a porcentagem de N na amostra SAM 10 é extremamente alta comparada as outras amostras, em particular, essa amostra apresenta dois sinais no espectro de N 1s de XPS (FIGURA 4.16B).

É interessante notar que a quantidade de N intersticial e substitucional nas amostras depende da temperatura e tempo de calcinação das mesmas. Quando a temperatura de calcinação é realizada próxima a uma temperatura de cristalização da fase anatase, isto é 450 °C, a formação de N intersticial pode ser favorecida mais do que N substitucional (SAM 07 e SAM 08). Em alguns casos, N substitucional pode ser completamente ausente (SAM 07). Esse comportamento sugere que durante o processo de dopagem, se o material inicial estiver cristalino (ligações Ti-O fortes), a substituição do oxigênio pelo nitrogênio é prevenida (SAM 07). Em contradição, baixas temperaturas de calcinação facilitam a formação de N substitucional devido a estrutura amorfa dos pós precursores (SAM 10 e SAM 09).

É importante observar que a amostra SAM 10 apresenta maior quantidade de N substitucional do que intersticial, o qual pode contribuir para uma significativa diminuição da energia de *band gap* da amostra. Além do que, N substitucional é reportado como o principal estado do nitrogênio na dopagem para a diminuição da energia de *band gap* devido ao acoplamento entre os estados N 2p e O 2p (LEE et al., 2010). Nitrogênio intersticial, em contrapartida, pode criar subníveis energéticos localizados logo a cima a banda de valência (0,14 eV), os quais podem não contribuir para a diminuição da energia de *band gap*. Na verdade, os subníveis energéticos adicionais criados pelo N intersticial atuam como sequestradores de buracos, o que pode diminuir o poder oxidante das amostras.

TABELA 4.6 - quantidade de N total, porcentagem de N intersticial e substitucional e relação entre N substitucional e intersticial.

<b>amostra</b>	<b>N total</b>	<b>N intersticial (%)</b>	<b>N substitucional (%)</b>	<b>N substitucional/ N intersticial</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,00	1,00	0	0
<b>SAM 07</b>	1,49	1,00	0	0
<b>SAM 08</b>	0,27	0,89	0,11	0,12
<b>SAM 09</b>	3,12	0,50	0,50	1,01
<b>SAM 10</b>	24,19	0,32	0,71	2,24

O desempenho fotocatalítico das nanopartículas dopadas está apresentado na FIGURA 4.17 para a degradação da Rhod-B e FIGURA 4.18 para a degradação da atrazina (atraz). Da relação de eficiência fotocatalítica das nanopartículas, foi extraída a ordem de reação sendo de primeira ordem em relação à concentração do composto orgânico, ou seja, pseudo primeira ordem global. A Rhod-B e atraz apresentam a mesma tendência fotocatalítica sob irradiação UVC e visível, ou seja, a atividade fotocatalítica das amostras sob irradiação UVC aumenta com o aumento da temperatura e sob irradiação visível, as amostras SAM 07 e SAM 09 apresentam os melhores resultados, tanto para Rhod-B quanto para atraz. Em geral, as constantes de degradação para a Rhod-B (corante) sob irradiação UVC e visível apresentam valores maiores do que para a atraz (sem cor). A intenção de avaliar o comportamento fotocatalítico de um composto colorido e outro não é devido as possíveis diferenças no mecanismo de foto degradação, devido principalmente ao mecanismo de sensitização de corante. SOARES et al., 2011a apresentam que compostos contendo cor e não coloridos possuem mecanismos de degradação diferenciados, o que pode influenciar na eficiência fotocatalítica final das nanopartículas dopadas com N.

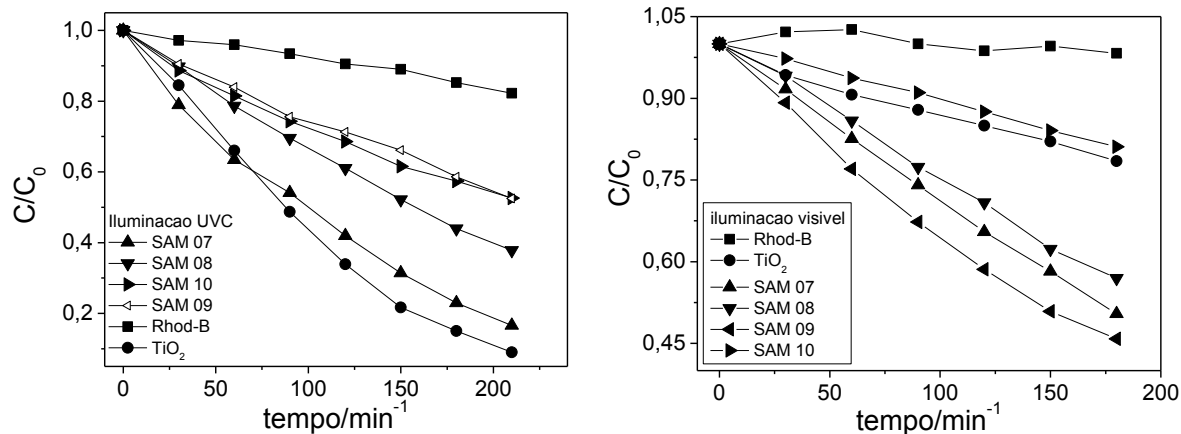


FIGURA 4.17 - Perfil da fotodegradação da Rhod-B utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (B).

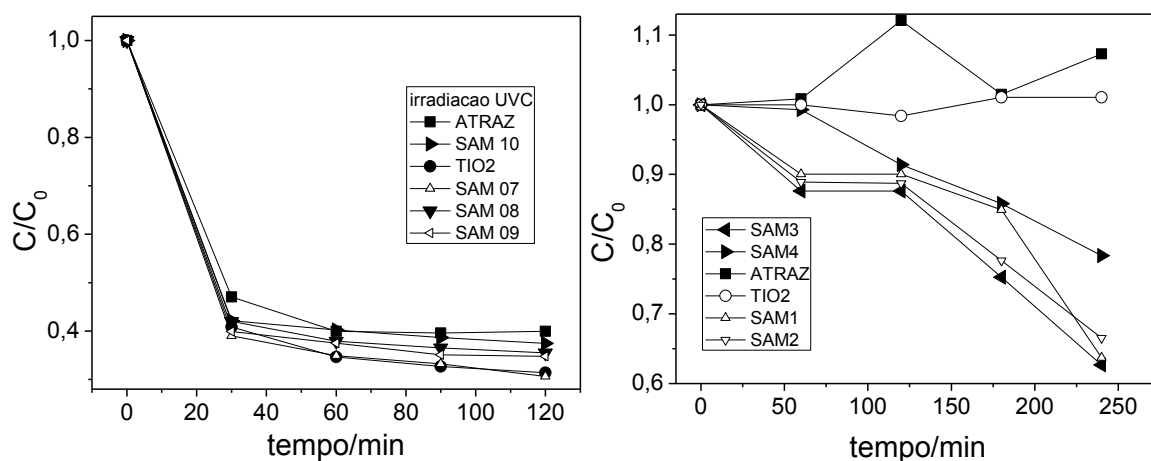


FIGURA 4.18 - Perfil da fotodegradação da Atrazina utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (B).

A FIGURA 4.19 apresenta a relação em gráfico de barras das constantes de degradação da Rhod-B e da atrazina, tanto para irradiação UVC quanto para visível, catalisadas pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas.

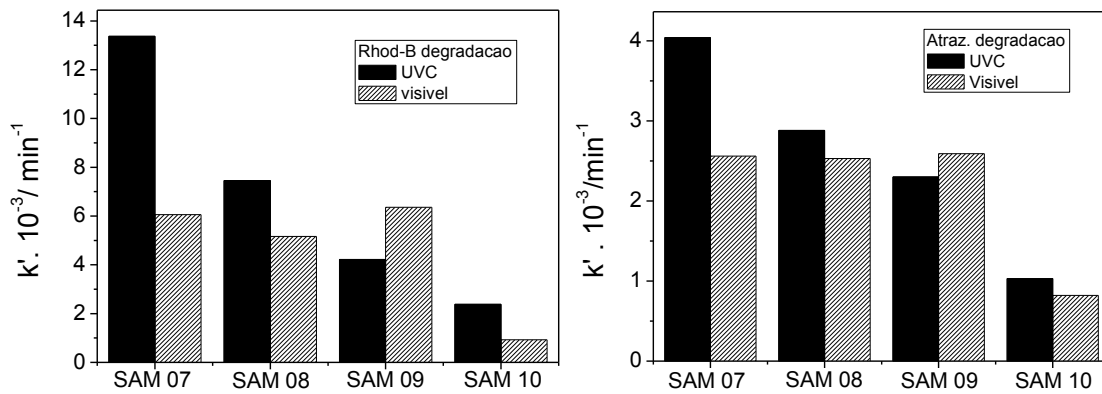


FIGURA 4.19 – Gráfico de barras das constantes de degradação para Rhod-B e atrazina sob irradiação UVC e visível.

Para os resultados apresentados, primeiramente para a iluminação na região do ultravioleta, as amostras calcinadas em temperaturas maiores (SAM 07 e SAM 08) apresentam melhores atividades fotocatalíticas. Os resultados do XPS indicam que quando a intensidade do sinal do N aumenta, a atividade fotocatalítica no UV diminui, ou seja, um aumento na quantidade de N representa uma diminuição na atividade no UV. Por exemplo, as amostras que apresentam maior quantidade de N (SAM 09 e SAM 10), apresentam, também, menores atividade no UV.

Já quando as amostras são iluminadas na região do visível, as amostras SAM 09 e SAM 07 foram identificadas como as mais ativas após a dopagem de N, sugerindo que a eficiência fotocatalítica na região do visível não deve ser necessariamente dependente apenas da diminuição da energia de *band gap*, porém de vários fatores como quantidade e tipo de N presente nas amostras. Pode-se observar, pelos resultados do XPS, que a quantidade de nitrogênio influencia positivamente na atividade fotocatalítica na região do visível até certo nível (porcentagem), o qual, acima desse dado valor, a atividade no visível diminui. A amostra SAM 10 apresenta maior quantidade de N e a menor atividade no visível. Provavelmente, a quantidade de nitrogênio na amostra esteja acima da quantidade ótima definida para uma boa atividade fotocatalítica no visível. Assim, pode-se observar que quantidades muito altas de N podem ser prejudiciais para a atividade fotocatalítica no UVC e visível. Uma quantidade ótima de N para uma melhor atividade fotocatalítica no UVC e visível pode ser estimada pelo comportamento analisado nas amostras.

A correlação de Pearson (P) foi realizada para determinar o grau de correlação entre a atividade fotocatalítica, tanto na região UVC quanto visível, com

as espécies de nitrogênio (substitucional e intersticial), determinadas nas amostras (TABELA 4.7). Como qualquer outro coeficiente de correlação, P pode variar entre -1 até +1, com -1 ou +1 implicando em uma relação linear exata e 0 resultando em nenhuma relação. Valores positivos de P indicam correlação positiva entre as variáveis e valores negativos, correlação negativa entre as variáveis. Assim, N intersticial apresenta efeito positivo na atividade fotocatalítica na região do UV, ou seja, com o aumento da porcentagem de N intersticial, a atividade fotocatalítica no UV aumenta também.

TABELA 4.7 – Coeficientes da correlação de Pearson (P) entre as constantes de degradação da rodamina B e atrazina com porcentagens de N intersticial, substitucional e relação entre N substitucional e intersticial para as amostras SAM 07, 08, 09 e 10.

	<b>UVC</b>	<b>Vis</b>	<b>UV</b>	<b>Vis</b>	<b>Energia de</b>
	<b>Rhod-B</b>	<b>Rhod-B</b>	<b>atriz.</b>	<b>atriz.</b>	<b>band gap</b>
<b>N intersticial</b>	0,926	0,656	0,945	0,729	0,574
<b>N substitucional</b>	-0,922	-0,678	-0,950	-0,749	-0,597
<b>N substitucional/ N intersticial</b>	-0,843	0,172	-0,942	-0,890	-0,777

Em geral, em uma amostra pode ser observada a presença de N substitucional quanto intersticial dependendo do método de dopagem e cada espécie irá contribuir positivamente ou negativamente para a performance do catalisador sob irradiação visível ou UV. Uma relação fortemente negativa indica que quando razão entre N substitucional e intersticial aumenta, a atividade fotocatalítica diminui. Foi observado, também, que a ausência de N substitucional apresenta bons resultados para atividade no UVC, sendo que a amostra SAM 07 confirma esse comportamento. Aparentemente, mesmo apresentando valores de N substitucional baixos como 0,11 (SAM 08), a atividade fotocatalítica diminui aproximadamente pela metade. Assim, quando há a presença das duas espécies de N na amostra, a quantidade de N intersticial irá controlar a atividade fotocatalítica no UV.

A atividade fotocatalítica na região do visível apresenta resultados de correlação de Pearson moderadamente negativos e positivos para N substitucional e intersticial, respectivamente. Nesse caso, não é possível afirmar que uma espécie apresenta maior influencia na atividade fotocatalítica do que a outra quando as duas

estão presentes na amostra. Porém, os valores das constantes (FIGURA 4.19) e a quantidade de N intersticial e substitucional na TABELA 4.6 revelam que, a amostra com quantidade iguais de N intersticial e substitucional (SAM 09) apresenta a maior atividade fotocatalítica na região do visível. Valores de eficiência fotocatalítica são também semelhantes para as amostras com N intersticial acima de 50%. Um significativo decréscimo na atividade fotocatalítica pode ocorrer para amostras com valores de N intersticial menores do que 50% (SAM 07). Assim, é possível afirmar que a atividade fotocatalítica na região do visível apresentam melhores resultados quando a quantidade de N intersticial é semelhante à quantidade N substitucional ou superior a 50%.

O teste estatístico realizado com o valor de energia de *band gap* revelou que N intersticial e substitucional apresentam fraca correlação, porém a razão entre as duas espécies apresenta uma correlação moderadamente negativa com o valor de *band gap*. Se a razão entre N substitucional e intersticial aumenta, o valor de *band gap* diminui. Esse comportamento pode ser explicado pela combinação do efeito de sobreposição dos orbitais O 2p e N 2p causado pelo N substitucional e formação de defeitos entre a banda de valência e condução causado pelo N intersticial. Adicionalmente, a amostra SAM 07 apresenta que com uma dopagem alta, a diminuição do *band gap* também pode ser muito influenciada.

### 4.3 - Caracterização dos eletrodos com nanopartículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{N}:\text{TiO}_2$ .

Até o momento, foram realizadas a síntese das nanopartículas dopadas e sua caracterização. A avaliação da influência do tipo de dopagem (intersticial e substitucional) pôde ser correlacionada com a atividade catalítica. Nesse momento, as nanopartículas caracterizadas serão utilizadas na forma de eletrodo sólido, basicamente eletrodo de pasta de carbono, para avaliar algumas propriedades eletroquímicas das mesmas. A atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos também será avaliada pela degradação de solução de Rhod-B, assim como, a influência de diferentes fontes luminosas, aplicação de diferentes potenciais externos (potencial bias), etc.

Os eletrodos foram produzidos misturando 15%; 45% e 60% de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (m/m) com a pasta de grafite. Um eletrodo contendo 60% de  $\text{N}:\text{TiO}_2$  também foi construído. A porcentagem de dopagem utilizada para construção dos eletrodos foi de 2% de N. A FIGURA 4.20 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos diferentes eletrodos produzidos. Em todas as amostras é possível observar partículas grandes, aproximadamente 5 a 10  $\mu\text{m}$ , as quais podem ser atribuídas as partículas de grafite (apresentadas pela seta continua). Nos eletrodos com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , observa-se pequenos aglomerados (apresentados pela seta pontilhada), identificados como aglomerados de  $\text{TiO}_2$ .

A distribuição dos aglomerados ocorre entre as partículas de grafite e não sobre elas, indicando que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estão distribuídas na fase óleo do eletrodo. O mapeamento EDX (FIGURA 4.21), mostra que Ti é predominantemente localizado ao redor das partículas de grafite, sendo, também, um bom indicativo que a qualidade do eletrodo é determinada pelo grau de mistura na preparação do mesmo, já que as partículas de grafite apresentam-se duas ordens de magnitude maiores que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Não foi possível definir a presença de N nas partículas por mapeamento EDX, já que o pico correspondente ao N no espectro superpõe-se ao do O e Ti (SOARES et. al, 2011).

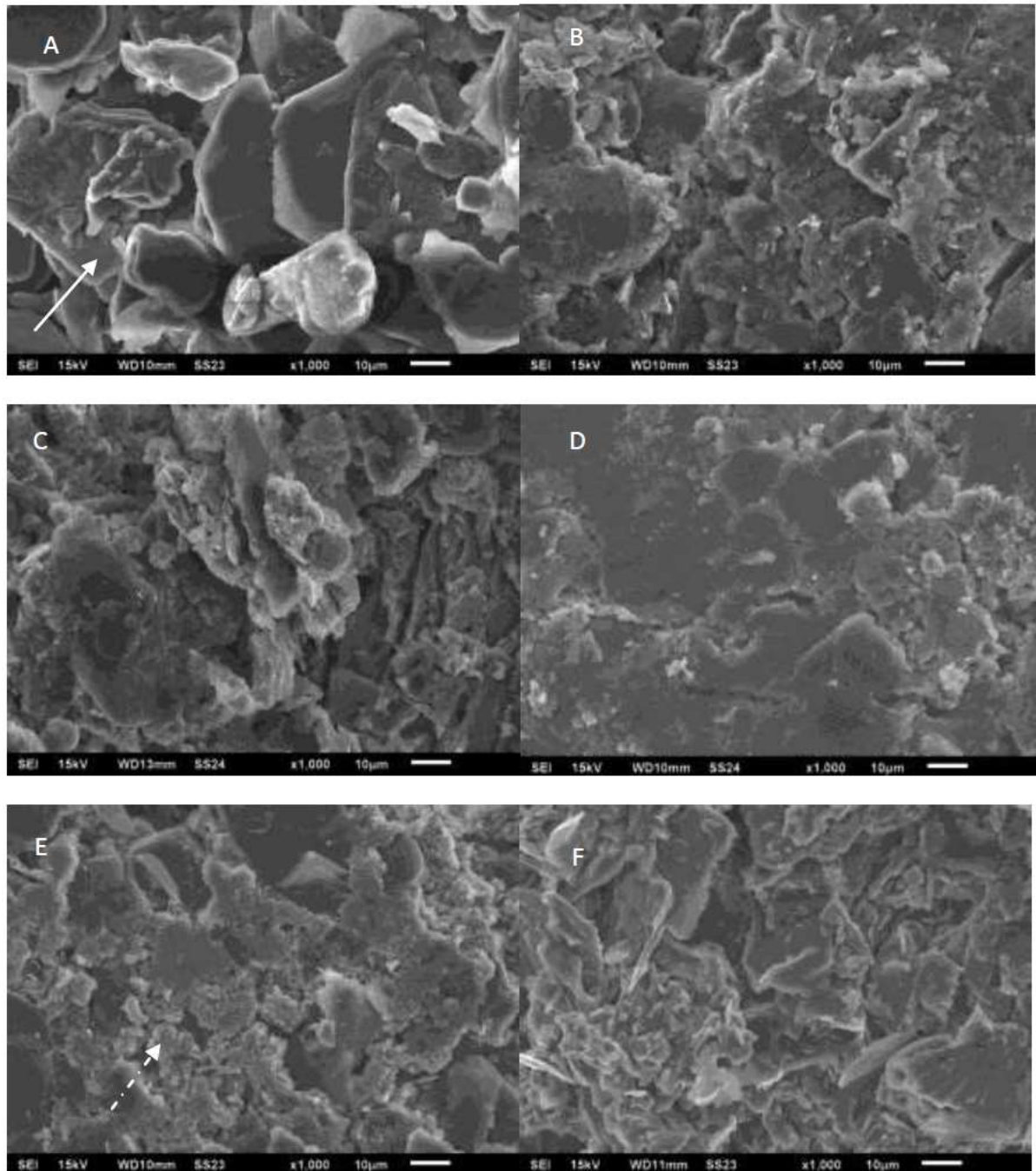


FIGURA 4.20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (A) eletrodo de pasta de carbono, (B) 15%, (C) 30%, (D) 45%, (E) 60% TiO<sub>2</sub>/pasta de carbono eletrodo, (F) 60% N(2%):TiO<sub>2</sub>.



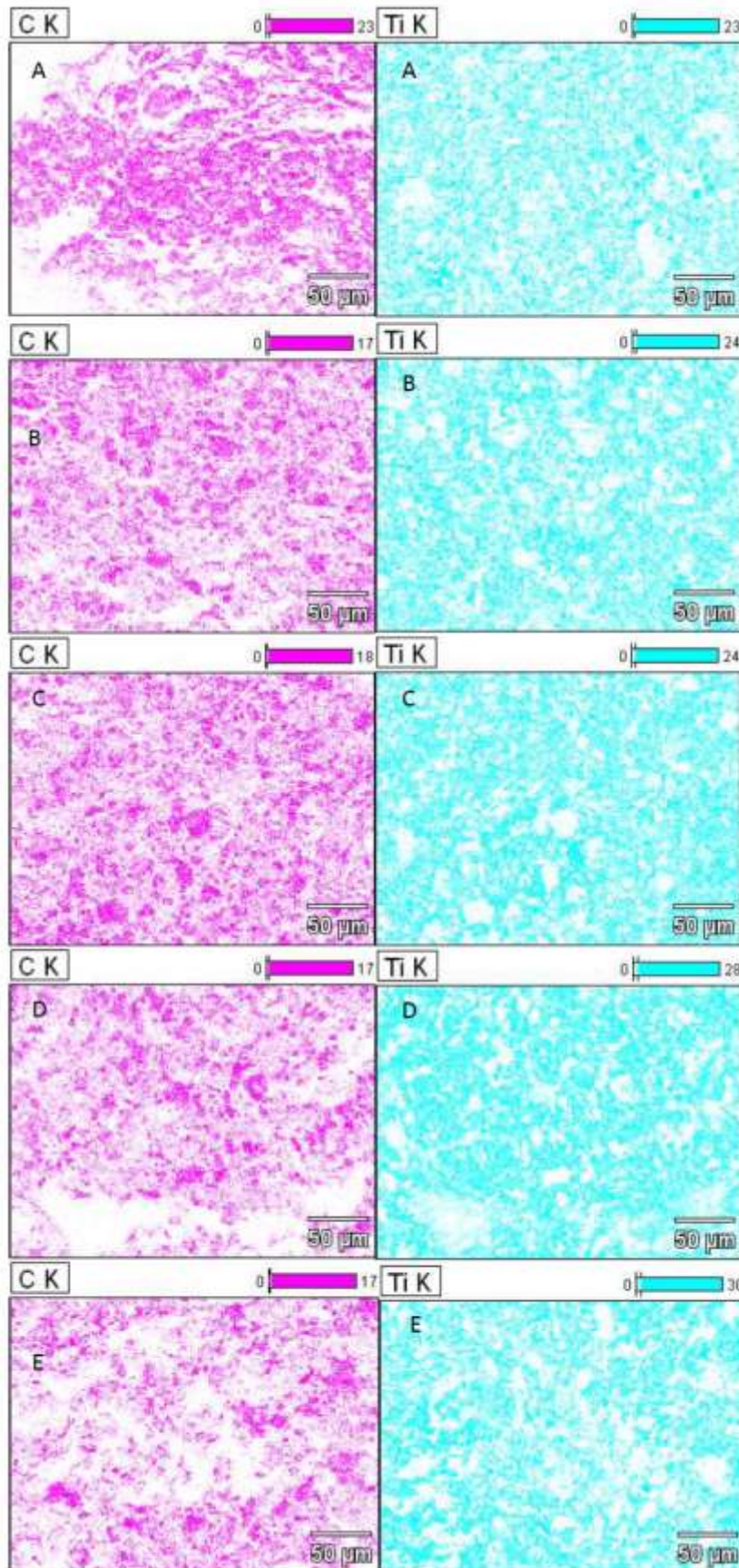


FIGURA 4.21 - Mapas de EDX de Ti e C para (A) 15%, (B) 30%, (C) 45%, (D) 60% de  $TiO_2$ /pasta de carbono eletrodo, (E) 60% N: $TiO_2$ /pasta de carbono eletrodo.

As relações corrente-potencial características (voltametrias cíclicas, CV) sem e com irradiação UVC a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , com fluxo de nitrogênio, utilizando o eletrodo de pasta de carbono com e sem  $\text{TiO}_2$  (15, 60% de  $\text{TiO}_2$  e 15%  $\text{N:TiO}_2$ ) ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) estão apresentadas na FIGURA 4.22. Os eletrodos apresentam 5 mm de espessura e a superfície geométrica de  $7,10 \text{ mm}^2$ . O fotoeletrodo contendo  $\text{TiO}_2$  exibiu uma densidade de corrente menor do que o eletrodo sem  $\text{TiO}_2$  (FIGURA 4.22A). Esse comportamento pode ser resultado da resistência final do eletrodo ter aumentado com o acréscimo de um semicondutor, causado por um efeito de mistura de fase. Sob irradiação UVC, a fotocorrente máxima aumenta nos dois casos, devido a um efeito fotoelétrico. Porém, esse aumento da fotocorrente é notadamente mais importante para o fotoeletrodo com  $\text{TiO}_2$ , o qual já é esperado devido a possibilidade da incidência de luz induzir a separação de cargas ( $e^-/h^+$ ), a qual reduz a resistividade do eletrodo. Quando a interface semicondutor-eletrólito é iluminada com uma energia maior do que a energia de *band gap* do semicondutor, pares  $e^-/h^+$  são fotogerados na superfície do eletrodo. A aplicação simultânea de um potencial positivo produz um deslocamento nas bandas de condução e valência, o qual causa uma separação das cargas fotogeradas mais eficientes. Essa separação de cargas aumenta a fotocorrente, tornando-se mais fácil seu fluxo e promovendo processos oxidativos de degradação. O gradiente de potencial eficientemente força os elétrons através do contra eletrodo, resultando em buracos fotogerados que reagem com  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  e fornecem radicais  $\text{OH}^\bullet$  ou mesmo reagem diretamente com os compostos orgânicos presentes na solução (PHILIPPIDIS et al., 2009).

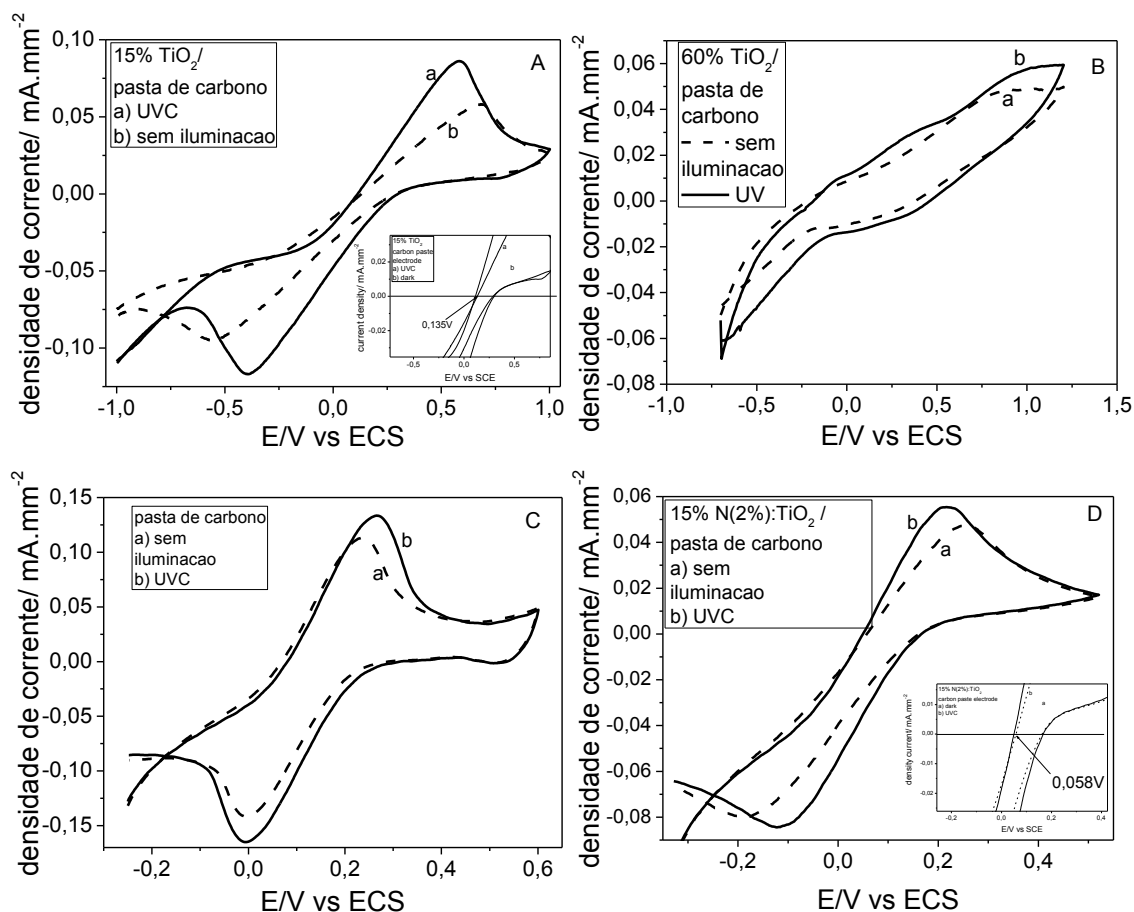


FIGURA 4.22 – Voltametrias cíclicas de (C) eletrodo de pasta de carbono, (A) eletrodo de (A) pasta de carbono contendo 15% de TiO<sub>2</sub>, (D) eletrodo de pasta de carbono contendo 15% N:TiO<sub>2</sub>, (B) eletrodo de pasta de carbono contendo 60% de TiO<sub>2</sub>, sem iluminação e com UVC, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0,05 mol L<sup>-1</sup>),  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,

Um índice muito importante na caracterização de eletrodos contendo semicondutores é o potencial de fotocorrente nula, como o próprio nome já diz, potencial em que corrente no fotoeletrodo seja nula. Esse valor de potencial indica o início da separação de cargas no interior do semicondutor, ou seja, potencial de *flatband*. O potencial de fotocorrente nula para o eletrodo contendo TiO<sub>2</sub> é de 0,135 V vs ECS e para o eletrodo com N:TiO<sub>2</sub> é de 0,058 V vs ECS (FIGURA 4.22). Esse resultado é semelhante ao apresentado por outros autores para eletrodos com filmes finos de TiO<sub>2</sub> (SAKAI et al., 2001; ABADIA et al., 2011). É comum a variação do potencial de flatband do semicondutor após o processo de dopagem do mesmo, sendo que essa variação ocorra para potenciais mais negativos. Potenciais de *flatband* mais positivos apresentam bandas de energia mais ascendentes, o que pode aumentar a barreira de transferência de carga (LI et al., 2012).

Quando a porcentagem de  $\text{TiO}_2$  nos eletrodos foi variada, os picos do par redox foram melhor observados com eletrodo de 15% de  $\text{TiO}_2$ , o que indica uma condição mais adequada para medidas de caracterização eletroquímica nessas condições. No eletrodos contendo 60% de  $\text{TiO}_2$ , os pares redox apresentam-se deformados, sem definição alguma. Esse comportamento pode ser esperado já que a fase condutora no eletrodo é o carbono. Conseqüentemente, altas porcentagens de  $\text{TiO}_2$  pode induzir uma maior resistividade.

O eletrodo de pasta de carbono com  $\text{TiO}_2$  15% não apresentou resultados satisfatórios quando utilizado nos experimentos fotoeletrocatalíticos. Aparentemente, esse eletrodo não possui uma quantidade de catalisador suficiente para degradar moléculas orgânicas em um intervalo de tempo considerável. Assim, o eletrodo de pasta de carbono com 60% de  $\text{TiO}_2$  foi utilizado para os experimentos fotoeletrocatalíticos, apresentando bons resultados.

#### 4.4 - Fotocatálise da Rhod-B com aplicação simultânea de potencial bias.

A aplicação de um potencial positivo nos fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  permite um gradiente de potencial no interior da camada do semicondutor, aumentando assim a separação física das cargas fotogeradas. Como resultado, a recombinação das cargas fotogeradas é reduzida, e um grande número de buracos estarão disponíveis para o processo de fotodegradação, aumentando assim a eficiência do processo consequente de degradação. Além de que, a constante de degradação fotoeletrocatalítica da Rhod-B nos fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  é sensível a diferentes fatores, incluindo o eletrólito suporte, a aplicação de potencial e intensidade luminosa, além da influência de outros parâmetros do processo de degradação discutidos posteriormente.

Durante 6 h de iluminação na região do UVC da superfície do fotoeletrodo contendo somente pasta de carbono, nenhuma fotólise significativa ou eletrólise foi observada. Esse comportamento confirma que a degradação da Rhod-B não é catalisada pela pasta de carbono. Em contrapartida, nos experimentos onde foram utilizados fotoeletrodos de pasta de carbono com 60% de  $\text{TiO}_2$ , nenhuma fotólise direta (processo utilizando somente iluminação UVC) ou eletrólise (somente utilizando aplicação de potencial externo positivo) da solução de Rhod-B foi observada quando esses tratamentos foram aplicados separadamente, como apresentado na FIGURA 4.23, indicando uma baixa eficiência dos processos. Porém, quando as duas técnicas (eletrólise e fotólise) são aplicadas concomitantemente, uma degradação significativa da solução de Rhod-B foi observada, sendo essa degradação dependente da polaridade do potencial aplicado (potencial positivo ou negativo).

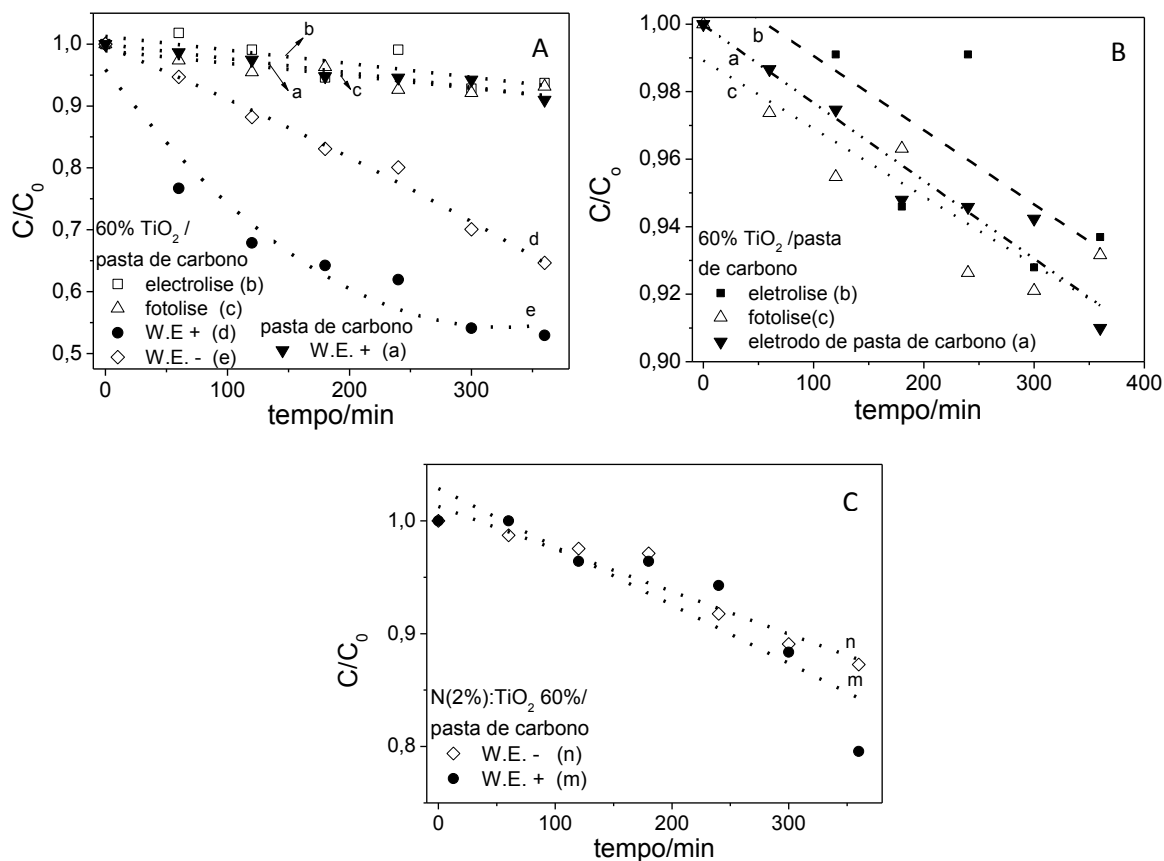


FIGURA 4.23 – (A) Perfil de degradação da Rhod-B por fotólise, eletrólise e fotoeletrocatalise, com eletrodo de pasta de carbono e eletrodo de pasta de carbono contendo 60% de  $TiO_2$  e (C) N(2%): $TiO_2$ . (B) Perfil de degradação da Rhod-B por fotólise, eletrólise (com eletrodo contendo 60%  $TiO_2$ ) e fotoeletrocatalise do eletrodo de pasta de carbono. As linhas tracejadas somente apresentam uma possível tendência e somente é um guia visual.

A diferença na velocidade de degradação quando aplicado potencial positivo e negativo pode ser explicada pelas diferenças que ocorrem nos níveis de energia ( $E$ ) no interior do semiconductor como também no nível de Fermi ( $E_{fb}$ ), quando o eletrodo é colocado em contato com a solução eletrolítica. Nesse caso podem ocorrer três diferentes situações, FIGURA 4.24:

- No equilíbrio, o nível de Fermi se iguala a energia do potencial redox da solução eletrolítica. Não ocorre transferência de carga e, nesse caso, esse potencial é conhecido como potencial *flatband*,  $E_{fb}$  (Figura 4.24 b).
- Quando aplicado um potencial externo (potencial bias) positivo ( $E > E_{fb}$ ), forma-se uma região de depleção (Figura 4.24 a), com deficiência de cargas. Nessa situação, a região de depleção aproxima-se do potencial de *flatband*.

c) Quando aplicado um potencial bias negativo, forma-se excesso de carga majoritária na região de acumulação (*accumulation region*).

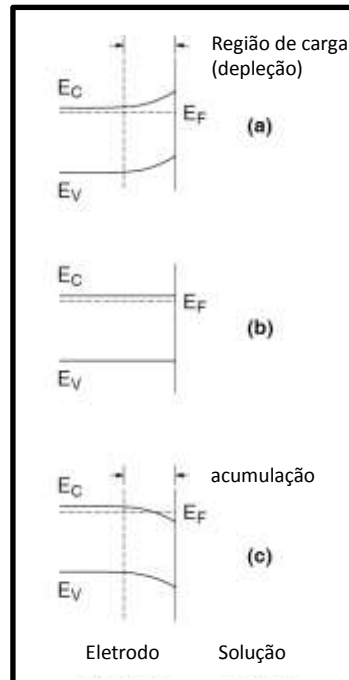


FIGURA 4.24 - Efeito da variação do potencial aplicado ( $E$ ) sob os níveis de energia do interior de um semicondutor do tipo n a)  $E > E_{fb}$ , b)  $E = E_{fb}$ , c)  $E < E_{fb}$ . (BOOT, 1998).

A habilidade de transferência de carga em um eletrodo com a presença de um semicondutor em solução depende se há uma região de depleção ou acumulação de cargas. Se houver uma região de acumulação quando aplicado um potencial negativo, o comportamento do eletrodo com semicondutor é similar ao de um eletrodo metálico, sendo que há um excesso de cargas disponíveis para transferência. Quando aplicado um potencial positivo, é criada uma região de depleção e ocorrem apenas algumas transferências de cargas, sendo a transferência eletrônica lenta. Porém, se o eletrodo é iluminado com energia suficiente, elétrons podem ser transferidos para a banda de condução. Se esse processo ocorre no interior de um semicondutor, é possível que ocorra a recombinação do elétron transferido e do buraco resultante. Mas, se ocorrer na superfície do semicondutor, o campo elétrico da região pode causar a separação de cargas.

No caso do  $\text{TiO}_2$ , um semicondutor do tipo  $n$ , quando aplicado um potencial positivo, as curvas de energia se deformam. Os buracos resultantes movem-se para a interface e os elétrons para o interior do semicondutor. Conseqüentemente, os buracos resultantes podem facilmente extrair elétrons das espécies em solução (oxidação) e o eletrodo com o semicondutor do tipo  $n$  pode ser classificado como fotoânodo (BOTT, 1998). Esse comportamento pode ser confirmado através do maior valor da constante de velocidade quando aplicado potencial positivo conjuntamente com irradiação UVC com o eletrodo com  $\text{TiO}_2$ , pois o potencial positivo aplicado produz um deslocamento da banda de condução, causando uma maior separação de cargas e aumentando a corrente e, conseqüentemente, promovendo um processo de degradação oxidativo mais efetivo. Utilizando uma polarização negativa, a efetividade do processo de degradação foi menor do que utilizando uma polarização positiva, porém, pelos resultados apresentados, a polarização negativa pode também resultar na separação de cargas e redução da recombinação das mesmas. Para o eletrodo contendo  $\text{N}:\text{TiO}_2$ , FIGURA 4.23, a polarização é menos efetiva do que para o eletrodo com  $\text{TiO}_2$ , embora implica na maior separação de cargas uma polarização positiva. As TABELA 4.8 e 4.9 sumarizam os valores de  $k'$ , assumindo uma reação de pseudo primeira ordem, segundo teoria previamente apresentada.



TABELA 4.8 - Constantes de degradação para a Rhod-B em diferentes condições com fotoeletrodo com (60%)TiO<sub>2</sub>.

	Potencial (V vs ECS)	Comprimento de onda	k' x 10 <sup>-4</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
a*	+2,0	UVC	2,41 ± 0,3	0,934
b	+2,0	-	2,27 ± 1,7	0,583
c	-	UVC	2,11 ± 1,5	0,799
d	+2,0	UVC	16,06 ± 0,9	0,902
e	-2,0	UVC	11,95 ± 2,4	0,976
f		UVC	16,10 ± 0,2	0,903
g	+2,0	Visível	4,36 ± 0,9	0,826
h		UVA	10,70 ± 0,9	0,971
i	+0,5		6,06 ± 1,7	0,653
j	+1,0		3,17 ± 1,5	0,372
k	+1,5	UVC	13,5 ± 0,9	0,883
L	+2,0		16,1 ± 2,4	0,973

\* Índices referentes a diferentes condições apresentadas nos gráficos.

TABELA 4.9 - Constantes de degradação para a Rhod-B em diferentes condições com fotoeletrodo com (60%)N:TiO<sub>2</sub>.

	Potencial (V vs ECS)	Comprimento de onda	k' x 10 <sup>-4</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
m	+2,0	UVA	4,02 ± 0,5	0,914
n	-2,0	UVA	5,68 ± 1,1	0,789
o		UVC	4,44 ± 1,0	0,741
p	+2,0	Visível	1,81 ± 0,5	0,874
q		UVA	5,37 ± 0,6	0,919
r	+0,5		3,84 ± 0,5	0,919
s	+1,0		9,45 ± 0,9	0,942
t	+1,5	UVA	3,41 ± 0,5	0,912
u	+2,0		9,41 ± 1,1	0,897

A FIGURA 4.25 apresenta a dependência da degradação da Rhod-B sob o comprimento de onda da luz incidente na solução quando utilizado eletrodo de pasta de carbono com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N}:\text{TiO}_2$ ; os resultados estão sumarizados nas TABELAS 4.8 e 4.9. Para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , uma degradação acelerada é obtida quando utilizada iluminação UVC, embora a iluminação UVA e visível também apresentem-se eficientes. A iluminação UVC apresenta o comprimento de máxima emissão em 250 nm com pouca irradiação em outros comprimentos de onda. Para a lâmpada UVA, o comprimento de onda máxima é de aproximadamente 350 nm e da lâmpada visível é de 550 a 700 nm. Devido a essas diferenças no comprimento de onda de emissão, e claramente ao valor de *band gap* das nanopartículas, a eficiência para a degradação de Rhod-B nessa condição é melhor para o comprimento de onda UVC.

Uma significativa diferença é observada quando comparados os resultados obtidos para o fotoeletrodo com nanopartículas e  $\text{N}:\text{TiO}_2$  (FIGURA 4.25). A degradação é mais eficiente sob irradiação UVA, o qual confirma a habilidade do método empregado para detectar diferenças de estrutura da nanopartícula. Esse resultado já era esperado devido a melhor eficiência observada para esse material dopado sob iluminação UVA e visível na fotodegradação com nanopartículas em solução. A constante de degradação para UVA apresenta-se maior do que para UVC e luz visível devido as diferenças de estruturas promovidas pela dopagem de N favorecendo a coleta de fótons de baixa energia, especialmente devido ao valor de *band gap* das nanopartículas dopadas.

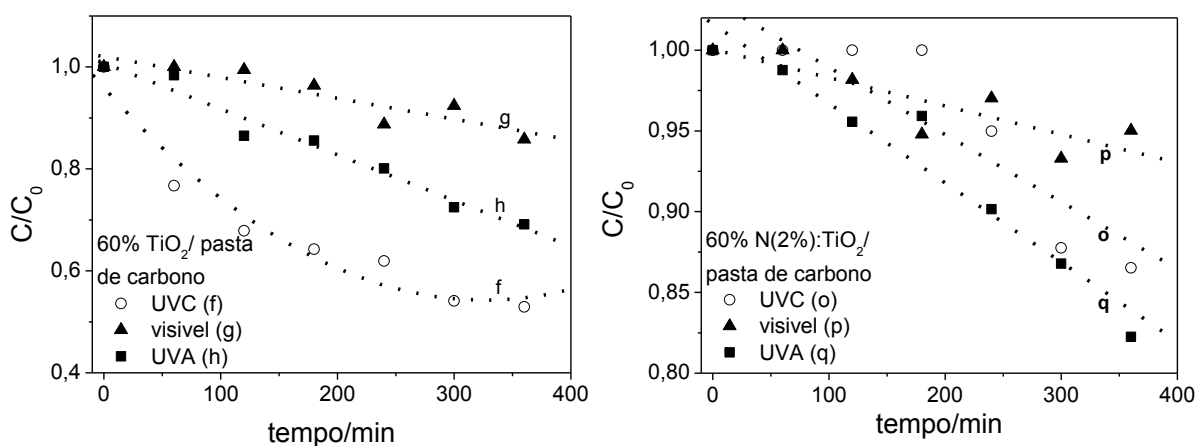


FIGURA 4.25 - Dependência da degradação da Rhod-B com o comprimento de onda de iluminação da superfície do fotoeletrodo de pasta de carbono com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N}(2\%):\text{TiO}_2$ .

A FIGURA 4.26 apresenta o efeito da variação do potencial bias sob a atividade fotoeletrocatalítica das nanopartículas com solução de Rhod-B. A eficiência da degradação aumenta com o aumento do potencial bias (TABELAS 4.8 e 4.9).

O potencial aplicado no eletrodo altera a banda de condução do fotoeletrodo com  $\text{TiO}_2$  e o transporte de elétrons no circuito elétrico. Porém, o potencial do eletrodo também pode afetar as reações eletroquímicas e adsorção e desorção da Rhod-B na superfície do eletrodo. Quando o potencial bias aumenta, a constante de degradação aumenta. Para o fotoeletrodo com  $\text{TiO}_2$ , o valor de  $k$  diminui quando o potencial aumenta até 1,0 V vs ECS., e sob potencial bias com maiores valores, a constante de degradação aumenta (FIGURA 4.26). Esse resultado pode ser melhor compreendido com o aumento da camada de carga do eletrodo e a distorção da banda energética, a qual pode resultar do aumento do potencial bias, que promove uma grande quantidade de fotoelétrons que percorre o fotoeletrodo. Assim, a separação das cargas fotogeradas aumenta e as reações competitivas de recombinação de cargas diminuem. Quando o potencial bias é maior do que potencial de *flatband* do semiconductor, ocorre um declínio nas reações de recombinação de carga. A separação de cargas, então, ocorre com o aumento da fotocorrente e em quantidade de espécies ativas, conseqüentemente, o valor da constante de degradação aumenta. Resultados similares são apresentados por MONTERO-OCAMPO et al., (2012), utilizando filmes finos de  $\text{TiO}_2$ .

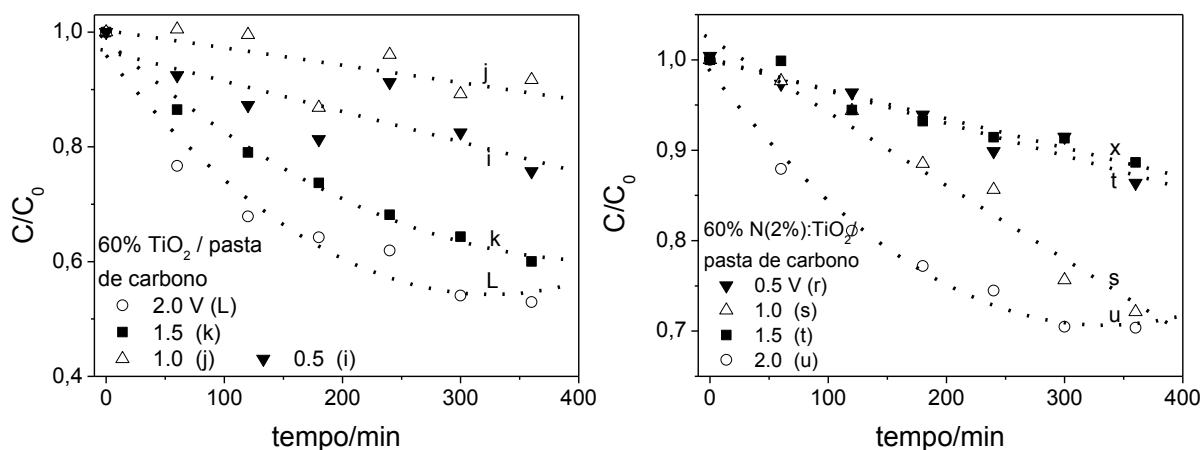


FIGURA 4.26 - Efeito do potencial bias sob a fotoeletrodegradação da solução de Rhod-B com fotoeletrodo de 60% de  $\text{TiO}_2$  e N(2%): $\text{TiO}_2$ .

O potencial, o qual a constante de degradação apresentou-se com o valor máximo, depende das condições empregadas durante o processo de síntese do fotoeletrodo porém aparenta ser menor do que +2,0 V vs ECS. Se o potencial exceder a esse valor, oxidação direta da H<sub>2</sub>O e Rhod-B pode ocorrer, e campo elétrico horizontal irá redirecionar íons e moléculas hidratados (Rhod-B) para longe da superfície do fotoeletrodo.

Quando diferentes valores de potenciais são aplicados na superfície do eletrodo com N:TiO<sub>2</sub>, FIGURA 4.26, o aumento da constante de degradação não apresenta-se linear com o aumento do potencial bias. Porém, semelhante ao comportamento do fotoeletrodo com TiO<sub>2</sub>, a constante de degradação apresenta-se com o maior valor quando utilizado potencial bias de +2,0V vs ECS. A constante de degradação sob potencial bias de 1,0 V vs ECS apresenta um valor semelhante ao de 2,0 V vs ECS. O valor de potencial o qual promove a separação de cargas no eletrodo com N:TiO<sub>2</sub> é menor do que no eletrodo TiO<sub>2</sub> devido ao menor valor de *band gap* da amostra dopada. A dopagem com N adiciona níveis de energia entre a banda de condução e de valência do TiO<sub>2</sub>, o qual pode reduzir o valor de *band gap*. O potencial que provoca a separação de cargas em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> é maior do que em N:TiO<sub>2</sub>, devido a maior energia necessária para separar as cargas fotogeradas entre a banda de valência e o nível de energia criado pelo N na nanopartículas N:TiO<sub>2</sub>.

Outro fator fundamental, e que pode estar ocorrendo no eletrodo com N:TiO<sub>2</sub>, diminuindo sua eficiência fotoeletrocatalítica comparada ao eletrodo de TiO<sub>2</sub>, seria que, com a criação de níveis adicionais energéticos no *band gap* do TiO<sub>2</sub>, a recombinação de cargas fotogeradas pode aumentar, e a aplicação de potencial externo não seria tão efetivo para manter essas cargas separadas, sendo uma diferença de potencial pequena necessária para manter essa separação. IM et al., (2012) sugerem a formação de “vales” de energias, dificultando a transferência de elétrons, porém mesmo com presença desses vales, uma pequena diferença de potencial pode ser estimada e o efeito de prevenção de recombinação dos elétrons pode ocorrer. Eventualmente, o aumento do caminho para transferência de elétrons permite uma determinada transferência de elétrons do eletrólito para a pasta de carbono através da BC do TiO<sub>2</sub> (FIGURA 4.27\_ etapas 1 e 2). No caso do eletrodo com somente um dopante, nesse caso N, somente um nível de energia é adicionado, facilitando não somente a transferência eletrônica como também a

recombinação. Devido a esse fator, a corrente do eletrodo com N(2%):TiO<sub>2</sub> apresenta-se menor do que a corrente do eletrodo com TiO<sub>2</sub>. No processo apresentado na FIGURA 4.27, os elétrons direcionam-se para a pasta de carbono no eletrodo de trabalho, resultando em um aumento da intensidade da voltagem (FIGURA 4.27\_ etapas 3 e 4). Assim um aumento da intensidade de voltagem pode prevenir a recombinação eletrônica significativamente e aumentar a eficiência do processo de fotoeletrocatalise, mesmo que não seja tão efetivo quanto o fotoeletrodo contendo TiO<sub>2</sub>.

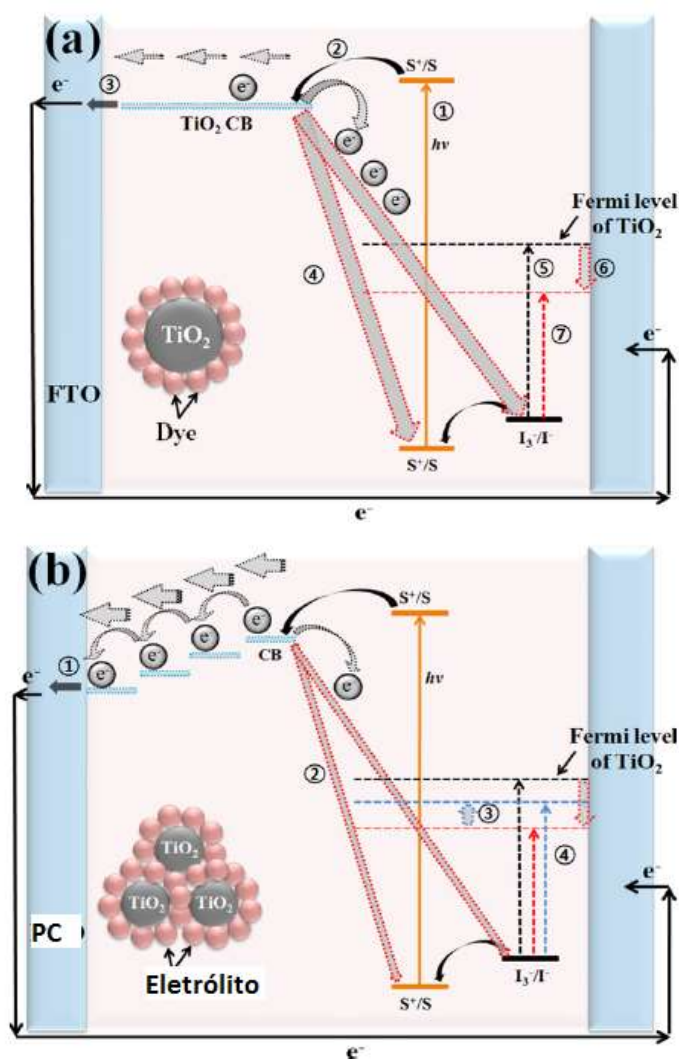


FIGURA 4.27 – Diagrama do mecanismo sugerido para aumentar a eficiência do processo com dopagens de TiO<sub>2</sub> (IM et al, 2012).

## 4.5 - Aplicação de modelos teóricos para o comportamento dos fotoeletrodos.

A FIGURA 4.22 apresenta a voltametria cíclica (VC) para os eletrodos sem e com  $\text{TiO}_2$  (15 e 60% m/m), sem e com iluminação UVC, a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . Os eletrodos apresentam área superficial de  $7,1 \text{ mm}^2$ . O fotoeletrodo contendo  $\text{TiO}_2$  exibe uma densidade de corrente anódica menor do que o fotoeletrodo sem  $\text{TiO}_2$ , sugerindo uma resistência final maior do fotoeletrodo com o aumento da presença de  $\text{TiO}_2$ , como um efeito de mistura de fase. Sob iluminação UVC, a fotocorrente máxima aumenta nos dois casos, o que pode ser resultado de efeito fotoelétrico. Porém, o aumento é significativamente mais importante para o fotoeletrodo contendo  $\text{TiO}_2$ .

A variação de potencial dos eletrodos foi medida ao longo do tempo antes e após 1 minuto com iluminação UVC,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como solução eletrolítica, ou seja, foi medido o potencial de circuito aberto do sistema ( $V_{oc}$ ) (FIGURA 4.28). O eletrodo de pasta de carbono foi utilizado como controle, porém pode-se observar um comportamento diferenciado quando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , dopadas e não dopadas, são introduzidas nos eletrodos. Para o eletrodo de pasta de carbono, após a iluminação, o potencial alterou-se para mais positivo, ao contrário dos fotoeletrodos com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A mudança para potenciais mais negativos quando utilizado iluminação em eletrodos com  $\text{TiO}_2$  já é relatado na literatura (LI et al., 2010). No caso dos eletrodos com  $\text{TiO}_2$  (15%), após a iluminação,  $V_{oc}$  altera-se para valores mais negativos. O fotoeletrodo com  $\text{TiO}_2$  apresenta potenciais semelhantes ao fotoeletrodo de pasta de carbono, porém o eletrodo de N: $\text{TiO}_2$  apresenta potenciais maiores. A diferença de voltagem entre o antes e depois do período de iluminação após 150 segundos (potencial do estado estacionário) é apresentada na TABELA 4.10, onde pode-se observar um valor maior apresentado pelo fotoeletrodo com nanopartículas de N: $\text{TiO}_2$ . Essa diferença, de aproximadamente 2%, indica possíveis subníveis de energia criados pelo N no *band gap* do  $\text{TiO}_2$  (LI et al., 2010).

TABELA 4.10 - Potenciais no estado estacionário na determinação de  $V_{oc}$  em diferentes eletrodos.

Eletrodos	Pasta de carbono (V vs ECS)	TiO <sub>2</sub> (15%) (V vs ECS)	N:TiO <sub>2</sub> (15%) (V vs ECS)
Antes da iluminação	0,261	0,277	0,510
Após a iluminação	0,269	0,208	0,439
Diferença de V	-0,008	0,069	0,070

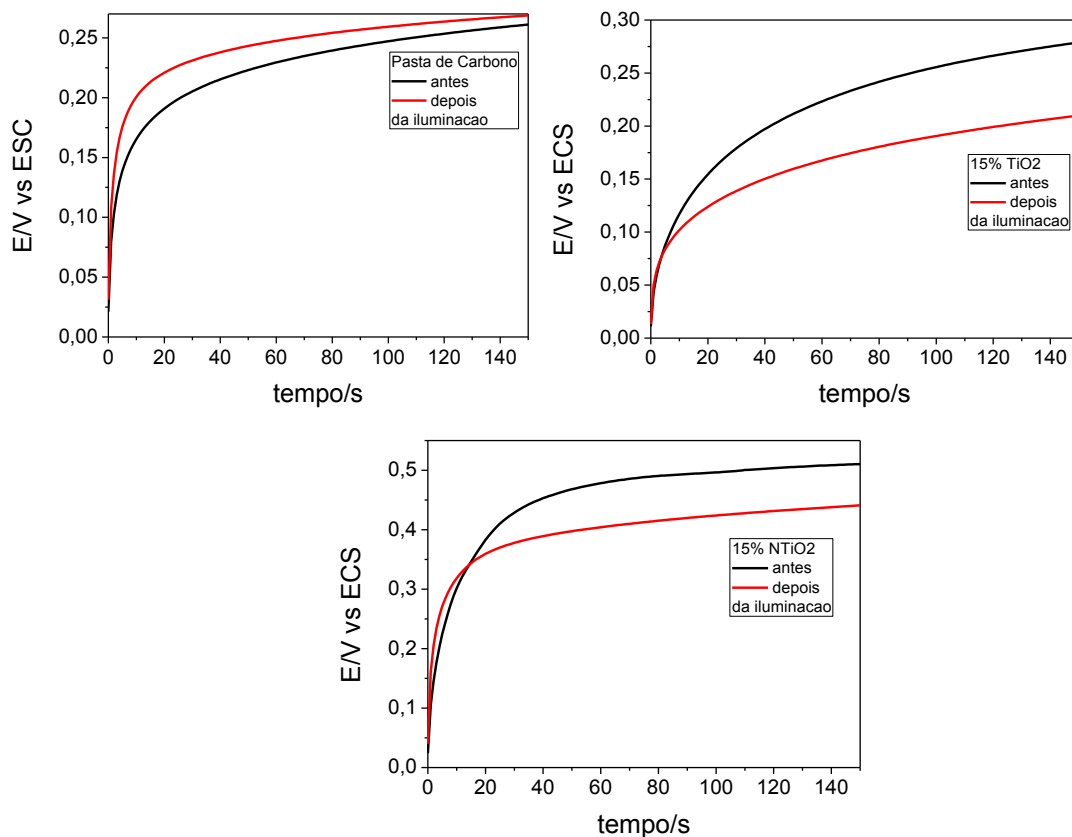


FIGURA 4.28 - Determinação do  $V_{oc}$  para diferentes eletrodos (pasta de carbono, TiO<sub>2</sub> (15%), N:TiO<sub>2</sub>(15%)), antes e após a iluminação com UVC por 1 minuto, em Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,1 mol L<sup>-1</sup>),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O potencial de *flatband* ( $V_{fb}$ ) (potencial em que a corrente apresenta-se nula no eletrodo) dos fotoeletrodos das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopada ou não dopada pode ser determinado como:

$$V_{oc} = V_{fb} - V_{red}, \quad (27)$$

onde  $V_{\text{red}}$  é o potencial padrão de redução das moléculas contidas no eletrólito (TIAN et al., 2012). Considerando  $V_{\text{red}}$  para o fotoeletrodo com  $\text{TiO}_2$ , Figura 4.22,  $-0,395 \text{ V}$  vs ECS, pode-se determinar  $V_{\text{fb}}$  do  $\text{TiO}_2$  como  $-0,260 \text{ V}$  vs ECS e para o fotoeletrodo com  $\text{N}:\text{TiO}_2$ ,  $V_{\text{red}}$  igual a  $-0,1177 \text{ V}$  vs ECS, o valor de  $V_{\text{fb}}$  é  $-0,059 \text{ V}$  vs ECS.

Alguns autores citam como o  $V_{\text{fb}}$  o valor obtido quando a corrente é igual a zero (SAKAI et al, 2001; ABADIAS et al, 2011). Nesse caso,  $V_{\text{fb}}$  para o fotoeletrodo de  $\text{TiO}_2$  seria  $0,135 \text{ V}$  vs ECS e para o fotoeletrodo com  $\text{N}:\text{TiO}_2$  seria  $0,058 \text{ V}$  vs ECS (FIGURA 4.22). Esses valores apresentados são semelhantes com os apresentados na literatura. Embora haja divergência entre os valores quando utilizados os dois métodos, um ponto é coincidente. Os valores de potenciais alteram-se para valores mais negativos depois da dopagem, confirmando a criação de subníveis de energia pelo N no *band gap* do  $\text{TiO}_2$  (FIGURA 4.29). Potenciais mais positivos de *flatband* para um eletrodo favorecem a formação de deformações na banda de energia, as quais aumentam a barreira de energia para a transferência eletrônica (LI et al, 2012a).

A FIGURA 4.29 apresenta o esquema energético com os potenciais de *flatband*, banda de condução e valência, considerando potenciais referentes ao eletrodo padrão de hidrogênio e o  $V_{\text{oc}}$ , o valor obtido quando a corrente é nula na FIGURA 4.28, para fotoeletródos com partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N}:\text{TiO}_2$ . No caso de níveis de energia no interior do semicondutor, ocorrem três possibilidades: formação de uma região de depleção, formação de uma região de acumulação e sem transferência eletrônica. O primeiro caso ocorre com aplicação de potencial positivo no eletrodo e no caso de eletrodos com semicondutores do tipo *n*, quando a iluminação utilizada possui uma energia maior do que o valor do *band gap* do semicondutor, o eletrodo funcionará com um *fotoanodo*. O segundo caso ocorre com aplicação de um potencial negativo, e nesse caso o eletrodo contendo o semicondutor funcionará como um eletrodo metálico. No último caso, sem transferência de carga, o potencial em que esse fenômeno ocorre é conhecido como potencial de *flatband* e apresenta valor igual ao nível de Fermi do semicondutor. Assim, pode-se dizer que o potencial de *flatband* do eletrodo é o potencial do nível de Fermi no semicondutor. No caso dos dois fotoeletródos, o nível de Fermi está próximo à banda de condução, característica de semicondutores do tipo *n*. O nível



de Fermi pode ser considerado um nível de doadores de  $e^-$  e comparativamente, além da dopagem de N diminuir o *band gap* do semiconductor, alterou o nível de Fermi do mesmo para valores de potenciais mais negativos, diminuindo assim a barreira energética de transferência de  $e^-$  entre o nível de Fermi e a banda de condução. Por essa razão é que a eficiência da fotocatalise de nanopartículas de N:TiO<sub>2</sub> em solução apresenta resultados melhores em comprimentos de maiores (menos energéticos). Todos os potenciais aplicados na degradação da Rhod-B apresentados são positivos em relação ao potencial de *flatband*. Devido a isso, sempre há um gradiente de potencial sobre o fotoeletrodo, resultando em um campo elétrico, o qual mantém as cargas fotogeradas separadas. Esses resultados sugerem uma maior adsorção do corante na superfície do semiconductor e/ou a geração e separação de cargas fotogeradas são aceleradas com esse valor de potencial aplicado (potencial bias) (ZANONI et al., 2003).

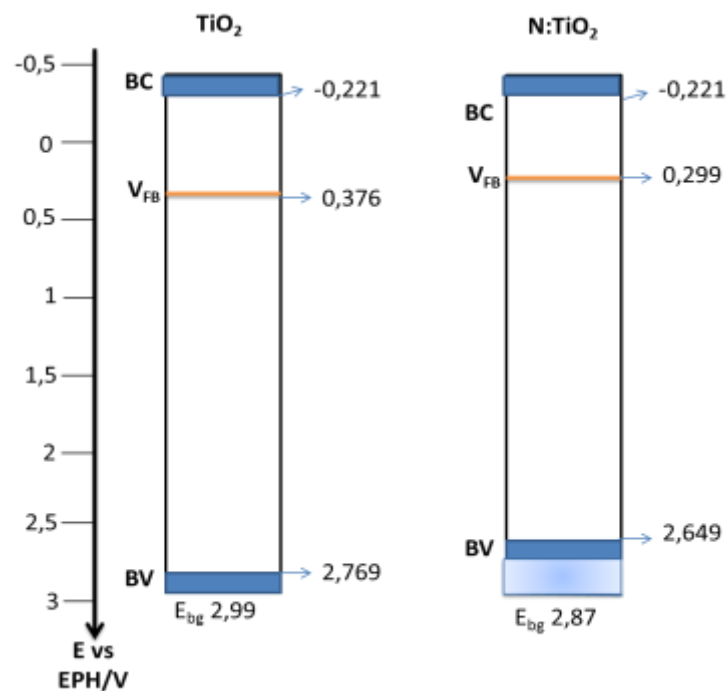


FIGURA 4.29 - Esquema das bandas de energia e potenciais de *flatband* dos fotoeletródos com semicondutores TiO<sub>2</sub> e N:TiO<sub>2</sub>.

Na FIGURA 4.30 é possível observar a voltametria cíclica dos eletrodos e um pequeno pico de corrente próximo ao potencial de 0,50V vs ECS pode ser identificado como um estado de superfície monoenergético (ONDERSMA e HAMANN, 2011, BERGER et al., 2012). BOSCHOLO e FITZMAURICE, 1999,

determinaram esses estados através de técnica espectroeletróquímica, confirmando que esses picos não são contaminantes na solução. A corrente maior em potenciais mais negativos é devido ao carregamento da distribuição exponencial de estados supressores logo abaixo da banda de condução (ONDERSMA e HAMANN, 2011).

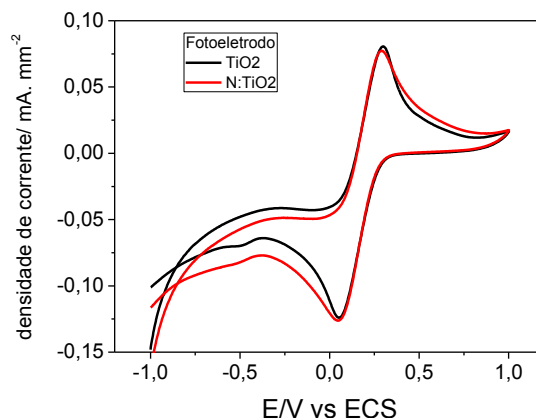


FIGURA 4.30 – Voltametrias cíclicas com fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N:TiO}_2$  (15%) em  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Um dos parâmetros mais importantes relacionado à eficiência de recombinação de carga em eletrodos com nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  é o tempo de vida do  $e^-$ . Essa medida tem atraído muita atenção, principalmente para utilização em células solares. A espectroscopia de fotovoltagem de intensidade modulada (IMVS) pode ser usada para a obtenção desse parâmetro, porém não pode ser utilizada com elementos que apresentem grande variação de potencial de circuito aberto. Para evitar essa limitação, duas técnicas podem ser utilizadas: decaimento do potencial de circuito aberto (OCVD) e método de extração de carga. Porém esses métodos somente podem ser utilizados para estruturas de células solares. Para a utilização em fotoeletrocatalise pode-se utilizar o método proposto por MONLLOR-SATOCA e GOMEZ, 2008, para obter a velocidade de reação de pseudo-primeira ordem (inverso do tempo de vida) para o processo de recombinação e transferência de carga. O método é baseado na utilização da voltametria cíclica sem iluminação (FIGURA 4.30) e medidas de decaimento de potencial de circuito aberto após o tempo de iluminação (FIGURA 4.28).

A concentração de  $e^-$  durante o decaimento pode ser calculada pela integração do voltamograma entre o potencial de estado estacionário e o potencial em um determinado tempo segundo a equação:

$$n_{ph}(E) = \frac{1}{eAd} \int_{E_0}^{E_{oc}(t)} \frac{I}{v} dE \quad (28)$$

onde  $A$  é a área geométrica do eletrodo,  $I$  é a corrente do voltamograma,  $v$  é a velocidade de varredura na voltametria cíclica e  $d$  é a espessura do filme. Como é utilizado um eletrodo sólido, a espessura utilizada será a espessura da pasta de carbono no eletrodo. Essa adaptação alterará o valor final da concentração de  $e^-$  em relação aos resultados obtidos para filmes finos, no entanto, essa diferença não interferirá nos dados, pois a finalidade dessa determinação nesse ponto é a comparação entre fotoeletrodos com nanopartículas de  $TiO_2$  dopados ou não e se a dopagem interfere na eficiência fotocatalítica do sistema.

Para o fotoeletrodo com nanopartículas de  $TiO_2$ , o  $V_{oc}$  utilizado foi de 0,069 V vs ECS e para o fotoeletrodo com nanopartículas de N: $TiO_2$ , 0,4396 V vs ECS. A  $n_{ph}(E)$  para o fotoeletrodo com  $TiO_2$  obtido foi de  $7,108 \times 10^{20} /cm^{-3}$  e para o fotoeletrodo com N: $TiO_2$  foi de  $6,253 \times 10^{20} /cm^{-3}$  (FIGURA 4.31). O fotoeletrodo com  $TiO_2$  apresenta uma maior concentração de  $e^-$  do que com N: $TiO_2$ . Um dos motivos dessa ocorrência pode ser devido ao aumento da recombinação eletrônica com a criação de subníveis adicionais entre a energia de *band gap* do  $TiO_2$ , diminuindo assim a concentração de  $e^-$  livres e podendo afetar a eficiência do processo de fotoeletrocatalise de forma negativa, como pôde ser visto na degradação da Rhod-B. O comportamento da relação  $n_{ph}$  vs tempo é semelhante aos resultados apresentados na literatura, comprovando assim o perfeito ajuste do modelo matemático nos resultados experimentais (BERGER et al., 2012).

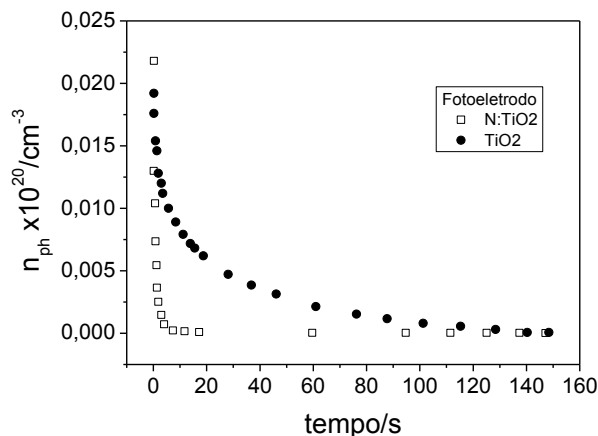


FIGURA 4.31 - Relação entre  $n_{ph}$  vs tempo para os fotoeletrodos com  $TiO_2$  e  $N:TiO_2$  (15%).

A constante de velocidade pode ser determinada em relação à concentração de  $e^-$  por:

$$k(n_{ph}) = \frac{-1}{n_{ph}} \frac{dn_{ph}}{dt} \quad (29)$$

A FIGURA 4.32 apresenta as relações entre  $dn_{ph}/dt$  vs  $n_{ph}$ , assim como a relação  $k$  vs  $n_{ph}$  para os dois fotoeletrodos. Na ausência de oxidantes efetivos (aceptores de  $e^-$ ), essa constante se refere ao processo de recombinação dos elétrons acumulados ou fotooxidação de intermediários. Na presença de um oxidante, como é o caso, essa constante se refere principalmente a transferência de cargas para os aceptores de  $e^-$  (BERGER et al., 2012). O fotoeletrodo com  $N:TiO_2$  apresenta  $k$  maior do que o fotoeletrodo com  $TiO_2$ , ou seja, a transferência de  $e^-$  é mais rápida. Esse resultado é extremamente importante, pois confirma que a dopagem de N realmente pode criar subníveis de energia no *band gap* do  $TiO_2$ , diminuindo a barreira energética de transferência eletrônica e aumentando a velocidade de transferência de elétrons. Além de que, com o aumento da transferência eletrônica, a taxa de recombinação dos elétrons pode aumentar, diminuindo a eficiência do processo de fotocatalise e comprovando, mais uma vez que, a fotocorrente produzida pela fotoeletrodegradação da Rhod-B com o uso do fotoeletrodo de  $N:TiO_2$  é menor do que com a utilização do fotoeletrodo com  $TiO_2$ .

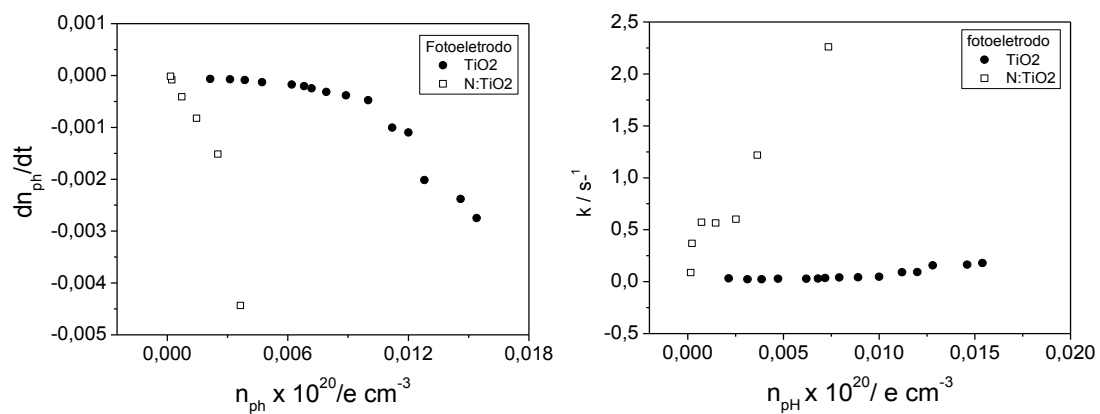


FIGURA 4.32 - Relação entre  $dn_{ph}/dt$  e  $k$  vs  $n_{ph}$  para os fotoeletrodos de  $TiO_2$  e  $N:TiO_2$ .

## 4.6 - Estudo da degradação de diferentes substratos a partir de eletrodos de $\text{TiO}_2$

O objetivo da utilização das técnicas eletroquímicas juntamente com fotocatalise de  $\text{TiO}_2$ , seria a melhor compreensão da transferência de carga e assim separação das mesmas na eficiência da fotocatalise e melhor entendimento dos mecanismos envolvidos nas fotorreações. Para isso, foi realizado primeiramente experimentos com uma molécula padrão bem conhecida (Rhod-B). Posteriormente, foram realizadas algumas degradações com soluções de diferentes pesticidas (diuron e ametrina).

### 4.6.1 - Herbicida Diuron

Foram iniciados os estudos com a aplicação de potencial de até 1,0 V vs ECS com o objetivo de determinar mais minuciosamente o comportamento da degradação em pequenos intervalos de potencial. Uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 1, foi utilizada como eletrólito, por ser a melhor condição encontrada para a determinação eletroquímica do pesticida em solução (SOARES et al., 2011a). A concentração de diuron utilizada foi  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Pela FIGURA 4.33, pode-se observar que a utilização de fotoeletrodo com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (60%) não altera a eficiência da degradação comparando ao perfil de degradação com o fotoeletrodo de pasta de carbono. Uma possibilidade da inativação do  $\text{TiO}_2$  nos eletrodos pode ser o pH do meio utilizado, pois em pH muito básicos ou ácidos, o  $\text{TiO}_2$  pode ser inativado como fotocatalisador. Assim, foi realizada um experimento de fotocatalise com as nanopartículas em solução de diuron, sem aplicação do potencial, variando o pH do meio (FIGURA 4.34). É importante frisar que os experimentos tem um tempo total de seis horas, sendo assim necessário praticamente um dia de trabalho para realizar um experimento com um potencial diferenciado, além de réplicas de experimentos duvidosos e repetições para o eletrodo sem as nanopartículas, sendo necessário um período longo para obtenção dos dados com a variação de potencial externo aplicado (potencial bias).

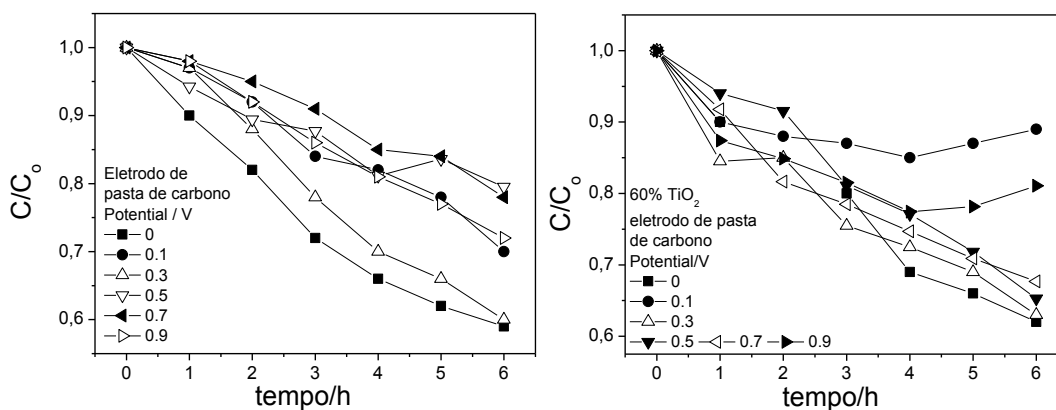


FIGURA 4.33 – Perfil de degradação com aplicação de diferentes valores de potencial e iluminação UVC do herbicida diuron, com fotoeletrodos de pasta de carbono com e sem nanopartículas de (60%)TiO<sub>2</sub>.

A FIGURA 4.34 apresenta a variação de pH das soluções de herbicida diuron (10 mg L<sup>-1</sup>) em fotocatalise com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em solução com iluminação UVC. O pH da solução foi ajustado com soluções de HCl (1 mol L<sup>-1</sup>) e KOH (1 mol L<sup>-1</sup>). Nesse experimento somente foram utilizadas nanopartículas não dopadas com o objetivo de melhor entender o comportamento da fotocatalise em diferentes pH da solução. Pode-se observar que a eficiência de degradação do diuron com as nanopartículas e sem as mesmas em solução (fotólise) apresentam-se semelhantes em praticamente todos os pH. A eficiência da fotólise é ligeiramente maior do que a da fotocatalise. Esse comportamento pode indicar um mecanismo de envenenamento dos sítios ativos do catalisador pelas moléculas do diuron, inibindo assim seu efeito catalítico. A diferença da eficiência entre fotólise e fotocatalise pode ser devido a diminuição da quantidade de moléculas de herbicida em solução devido a forte adsorção do herbicida nos sítios ativos do TiO<sub>2</sub>. CHEN et al., (1990), relatam o envenenamento de nanopartículas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> por moléculas de NH<sub>3</sub>, sendo que a força de envenenamento está correlacionada diretamente com a basicidade da solução, já que as moléculas adsorvidas nos sítios ativos apresentam-se com NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. O mecanismo de envenenamento de catalisadores pode ser utilizado como método de determinação dos sítios ativos do catalisador, como apresentado por CHANDLER et al., (2012), utilizando nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> e brometo de sódio para o envenenamento proposital do catalisador. A sorção de diuron em nanotubos de carbono está diretamente relacionada com a área superficial das moléculas adsorventes criando ligações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio (SUN et al., 2012). A adsorção do diuron em superfície de eletrodo de grafite poliuretana (GPU) também

apresenta-se elevada, sendo necessário limpeza mecânica com lixas de altas granulometrias para limpeza da superfície do eletrodo (SOARES et al., 2011). Assim, não foi possível a realização da fotocatalise ou fotoeletrocatalise do herbicida diuron nessas condições.

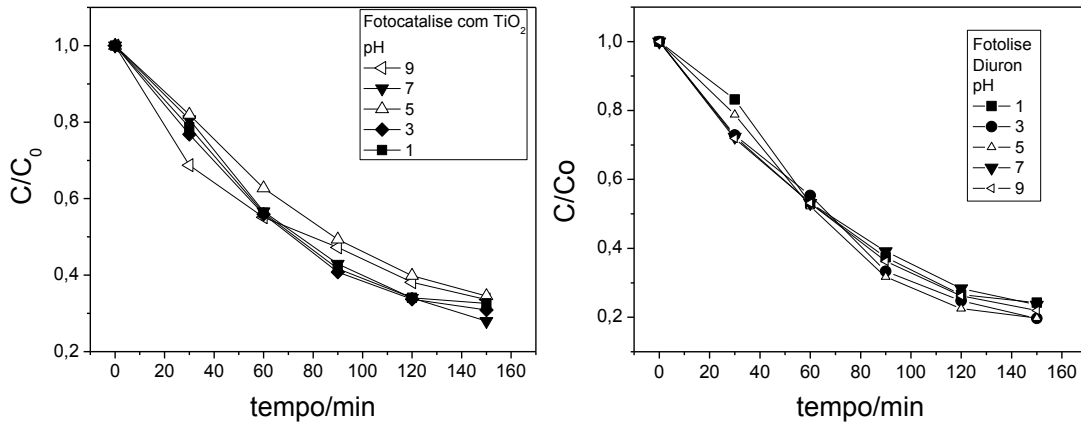


FIGURA 4.34 - Fotocatalise com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em solução e fotólise do diuron em diferentes pH da solução.

#### 4.6.2 - Herbicida Ametrina

Para o herbicida ametrina, os experimentos de fotocatalise (FIGURA 4.35) para diferentes amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas do N apresentam atividade fotocatalítica tanto em iluminação UVC quanto em visível. Em iluminação UVC, nos primeiros trinta minutos pode-se notar uma acentuada fotólise em todas as amostras e a eficiência é maior para iluminação UVC, mesmo utilizando nanopartículas de N:TiO<sub>2</sub>.



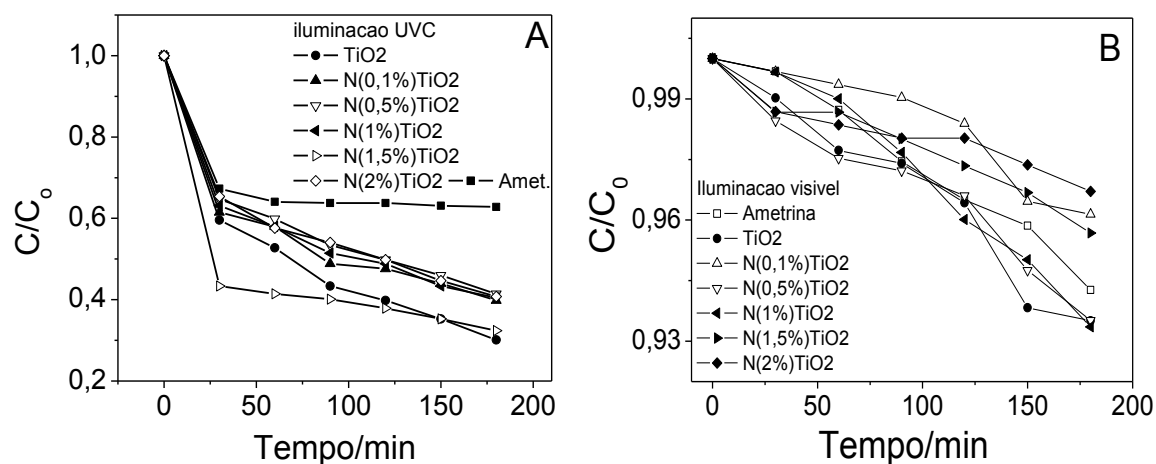


FIGURA 4.35 - Fotocatálise com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{N}:\text{TiO}_2$  em solução, com iluminação UVC e visível de solução de ametrina.

Os experimentos de fotoeletrocatalise da ametrina foi iniciado aplicando potencial bias de 2,0 V vs ECS em eletrodo contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (60%), solução eletrolítica de  $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ametrina com concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Porém, ao analisar alíquotas de soluções por espectroscopia UV-vis ao longo da degradação, o pico de absorvância de determinação utilizado na fotocatalise (234 nm) foi alterado por aparecimento de novos picos (FIGURA 4.36). A aplicação de potencial pode ter alterado o mecanismo de degradação da ametrina, gerando sub-produtos diferentes da fotocatalise e dificultando a quantificação por espectroscopia UV-vis. A FIGURA 4.36 apresenta o espectro UV-vis da solução em diferentes tempos de reação e as setas indicam a tendência de cada pico de absorção ao longo do tempo. Deconvoluções dos picos foram realizadas e correlacionadas com o tempo de reação, com intuito de viabilizar a análise, porém os erros desse procedimento produzem um resultado não muito confiável. O indicado nesse caso seria uma técnica de determinação dos sub-produtos gerados e possível quantificação pelos mesmos. A técnica ideal seria cromatografia liquida de alta eficiência com detectores de massas, porém o tempo necessário para determinações é longo, não podendo ser aplicado nesse caso. Porém, a real causa da formação de diferentes subprodutos pode ser explicada pelo potencial de redução característico da ametrina e pelo potencial de *flatband*.

A única forma de determinação da ametrina por técnicas eletroanalíticas é com a utilização de eletrodo de trabalho contendo mercúrio como eletrodo de gota suspensa (CABRAL et al., 2003) ou eletrodo de amalgama de prata

(SOARES et al., 2012). Em todas as condições, a ametrina apresenta uma melhor resposta em pH levemente ácidos (2 a 4) e se reduz em aproximadamente - 1,0 V vs ECS. Assim para que o sistema de fotoeletrocatalise funcione seria necessário a adequação de duas principais condições: aplicação de potencial próximo ao potencial em que a molécula se reduz/oxida (potencial redox) e o potencial de *flatband* deve ser mais negativo que o potencial bias (SU et al., 2003). Se aplicado um potencial bias semelhante ao potencial redox da molécula com a utilização de um fotoeletrodo com semiconductor e esse for mais negativo que o potencial de *flatband*, somente a contribuição da aplicação de potencial contribuirá para a degradação da molécula, sendo que o semiconductor não catalisará a reação. Por outro lado, se o potencial bias for mais positivo do que o potencial de *flatband*, porém ao invés de aplicar um potencial negativo (no caso da redução da ametrina), aplicar um potencial bias positivo, somente a contribuição do semiconductor atuando como catalisador contribuirá para a degradação da molécula (FIGURA 4.29). Assim, a causa de formação de diferentes subprodutos na fotoeletrocatalise da ametrina comparada a fotocatalise deve-se principalmente a ametrina sofrer redução em um potencial mais negativo que o potencial de *flatband* do semiconductor, dificultando assim, o andamento dos experimentos. Para comprovar essa teoria, foi utilizada a aplicação de potencial bias de -2,0 V vs ECS assim como + 2,0 V vs ECS. Em ambos os casos, ocorre formação de sub produtos diferentes da fotocatalise e a eficiência do processo é baixa.

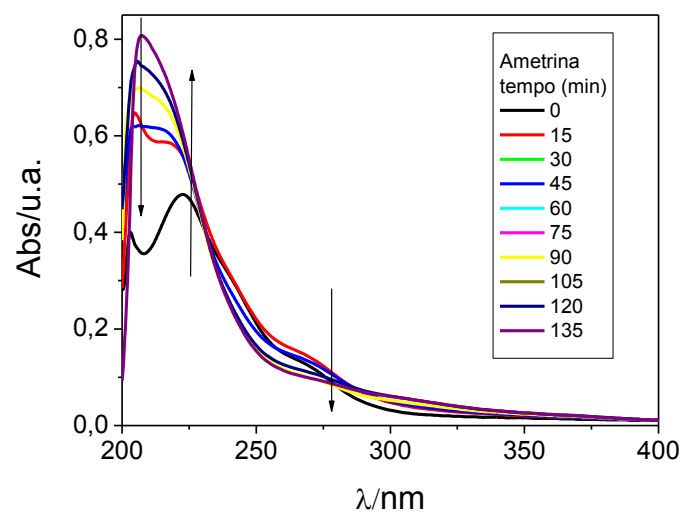


FIGURA 4.36 - Espectros de absorção UV-vis de alíquotas de solução de ametrina em experimento de fotoeletrocatalise.

Muitos trabalhos apresentam os processos oxidativos avançados como uma forma de degradação de qualquer composto. Porém, é confirmado que as condições de trabalho e principalmente as características do substrato a ser degradado requerem uma importância fundamental e até mesmo decisiva na eficiência do processo de fotoeletrocatalise.

## 5. Conclusão

Pode-se sumarizar deste trabalho que foi possível obter, através de um método simples, rápido e fácil de dopagem baseado no método de precursores poliméricos nanopartículas de N:TiO<sub>2</sub> usando uréia como fonte de N. Os resultados apresentam que o processo de dopagem não altera significativamente a forma e estado de aglomeração das nanopartículas comparadas as partículas não dopadas. A dopagem de N foi confirmada pela espectroscopia Raman, UV-vis e XPS. A degradação da Rhod-B e da ametrina apresentam que o processo de dopagem interfere no perfil fotocatalítico, especialmente sob irradiação visível, e promove uma melhor eficiência em quantidade de N baixas. O estado do N no processo de dopagem (intersticial e substitucional) depende do tempo e temperatura de calcinação das nanopartículas, sendo maior presença de N intersticial em temperatura próxima a temperatura de calcinação da anatase. Foi possível correlacionar também a presença de N intersticial e substitucional com a atividade fotocatalítica no UVC e no visível. O N intersticial afeta positivamente a atividade fotocatalítica quando iluminado com UVC e um efeito negativo quando iluminado na região do visível. O N substitucional apresenta um efeito positivo na atividade fotocatalítica no visível. As nanopartículas foram adicionadas a um eletrodo de pasta de carbono, sendo possível a caracterização eletroquímica das mesmas. Esse método permite observar os efeitos das nanopartículas nos eletrodos via caracterização eletroquímica e outros efeitos associados ao processo de fotocatalise com aplicação de potencial de degradação da Rhodamina e natureza do semicondutor. Com relação a caracterização eletroquímica, o eletrodo de pasta de carbono com TiO<sub>2</sub> exibe uma corrente mais baixa do que o eletrodo de pasta de carbono devido a maior dificuldade para a corrente passar através das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Essa corrente máxima é aumentada nos dois eletrodos quando os mesmos são iluminados com luz UVC. O eletrodo de pasta de carbono sofreu deformações sob aplicação de potencial. Ao contrário, nenhuma alteração foi causada com aplicação de potencial no eletrodo contendo TiO<sub>2</sub>. Correlação direta com a resposta fotocatalítica somente foi possível em quantidades maiores de TiO<sub>2</sub> nos eletrodos. Os eletrodos com 15% de TiO<sub>2</sub> apresentam melhores resultados para a caracterização eletroquímica porém não foram eficientes nos processos de degradação. Assim, eletrodos com 60% de TiO<sub>2</sub> foram utilizados e exibiram

melhores performances quando iluminados com UVC. Um aumento no potencial aplicado resultou em aumento da constante de degradação da Rhod-B, conseqüentemente, um potencial aplicado de 2,0 V vs ECS induz uma maior degradação da Rhod-B. Uma diferença significativa foi observada com a utilização do eletrodo com nanopartículas de N:TiO<sub>2</sub>, no qual a melhor performance fotocatalítica foi observada sob iluminação UVA. Quando aplicado diferentes potenciais no eletrodo, o melhor resultado apresentou-se como sendo de 2,0 V vs ECS. A eficiência do eletrodo com N:TiO<sub>2</sub> apresentou-se menor do que com o TiO<sub>2</sub> (menores valores de k'). Isso ocorre porque, além da dopagem de N diminuir o *band gap* do semicondutor, alterou o nível de Fermi do mesmo para valores de potenciais mais negativos, diminuindo assim a barreira energética de transferência de e<sup>-</sup> entre o nível de Fermi e a banda de condução. Além do que, a quantidade de e<sup>-</sup> livres no eletrodo com TiO<sub>2</sub> é maior do que com o eletrodo de N:TiO<sub>2</sub>. Quando utilizado outros compostos orgânicos para avaliar a influência da aplicação de potencial nos eletrodos contendo TiO<sub>2</sub>, o diuron ou até mesmo a ametrina mostraram-se ineficientes nesse processo. O diuron causa o envenenamento dos sítios ativos do catalisador, enquanto que a ametrina apresenta um potencial de redução muito abaixo do potencial de *flatband* do semicondutor, inviabilizando a aplicação de potencial. Assim, o substrato influencia muito no processo de fotocatalise.

Portanto, pode-se concluir que a dopagem de TiO<sub>2</sub> com N é eficaz para reduzir o *band gap* deste material através de novos níveis intermediários de energia. Essa redução é dependente do balanço entre N intersticial e N substitucional. No entanto, apesar da mudança da propriedade eletrônica, há indícios consistentes de que a recombinação de portadores aumenta com a redução do *band gap*, neste caso, e desta forma, o pressuposto do aumento da atividade fotocatalítica de N:TiO<sub>2</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub> puro não é necessariamente verdadeiro. Assim, observa-se que há de fato influência do dopante no aumento do efeito de sensitização – visto que a redução do *band gap* e redução do nível de Fermi favorecem a coleta eletrônica na excitação no visível - porém há um possível efeito deletério para o aumento da geração de radicais livres a partir de hidroxilas pelo aumento da recombinação. Assim, nota-se que a interferência em distintos mecanismos que contribuem para a efetividade fotocatalítica deve ser posta em discussão, dentro de cada alternativa de dopagem pensada para este material.

## 6 - Sugestões para trabalhos futuros

- Utilização de outros dopantes, como La, V, Fe, para determinações de alterações no nível de Fermi e *band gap* do TiO<sub>2</sub>, já que pode ocorrer de dopagens não somente por adição de subníveis no *band gap* do TiO<sub>2</sub> como também criação de níveis mais energéticos do que a banda de condução ou menos energéticos do que a banda de valência.
- Avaliação do nível de Fermi de hetero-estruturas, como é o caso de TiO<sub>2</sub> com SnO<sub>2</sub> por métodos eletroquímicos.
- Avaliação de alterações nas características de superfícies e conseqüentemente, na atividade fotocatalítica de materiais sintetizados e dopados por outros métodos de síntese.
- Avaliação de utilização de outra fase condutora no eletrodo sólido com o objetivo de obter resultados mais quantitativos e não apenas qualitativos como apresentado na tese.

## Referências Bibliográficas

ABADIAS, G.; GAGO, A. S. & ALONSO-VANTE, N. "Structural and photoelectrochemical properties of  $Ti_{1-x}W_xO_2$  thin films deposited by magnetron sputtering". *Surf. Coat. Tech.*, **205**: 265, 2011.

Anvisa, [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br), acessado em 21 e outubro de 2012.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K. & TAGA, Y. "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides". *Science*, **293**: 269, 2001.

BAGWASI, S.; NIU, Y.; NASIR, M.; TIAN, B. & ZHANG, J. "The study of visible light active bismuth modified nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts: Role of bismuth". *Appl. Surf. Sci.*, **264**: 139, 2013.

BATZILL, M.; MORALES, E. H. & DIEBOLD, U. "Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of  $TiO_2$  rutile and anatase". *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 103, 2006.

BERANEK, R. & KISCH, H. "Surface-modified anodic  $TiO_2$  films for visible light photocurrent response". *Electrochem. Commun.*, **9**: 761, 2007.

BERANEK, R. & KISCH, H. "Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified  $TiO_2$ ". *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**: 40, 2008.

BERANEK, R.; NEUMANN, B.; SAKTHIVEL, S.; JANCZAREK, M.; DITTRICH, T.; TRIBURSCH, H. & KISCH, H. "Exploring the electronic structure of nitrogen-modified  $TiO_2$  photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies". *J. Chem. Phys.*, **339**: 11, 2007

BERGER, T.; MONLLOR-SATOCA, D.; JANKULOVSKA, M.; LANA-VILLAREAL, T. & GOMEZ, R. "The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes". *ChemPhysChem.*, **13**: 2824, 2012.

BOSCHLOO, G. & FITZMAURICE, D. "Spectroelectrochemical investigation of surface states in nanostructured  $TiO_2$  electrodes". *J. Phys. Chem. B*, **103**: 2228, 1999.

BOUDART, M. & DJEGA-MARIADASSON, G. *Kinetics of Heterogeneous Reaction*, Princeton, Princeton University Press, 1981, p.157.

BURDA, C. & GOLE, J. "Reply to comment on photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles". *J. Phys. Chem. B*, **110**: 7081, 2006.

BURDA, C.; LOU, Y.; CHEN, X.; SAMIA, A.C.S.; STOUT, J. & GOLE, J. L. "Enhanced nitrogen doping in  $TiO_2$  nanoparticles". *Nano Lett.*, **3**: 1049, 2003.

BURROWS, H. D.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A. & STEENKEN, S. "Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides". *J. Photoch. Photobio. B*, **67**: 71, 2002.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2001, p. 833.

BRETT, A. M. O & BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press, New York, 1996, p. 471.

BOTT, A.W. "Electrochemistry of semiconductor". *Current Separations*, **17**: 87, 1998.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R. & MACHADO, S. A. S. "Square wave voltammetric study of the electrochemical behavior of the herbicide ametryne". *Eclet. Quim.*, **28**: 41, 2003.

CAMPBELL, F. W. & COMPTON, R. G. "The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review". *Anal. Bioanal. Chem.*, **396**: 241, 2010.

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P. & MOTHEO, A. J. "Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis". *Quim. Nova*, **29**: 983, 2006.

CHANDLER, B. D.; KENDELL, S.; DOAN, H.; KORKSZ, R.; GRABOW, L. C. & PURSELLI, C. J. "NaBr poisoning of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: effects on kinetics, poisoning mechanism and estimation of the number of catalytic active sites". *ACS Catal.*, **2**: 684, 2012.

CHEN, J. P. & YANG, R. T. "Mechanism of poisoning of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for the reduction of NO by NH<sub>3</sub>". *J. Catal.*, **125**: 411, 1990.

CHEN, X. & BURDA, C. "The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials". *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 5018, 2008.

CHEN Y.; CAO, X.; LIN, B. & GAO, B. "Origin of the visible-light photoactivity of NH<sub>3</sub>-treated TiO<sub>2</sub>: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies". *Appl. Surf. Sci.*, **264**: 845, 2013.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M. & ZANONI, M. V. B. "Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue in aqueous solution". *Chemosphere*, **59**: 431, 2005.

CURULLI, A.; VALENTINI, F.; PADELETTI, G.; VITICOLI, M.; CASCHERA, D. & PALLESCI, G. "Gold nanotubes arrays as new materials for sensing and biosensing: Synthesis and characterization". *Sens. Actuators B*, **111**: 526, 2005.



- DORES, E. F. G. C. & FREIRE, E. M. D. "Aquatic environment contamination by pesticides. Case study: water used for human consumption in Primavera do Leste, Mato Grosso - preliminary analyses". *Quim. Nova*, **24**: 27, 2001.
- DIWALD, O.; THOMPSON, T. I.; ZUBKOV, T.; GORALSKI, E. G.; WALCK, S. D. & YATES, K. T. "Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub> (111) in visible light". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 6004, 2004.
- ESQUIVEL, K.; ARRIAGA, L. G.; RODRIGUEZ, F. J.; MARTINEZ, L. & GODINEZ, L. A. "Development of a TiO<sub>2</sub> modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment". *Water Res.*, **43**: 3593, 2009.
- FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S. & BLANCO, J. "Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water". *Catal. Today*, **54**: 309, 1999.
- FIGUEIREDO FILHO, D. B. & SILVA JUNIOR, J.A. "Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r)", *Revista Política Hoje*, **18**, 115, 2009.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. & TRYK, D. A. "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena". *Surf. Sci. Rep.*, **63**: 515, 2008.
- GIACOMAZZI, S. & COCHET, N. "Environmental impact of diuron transformation: a review". *Chemosphere*, **56**: 1021, 2004.
- GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D. & CZAPSKI, G. "The Fenton reagents". *Free Radical Biol. Med.*, **15**: 435, 1993.
- GOLE, J. L.; STOUT, J. D.; BURDA, C.; LOU, Y. & CHEN, X. "Highly efficient formation of visible light tunable TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalysts and their transformation at the nanoscale". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 1230, 2004.
- GRAYMORE, M., STAGNITTI, F. & ALLISON, G. "Impacts of atrazine in aquatic ecosystems". *Environ. Int.*, **26**: 483, 2001.
- GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y. & NOGUEIRA, A. R. A. "Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida". *Quim. Nova*, **30**: 264, 2007.
- HABER, F. & WEISS, J. On the catalysis of hydroperoxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1934, p. 331-351.
- HAMBY, D. M. "Site remediation techniques supporting environmental restoration activities—a review". *Sci. Total Environ.*, **191**: 203, 1996.
- HAMBY, A.S.; EL-SHENAWY, E. & EL-BITAR, T. "Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **1**: 171, 2006.

HAQUE, S. A.; TACHIBANA, Y.; WILLIS, R. L.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; KLUG, D. R. & DURRANT, J. R. "Parameters influencing charge recombination kinetics in Dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 538, 2000

HU, Y.; TAN, O. K. & ZHU, W. G. "Nanosized metal-oxide semiconducting oxygen gas sensors for low-temperature application". *IEEE Sens. J.*, **6**: 1389, 2006.

HU, Y.; CAO, Y.; WANG, P.; LI, D.; CHEN, W.; HE, Y.; FU, X.; SHAO, Y. & ZHENG, Y. "A new perspective for effect of Bi on the photocatalytic activity of Bi-doped TiO<sub>2</sub>". *Appl. Catal. B*, **125**: 294, 2012.

IM, J. S.; YUN, J.; LEE, S. K.; LEE, Y. S. "Effects of multi-element dopants of TiO<sub>2</sub> for high performance in dye-sensitized solar cell". *J. Alloys Compd.*, **513**: 573, 2012.

IRIE, H.; WATANABE, Y. & HASHIMOTO, K. "Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst". *Chem. Lett.*, **32**: 772, 2003.

JANG, J. S.; KIM, E. S.; KIM, H. G.; JI, S. M.; KIM, Y. & LEE, J. S. "Nitrogen-doped titanium oxide microrods decorated with titanium oxide nanosheets for visible light photocatalysis". *J. Mater. Res.*, **25**: 1096, 2010.

KERN, R.; SASTRAWAN, R.; FERBER, J.; STANGL, R. & LUTHER, J. "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions". *Electrochim. Acta*, **47**: 4213, 2002.

KHAN, S. U. M.; AL-SHARY, M. & INGLER Jr., W. B. "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified N-TiO<sub>2</sub>". *Science*, **297**: 2243, 2002.

KITANO, M.; FUNATSU, K.; MATSUOKA, M.; UESHIMA, M. & ANPO, M. "Preparation of nitrogen-substituted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts by the radio frequency magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity under visible light irradiation". *J. Phys. Chem. B*, **110**: 25266, 2006.

KOLPIN, D. W., THURMAN, E. M. & LINHART, S. M. "The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water". *Environ. Contamin. Toxicol.*, **35**: 385, 1998.

KOMANN, C.; BAHNEMANN, D. W. & HOFFMANN, M. R. "Determination of rate coefficients for reactions of formaldehyde pyrolysis and oxidation in the gas phase". *J. Phys. Chem. A*, **92**: 5196, 1988.

KLUG, H. & ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1962, p. 491.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D. & DURAN, N.. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quim. Nova*, **25**: 78, 2002.

LAABS, V., AMELUNG, W., PINTO, A., ALTSTAEDT, A. & ZECH, W. "Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados". *Chemosphere*, **41**: 1441, 2000.

LAGALY, G. "Pesticide-clay interactions and formulations". *Appl. Clay Sci.*, **18**: 205, 2001.

LEE, S.; CHO, I.; LEE, D. K.; KIM, D. W.; NOH, T. H.; KWAK, C. H.; PARK, S.; HONG, K. S.; LEE, J. & JUNG, H. S. "Influence of nitrogen chemical states on photocatalytic activities of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light". *J. Photoch. Photobio. A*, **213**: 129, 2010.

LENG, W. H.; ZHANG, Z. & ZHANG, J. Q. "Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO<sub>2</sub>/Ti electrode thermally formed at 600 °C". *J. Mol. Catal. A*, **206**: 239, 2003.

LI, J; LI, L; ZHENG, L.; XIAN, Y. & JIN, L. "Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using Ti/TiO<sub>2</sub> electrode prepared by laser calcination method". *Electrochim. Acta*, **51**: 4942, 2006.

LI, X.; WANG, D.; CHEN, J. & TAO, X. "(I<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-encapsulated and C-encapsulated TiO<sub>2</sub> films: Enhanced photoelectrochemical and visible-light photoelectrocatalytic properties". *Electrochim. Acta*, **80**: 126, 2012.

LIN, H. Y. & CHAO-YIN, K. "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> prepared by microwave/sol-gel method". *React. Kinet. Catal. L.*, **98**: 241, 2009.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q. & YATES Jr, T. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chem. Rev.* **95**: 735, 1995.

LIVRAGHI, S.; CHIEROTTI, M. R.; GIAMELLO, E.; MAGNACCA, G.; PAGANINI, M. C.; CAPELLETTI, G. & BIANCHI, C. L. "Nitrogen-doped titanium dioxide active in photocatalytic reactions with visible light: a multi-technique characterization of differently prepared materials". *J. Phys. Chem. C*, **112**: 17244, 2008.

LU, N.; CHEN, S.; WANG, H.; QUAN, X. & ZHAO, H. "Synthesis of molecular imprinted polymer modified TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and their photoelectrocatalytic activity". *J. Solid State Chem.*, **181**: 2852, 2008.

LUAN, J.; MA, K.; WANG, S.; HU, Z.; LI, Y. & PAN, B. "Research on photocatalytic degradation pathway and degradation mechanism of organics". *Curr. Org. Chem.*, **14**: 645, 2010.

MA, T.; AKIYAMA, M.; ABE, E. & IMAI, I. "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode". *Nano Lett.*, **5**: 2543, 2005.

MALAGUTTI, A., MOURÃO, H. A. J. L., GARBIN, J. R. & RIBEIRO, C. "Deposition of TiO<sub>2</sub> and Ag:TiO<sub>2</sub> thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes". *Appl. Catal. B*, **90**: 205, 2009.

MIYAUCHI, M.; IKEZAWA, A.; TOBIMATSU, H., IRIE, H. & HASHIMOTO, K. "Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**: 865, 2004.

MITORAJ, D. & KISCH, H. "The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**: 9975, 2008.

MITORAJ, D. & KISCH, H. "On the Mechanism of Urea-Induced Titania Modification". *Chem. Eur. J.*, **4**: 261, 2010.

MONLLOR-SATOCA, D. & GOMEZ, R. "Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: the effect of fluorination on TiO<sub>2</sub> nanoporous layers". *J. Phys. Chem. C*, **112**: 139, 2008.

MONTERO-OCAMPO, C.; GAGO, A.; ABADIAS, G.; GOMBERT, B. & ALONSO-VANTE, N. "In situ photoelectrochemical/photocatalytic study of a dye discoloration in a microreactor system using TiO<sub>2</sub> thin films". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**: 3751, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; MENDONSA, V. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". *Quim. Nova*, **32**: 2181, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water". *Appl. Catal. A*, **382**: 284, 2010.

MUSZKAT, L.; BIR, M., L. & FEIGELSON, L. "Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters". *J. Photoch. Photobio. A*, **87**: 85, 1995.

MWABORA, J. M.; LINDGREN, T.; AVENDANO, E.; JARAMILO, T. F.; LU, J.; LINDQUIST, S. E. & GRANQVIST, C. G. "Structure composition and morphology of photoelectrochemically active TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 20193, 2004.

NEO, C. Y. & OUYANG, J. "Precise modification of the interface between titanium dioxide and electrolyte of dye-sensitized solar cells with oxides deposited by thermal evaporation of metals and subsequent oxidation". *J. Power Sources*, **196**: 10538, 2011.

OHNO, T.; MITSUI, T. & MATSUMURA, M. "Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light". *Chem. Lett.*, **32**: 364, 2003.

- ONDERSMA, J. W. & HAMANN, T. W. "Measurements and modeling of recombination from nanoparticle TiO<sub>2</sub> electrodes". *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 8264, 2011.
- PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; TOSATO, M. L.; PRAMAURO, E. & ZERBINATI, O. "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides". *Environ. Sci. Technol.*, **24**: 1559, 1990.
- PILLAI, S. C.; PERIYAT, P.; GEORGE, R.; MCCORMARCK, D. E.; SEERY, M. K.; HAYDEN, H.; COLREAVY, J.; CORR, D. & HINDER, S. J. "Synthesis of high-temperature stable anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst". *J. Phys. Chem. C*, **111**: 1605, 2007.
- PHILIPPIDDIS, N.; SOTIROPOULOS, S.; EFSTAHIOU, A. & POULIOS, I.. "Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes". *J. Photoch. Photobio. A*, **204**: 129, 2009.
- POPA, M.; MACOVEI, D.; INDREA, E.; MERCIONIU, I.; POPESCU, I. C. & DANCIU, V. "Synthesis and structural characteristics of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> aerogels". *Micropor. Mesopor. Mat.*, **132**: 80, 2010.
- QU, J. & ZHAO, X. "Design of BDD-TiO<sub>2</sub> hybrid electrode with p-n function for photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 4934, 2008.
- REGITANO, J. B.; ALEONI, L. R. F.; VIDA-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J. C. & TORNISIELO, V. L. "Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils". *J. Environ. Qual.*, **29**: 894, 2000.
- RIBEIRO, C.; BARRADO, C. M.; CAMARGO, E. R.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value". *Chem. Eur. J.*, **15**: 2217, 2009.
- RODRIGUEZ, J. L.; VALENZUELA, M. A.; POLA, F.; TIZNADO, H. & POZNYAK, T. "Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid". *J. Mol. Catal. A*, **353**: 29, 2012.
- ROSARIO, A. & PEREIRA, E. C. "Comparison of the electrochemical behavior of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes produced by the Pechini method". *Thin Solid Films*, **410**: 1, 2002.
- SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. "Enhancement of the photoinduced hydrophilic conversion rate of TiO<sub>2</sub> film electrode surfaces by anodic polarization". *J. Phys. Chem. B*, **105**: 3023, 2001.
- SAKATANI, Y.; NUNOSHIGE, J.; ANDO, H.; OKUSAKO, K.; KOIKE, H.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; HARA, M. & DOMEN, K. "Photocatalytic decomposition of acetaldehyde under visible light irradiation over La<sup>+3</sup> and N co-doped TiO<sub>2</sub>". *Chem. Lett.*, **32**: 1156, 2003.

- SAKTHIVEL, S. JANCZAREK, M. & KISCH, H. "Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>". J. Phys. Chem. B, **108**: 19384, 2004.
- SAHA, N. C. & TOMPKIN, H. G. "Titanium nitride oxidation chemistry: an X-ray photoelectron spectroscopy study". J. Appl. Phys., **72**: 3072, 1992.
- SATHISH, M.; VISWANATHAN, B.; VISWANATH, R. P. & GOPINATH, C. S. "Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyt.". Chem. Mater., **17**: 6349, 2005.
- SATO, S. "Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible-light region". Chem. Phys. Lett., **123**: 126, 1986.
- SERPONE, N. "Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?". J. Phys. Chem. B, **110**: 24287, 2006.
- STENSVAND, A. & CHRISTIANSEN, A. "Investigation on fungicide residues in greenhouse-grown strawberries". J. Agricult. Food Chem., **48**: 917, 2000.
- SHERVEDANI, R. K. & MADRAM A. R. "Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni<sub>62</sub>Fe<sub>35</sub>C<sub>3</sub> cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy". Electrochim. Acta, **53**: 426, 2007.
- SIRIPALA, W.; IVANOVSKAYA, A.; JARAMILLO, T. F.; BAECH, S. H. & MCFARLAND, E. W. "A Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis". Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **77**: 229, 2003.
- SOARES, G. B.; SILVA, W. T. L. & VAZ, C. M. P. "Electroanalytical determination of ametryn using a silver amalgam electrode and a sorption study in soils under sugarcane plantation or native area". Inter. J. Res. Chem. Environ., **2**: 80, 2012.
- SOARES, G. B.; BRAVIN, B.; VAZ, C. M. P. & RIBEIRO, C. "Facile synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties". Appl. Catal. B, **106**: 287, 2011
- SOARES, G. B.; SILVA, W. T. L. & VAZ, C. M. P. "Graphite-polyurethane composite electrode for the electroanalytical determination of herbicide diuron in soil solutions". Sensor Lett., **9**: 1786, 2011a.
- SU, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; HAN, S. & LEI, L. "Preparation of high efficient photoelectrodes of N-F-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes". J. Photoch. Photobio. A, **194**: 152, 2008.
- SUN, K; ZHANG, Z. Y.; GAO, B.; WANG, Z. Y.; XU, D. Y.; JIN, J. & LIU, X. T."Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes". Sci. Total Environ., **439**: 1, 2012.

- UMEBAYASHI, T.; YAMAKI, T.; YAMAMOT, S. & TANAKA, S. "Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies". *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 5156, 2003.
- VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G.; SELONI, A.; LIVRAGHI, S. & GIAMELLO, E. "Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO<sub>2</sub> powders by EPR spectroscopy and DFT calculations". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 11414, 2005.
- VERMA, A.; BAKSHSHI, A. K. & AGNIHOTRY, S. A. "Effect of different precursor sols on the properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> films for electrochromic window applications". *Electrochim. Acta*, **51**: 4639, 2006.
- VINODGOPAL, K. & KAMAL, P. V. "Combine electrochemistry with photocatalysis". *Chemtech.*, **26**: 18, 1996.
- YANG, M.; YANG, Y.; LIU, Y.; SHEN, G. & YU, R. "Platinum nanoparticles-doped sol-gel/carbon nanotubes composite electrochemical sensors and biosensors". *Biosen. Bioelectron.*, **21**: 1125, 2006.
- YANG, S.; LIU, Y. & SUN, C. "Preparation of anatase TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution". *Appl. Catal. A*, **301**: 284, 2006.
- YU, L.; WANG, Z.; SHI, L.; YUAN, S.; ZHAO, Y.; FANG, J. & DENG, W. "Photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays". *Appl. Catal. B*, **113-114**: 318, 2012.
- YUAN, S.; CHEN, W. & HU, S. "Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine". *Mater. Sci. Eng. C*, **25**: 479, 2005.
- XIE, Y. "Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode". *Electrochim. Acta*, **51**: 3399, 2006.
- XIE, Y. B. & LI, X. Z. "Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO<sub>2</sub>-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes". *Mat. Chem. Phys.*, **95**: 39, 2006.
- WANG, J. *Analytical Electrochemistry*, 3<sup>a</sup> ed. New Jersey, John Wiley & Sons, INC, 1948, p. 262.
- WANG, Q.; MOSER, J. E. & GRATZEL, M. "Electrochemical impedance spectroscopic analysis of Dye-sensitized solar cells". *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14945, 2005.
- WANG, X.; ZHAO, H.; QUAN, X.; ZHAO, Y. & CHEN, S. "Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation". *J. Hazard. Mat.*, **166**: 547, 2009.

WU, C.; CHEN, P.; CHEN, J.; SURYANARAYANAN, V. & HO, K. "Detection of nicotine based on molecularly imprinted TiO<sub>2</sub>-modified electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **633**: 119, 2009.

ZANONI, M. V.; SENE, J. J. & ANDERSON, M. A. "Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes". *J. Photoch. Photobio. A*, **157**: 55, 2003.

ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J. & LI, C. "UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. phase transformation at the surface and in the bulk". *J. Phys. Chem. B*, **110**: 927, 2006.

ZHANG, J.; WANG, Y.; JIN, Z.; WU, Z. & ZHANG, Z. "Visible-light photocatalytic behavior of two different N-doped TiO<sub>2</sub>". *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 4462, 2008.

ZHANG, J.; ZHANG, J.; JIN, Z.; WU, Z. & ZHANG, Z. "The effect of crystal form of N-doped titanium dioxide on visible-light photocatalytic activity". *Surf. Rev. Lett.*, **16**: 563, 2009.

ZHAO, B.; LI, X. & WANG, P. "Degradation of 2,4-dichlorophenol with a novel TiO<sub>2</sub>/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process". *J. Environ. Sci.*, **19**: 1020, 2007.

ZHAO, Y., QIU, X. & BURDA, C. "The effects of sintering on the photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Chem. Mater.*, **20**: 2629, 2008.

ZHUKOV, V. P.; SHEIN, I. R. & ZAINULLINA, V. M. "Electronic band structure, optical absorption and photocatalytic activity of anatase doped with bismuth or carbon". *J. Alloys Compd.*, **548**: 46, 2013.