

Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química

"Fotocatalisadores de Nb-TiO₂ obtidos por meio de síntese assistida por radiação micro-ondas: caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico"

Douglas Negri Rocha

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019

DOUGLAS NEGRI ROCHA

"Fotocatalisadores de Nb-TiO₂ obtidos por meio de síntese assistida por radiação micro-ondas: caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico"

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: Química

Orientadora: Profa. Dra. Laura Tiemi Okano

Ribeirão Preto

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Rocha, Douglas Negri.

Fotocatalisadores de Nb-TiO₂ obtidos por meio de síntese assistida por radiação micro-ondas: caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico / Douglas Negri Rocha; orientadora, Laura Tiemi Okano – 2019 124 p. : il. ; 30cm

Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019. Versão corrigida

1. TiO_2 . 2. Nióbio. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Síntese assistida por micro-ondas. 5. C.I. Reactive Orange 107.

Nome: ROCHA, Douglas Negri.

Título: Fotocatalisadores de Nb-Ti O_2 obtidos por meio de síntese assistida por radiação micro-ondas: caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico

> Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em: ____/___/

Banca examinadora

Prof. Dr	
Instituição:	
Julgamento:	
Prof. Dr	
Instituição:	
Julgamento:	
Prof. Dr	
Instituição:	
Julgamento:	

Este trabalho é dedicado à minha bisavó, Helza (in memorian), e a todas e todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste projeto.

AGRADECIMENTOS

À professora doutora Laura Tiemi Okano, por todos os anos de orientação, compreensão e amizade. Muito obrigado por ter acreditado em meu potencial mesmo quando eu já não acreditava. Obrigado pela inestimável contribuição na minha formação como químico e como ser humano.

Aos meus pais, Walter e Rosangela, por terem me dado o dom da vida e inúmeros exemplos de honestidade, bondade e humildade. Obrigado por terem me dado todo o amor, conhecimento e condições para que eu chegasse até aqui. Obrigado por tudo.

Aos meus irmãos, Diego e Danielle, por serem completo carinho e alegria em minha vida. Amo vocês, incondicionalmente, para sempre.

A todos os meus amigos: Fabio, Gilberto, Raul, Lucas, Fernanda, Maísa, Flávia, Marrary e Francisco, por toda a amizade e parceria, e por terem sido meu porto seguro durante a elaboração desta Dissertação. Em especial, agradeço ao Paulo, por ser o "filho" (e para sempre calouro!) que a USP me deu.

Aos professores Dr. Paulo Marcos Donate e Dr. Grégoire Jean-François Demets, pela amizade e pelas contribuições dadas a esta Dissertação. Obrigado pela cordialidade e diligência com as quais sempre me receberam. Agradeço ao professor Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes pelas análises de FT-IR empregadas na caracterização de minhas amostras.

Aos professores Dr. Ricardo Vessecchi Lourenço e Dr. Luis Gustavo Dias, pela amizade, pelos conselhos, e por todas as conversas (com muito café!).

Ao Dr. Daniel Previdi, por toda a amizade, conselhos e assistência no uso do reator de micro-ondas utilizado neste trabalho.

A todos os colegas de Graduação e Pós-Graduação que fazem parte do Laboratório 42: Mariana, Alan, Lilian, Júlio, Renato, Murilo e Giovanni. Em especial, agradeço à Natália Câmara, pela amizade e por ter auxiliado em alguns dos experimentos apresentados neste trabalho. Agradeço também aos colegas que já passaram pelo Laboratório 42: Inara, Bianca, Larissa e Denisse. Muito obrigado! Aos demais docentes, técnicos e funcionários do Departamento de Química da FFLCRP. Em especial, agradeço aos técnicos Rodrigo Ferreira da Silva, Cláudio Neri e Lourivaldo dos Santos Pereira. Obrigado por tratarem minhas amostras com muito cuidado e atenção, pela disponibilidade, pela solicitude e pela convivência.

À equipe do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, pelas análises de MEV e à equipe do Laboratório de Terras Raras, liderada pelo Prof. Dr. Oswaldo Antônio Serra, pelas análises de reflectância difusa.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), por ter cedido gentilmente o precursor de nióbio utilizado neste trabalho e demais compostos de nióbio.

À DyStar® por fornecer o corante Remazol® Golden Yellow RNL 150 (C.I. Reactive Orange 107), utilizado como composto modelo em nossos estudos de fotodegradação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, e pelo apoio financeiro (Código de financiamento 001).

"Para mim, o amor era um conceito ao qual se havia dado um corpo físico desajeitado e, passando por cabos subterrâneos e fios elétricos emaranhados, acabavam se ligando a algum lugar. Era algo bastante imperfeito. De vez em quando dava linha cruzada ou não se sabia o número. Outras vezes era engano. Mas não era minha culpa. Uma vez que existimos dentro desse corpo físico, será assim pela eternidade. É assim por uma questão de princípio."

Haruki Murakami

RESUMO

ROCHA, Douglas Negri. *Fotocatalisadores de Nb-TiO*₂ obtidos por meio de síntese sol-gel assistida por radiação micro-ondas: caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico. 2019. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

Neste trabalho, investigamos um processo de síntese sol-gel assistido por radiação microondas para obter fotocatalisadores de TiO₂ com variável concentração de nióbio (15, 30, 45 e 70% mol Nb) e/ou concentrações fixas de nitrogênio ou enxofre (5% mol em relação à soma Ti+Nb). As técnicas de caracterização (difração de raios-X, DRX; microscopia eletrônica de varredura, MEV; espectroscopia de energia dispersiva, EDS; termogravimetria diferencial, DTG; calorimetria exploratória diferencial, DSC; espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR, e reflectância difusa) sugerem a inclusão do Nb na estrutura cristalina do TiO₂. Todavia, evidências da dopagem efetiva do TiO₂ com N ou S permanecem não esclarecidas. Os valores de Egap dos fotocatalisadores preparados nesta Dissertação variaram entre 3,09 e 3,23 eV, próximos do valor do TiO₂ da literatura ($E_{gap} = 3,2$ eV). Conduzimos experimentos utilizando a oxidação fotocatalítica do metanol como reação modelo e a fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107) como medida da eficiência fotocatalítica. As amostras de TiO₂ contendo 15 ou 30% mol de Nb apresentaram melhores taxas de foto-oxidação do metanol (2,86 e 2,10 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ min⁻¹) em relação ao TiO₂ puro (1,65 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ min⁻¹). Fotocatalisadores com maiores concentrações de Nb (45 e 70% mol Nb) apresentaram baixa atividade fotocatalítica porque o precursor de nióbio (complexo oxalato de amônio e nióbio) se degradou parcialmente. Isto levou à formação de material amorfo e o Nb não foi completamente incluso na rede cristalina do TiO₂. Os fotocatalisadores TiO₂ codopados com 5% mol S ou N e 15 ou 30% mol de nióbio (Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂, N,Nb30-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂) apresentaram maior cristalinidade, menores agregados de partículas, e as maiores taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (desde 2,58 até 2,91 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ min⁻¹). A degradação fotocatalítica do RO107 na presença dos fotocatalisadores Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂, N,Nb30-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂ após 6 h de exposição sob luz UV-Visível promoveu a remoção de 87 a 99% do corante. Os óxidos Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂ foram submetidos a fotodegradações sucessivas do corante RO107 em experimentos de reciclagem. Após cinco ciclos de degradação, estas amostras mantiveram suas atividades fotocatalíticas sob radiação UV-Vis. O S,Nb15-TiO2 apresentou a maior constante de degradação aparente média ao longo dos cinco ciclos $(10.3 \pm 1.2 \times 10^{-3})$ min⁻¹). Isto ilustra o potencial de aplicação deste fotocatalisador na fotodegradação de compostos orgânicos. A codopagem com Nb e S melhorou as propriedades do TiO₂. Novas investigações são necessárias para detalhar melhor o efeito destes dois elementos na atividade fotocatalítica do TiO₂.

Palavras-chave: TiO₂, nióbio, fotocatálise heterogênea, síntese assistida por micro-ondas, C.I. Reactive Orange 107.

ABSTRACT

ROCHA, Douglas Negri. *Nb-TiO*₂ photocatalysts obtained by microwave-assisted sol-gel synthesis: characterization and evaluation of photocatalytic potential. 2019. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

In this work, we investigated a microwave-assisted sol-gel synthetic procedure to obtain TiO₂ photocatalysts with variable Nb content (0, 15, 30, 45, and 70% mol Nb) and/or fixed concentrations of nitrogen or sulphur (5% mol compared to the sum of Ti + Nb). Characterization techniques (X-ray diffraction, XRD; scanning electron microscopy, SEM; energy-dispersive spectroscopy, EDS; differential thermogravimetry, DTG; differential scanning calorimetry, DSC; Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR; and diffuse reflectance spectroscopy) suggested that Nb was incorporated into the TiO₂ crystal lattice. On the other hand, evidence of N or S doping remained unclear. The prepared photocatalysts presented E_{gap} values ranged from 3.09 to 3.23 eV, close to TiO₂ E_{gap} from literature (3.2 eV). We conducted experiments based on methanol oxidation as model reaction and C.I. Reactive Orange 107 (RO107) dye photodegradation to evaluate photocatalyst efficiency. The TiO₂ samples with 15 and 30% mol Nb (Nb15-TiO₂ and Nb30-TiO₂, respectively) provided better methanol photooxidation rates (2.86 and 2.10 x 10^{-6} mol L⁻¹ min⁻¹) than pure TiO₂ (1.65 x 10^{-6} mol L⁻¹ min⁻¹). Modification with higher Nb content (45 and 70% mol Nb) yielded poor photoactivity. The niobium and ammonium oxalate complex that was used as Nb precursor was partially degraded, which caused Nb to be partially incorporated into the TiO₂ crystalline structure, resulting in amorphous materials. Samples containing sulfur or nitrogen (5% mol S or N) 30% mol Nb co-doped TiO₂ photocatalysts (Nb15-TiO₂, and 15 or S,Nb15-TiO₂, N,Nb30-TiO₂ and S,Nb30-TiO₂) presented higher cristallinity, smaller particle aggregates and the best rates of methanol photocatalytic oxidation (from 2.58 to 2.91 x 10^{-6} mol L⁻¹ min⁻¹). The RO107 photocatalytic degradation with these photocatalysts after 6h of exposure with UV-Vis radiation furnished 87 to 99% of dye removal. Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂ and S,Nb30-TiO₂ photocatalysts were subjected to Reactive Orange 107 dye photodegradation recycling experiments. Their photoactivity under UV-Vis light remained the same after five cycles. S,Nb15-TiO₂ displayed the best apparent degradation constants after five cycles (average value of $10.3 \pm 1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). This illustrates how this photocatalyst is promising for degradation of organic pollutants. Nb and S co-doping improved TiO₂ photocatalytic properties. Further investigations should be made in order to better detail how these two elements affect TiO₂ photoactivity.

Keywords: TiO₂, niobium, heterogeneous photocatalysis, microwave-assisted synthesis, C.I. Reactive Orange 107.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2 – Representação esquemática dos níveis de energia em uma partícula de TiO_2 (A) sem dopagem e (B) codopada com dopantes metálicos e não metálicos. A dopagem com não-metais cria níveis de energia acima da banda de valência (BV, com predominância de estados 2p do oxigênio) e a dopagem com metais, níveis abaixo da banda de condução (BC, com predominância de estados 3d do titânio), resultando em valores de E_{gap} menores que 3,2 eV. Adaptado de MITTAL *et al.*, 2019......**25**

Esquema 3 – Fórmula estrutural do C.I. Reactive Orange 107 (RO107) em sua forma protonada, principal constituinte do corante Remazol® Golden Yellow RNL 150, da DyStar®.....**31**

Esquema 4 – Etapas da síntese de TiO₂ proposta por ZHANG *et al.* (2015)......42

Esquema 5 – Comparação entre as condições experimentais propostas por ZHANG *et al.* (2015) e as condições experimentais alcançadas nesta Dissertação, para a Etapa 1 (obtenção do sol de TiO_2)......44

Esquema 7 – Fluxograma da síntese otimizada dos fotocatalisadores de TiO₂, incluindo as etapas de dopagem com outros elementos (Nb, N e/ou S)......**53**

LISTA DE FIGURAS

Figura 4 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Extraído de: DAVIDSON, M. W. Fundamentals of Mercury Arc Lamps. In: http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html. Acesso em 05/07/2019, 18h51min...**36**

Figura 7 – Micrografias eletrônicas de varredura dos fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados sob radiação micro-ondas durante: (A) 15 minutos; (B) 120 minutos. Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Zeiss EVO 50 - DQ/FFLCRP/USP)......**50**

Figura 9 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja), indicando os principais picos de difração da anatase (A) e da brookita (B). Em preto, difratograma do TiO₂ puro.**55**

Figura 11 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ modificados com (**A**) ureia ou (**B**) tioureia, com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja). Indica-se os principais picos de difração da anatase (A) e da brookita (B). Em preto, difratograma de raios-X do TiO₂ puro......**57**

Figura 13 – Microscopias eletrônicas de varredura dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com porcentagens variáveis, em mol, de Nb: 0% (A); 15% (B); 30% (C) e 45% (D). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar)**60**

Figura 14 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb, modificados com (A) ureia (N,Nb15-TiO₂) ou (B) tioureia (S,Nb15-TiO₂). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar).**61**

Figura 15 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 30% mol de Nb, modificados com (A) ureia (N,Nb30-TiO₂) ou (B) tioureia (S,Nb30-TiO₂). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar).**61**

Figura 17 – Curvas termogravimétricas diferenciais (linha preta) e curvas de calorimetria diferencial de varredura (linha vermelha) dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com porcentagens variáveis, em mol, de Nb, e do precursor oxalato de amônio e nióbio (NbOx)......**66**

Figura 19 – Curvas de termogravimetria diferencial dos precursores de N (ureia, em preto) e S (tioureia, em vermelho) utilizados na síntese dos fotocatalisadores de N,Nb-TiO₂ e S,Nb-TiO₂......**69**

Figura 20 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja), em comparação com o TiO₂ puro (em preto) e o precursor de Nb, NbOx (em violeta).**71**

Figura 21 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de TiO₂ modificados com ureia ou tioureia (N-TiO₂, vermelho, e S-TiO₂, azul; respectivamente), em comparação com o TiO₂ puro, preto.

Figura 22 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol Nb e modificados com ureia ou tioureia (N,Nb15-TiO₂, vermelho, e S,Nb15-TiO₂, azul; respectivamente), em comparação com o fotocatalisador Nb15-TiO₂, preto......**73**

Figura 23 –Espectros de absorção de luz UV-visível dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de nióbio (mol % Nb): 15% (Nb15-TiO₂, vermelho); 30% (Nb30-TiO₂, azul); 45% (Nb45-TiO₂, verde) e 70% (Nb70-TiO₂), em comparação com o TiO₂ puro (preto).....**74**

Figura 24 – Espectros de absorção de luz UV-visível dos fotocatalisadores de N,Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de nióbio (mol % Nb): 15% (N,Nb15-TiO₂, vermelho); 30% (N,Nb30-TiO₂,

azul); 45% (N,Nb45-TiO₂, verde) e 70% (N,Nb70-TiO₂), em comparação com o N-TiO₂ sem nióbio (preto)......**75**

Figura 30 – Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em uma fotodegradação empregando suspensão aquosa do fotocatalisador S,Nb15-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0). Concentração inicial de RO107: 25 mg L⁻¹......**83**

Figura 31 – Variação da concentração de corante RO107 (**A**) razão C/C₀, em %; (**B**) -ln (C/C₀) em função do tempo de fotodegradação sob luz UV-Visível, empregando suspensões aquosas de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0) com 15 ou 30% mol de Nb, modificados com ureia (N,Nb-TiO₂) ou tioureia (S,Nb-TiO₂). Concentração inicial de RO107: 25 mg L⁻¹......**84**

Figura 32 – Variação da concentração de corante RO107 (C/C₀) em função do tempo acumulado de irradiação, ao longo de 5 ciclos de fotodegradação, , empregando os fotocatalisadores: (A) Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂); (B) 15% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb15-TiO₂) e (C) 30% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb30-TiO₂, gráfico C). Concentração de fotocatalisador: 100 mg L⁻¹; concentração de RO107 no início de cada ciclo: 25 mg L⁻¹; pH = 3,0....**87**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação de Processos Oxidativos Avançados (POA) e suas subcategorias, comrespectivos graus de aplicação. Adaptada de MIKLOS et al., 2018.20

Tabela 4 – Valores de 2 θ do plano (1 0 1) da anatase nos fotocatalisadores de TiO₂, NbX-TiO₂, (onde X = 15, 30 e 45% mol de Nb), modificados com ureia (N,NbX-TiO₂) ou tioureia (S,NbX-TiO₂)......**59**

Tabela 7 – Taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{0x}) promovidas por suspensões de fotocatalisadores de TiO₂ e Nb-TiO₂ (100 mg L⁻¹), com 15, 30, 45 e 70% mol de Nb, e modificados com ureia (N,Nb-TiO₂) ou tioureia (S,Nb-TiO₂) com o mesmo teor de Nb.**81**

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

acac: acetilacetona

- CBBM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- DRX: difração de raios-X
- DSC: differential scanning calorimetry, calorimetria exploratória diferencial
- DTG: differential thermogravimetry, termogravimetria diferencial
- EDS: energy-dispersive spectroscopy, espectroscopia de energia dispersiva
- Egap: energia de *band-gap* ou energia de banda proibida

eV: elétron-volt

- FT-IR: Fourier Transform Infrared, análise no infravermelho com Transformada de Fourier
- IV: infravermelho
- k_{ap}: constante de velocidade de degradação aparente
- MEV: microscopia eletrônica de varredura
- NbOx: complexo oxalato de amônio e nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)].*n*H₂O)
- POA: processo oxidativo avançado
- RO107: corante C.I. Reactive Orange 107
- Rox: taxa de oxidação fotocatalítica do metanol
- TTIP: tetraisopropóxido de titânio(IV)
- UV-Visível: ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1.	IN	ГROI	DUÇÃO	18
	1.1.	Con	texto ambiental e Processos Oxidativos Avançados	18
	1.2.	Foto	ocatálise heterogênea	20
	1.3.	Óxi	do de titânio (TiO ₂)	22
	1.4.	Dop	pagem do TiO ₂ : nióbio, nitrogênio e enxofre	25
	1.5.	Sínt	ese de TiO ₂ e uso de radiação micro-ondas em processos sintéticos	27
	1.6.	For	mação e quantificação de Espécies Reativas de Oxigênio em fotocatalisadores	
	de TiO ₂			29
2.	OB	JETI	IVOS	32
3.	MA	ATER	NAIS E MÉTODOS	33
	3.1.	Rea	gentes	33
	3.2.	Equ	ipamentos	33
	3.3.	Sínt	ese dos fotocatalisadores	36
	3.3	.1.	Síntese otimizada do sol de TiO ₂	36
	3.3	.2.	Variação do tempo de tratamento do TiO ₂ puro sob radiação micro-ondas	36
	3.3 reat	.3. tor de	Síntese de sol de TiO ₂ modificado com variáveis concentrações de Nb e tratamento micro-ondas	em
	3.4.	Téc	nicas de caracterização	38
	3.4	.1.	Difração de raios X (DRX)	38
	3.4	.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
	3.4	.3.	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	38
	3.4	.4.	Análises térmicas (DTG e DSC)	38
	3.4 (FT	.5. [-IR)	Espectroscopia de transmissão de radiação infravermelha com transformada de Fou	ırier 39
	3.4	.6.	Reflectância difusa	39
	3.5.	Exp	erimentos de fotocatálise	39
	3.5	.1.	Determinação da taxa de oxidação fotocatalítica do metanol	39
	3.5	.2.	Fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)	40
	3.5	.3.	Ciclos de fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)	40

4.	RESUL	TADOS E DISCUSSÃO41
4	4.1. Ela	boração e otimização da rota sintética para obtenção dos fotocatalisadores de TiO_2 41
	4.1.1.	Adaptações iniciais da síntese proposta por Zhang e colaboradores (ZHANG et al.,
	2015)	
	4.1.2.	Estudo da redução do tempo de micro-ondas44
4	4.2. Est	tudo da modificação do TiO ₂ com Nb e misturas de N-Nb ou S-Nb53
	4.2.1.	Obtenção dos fotocatalisadores de Nb-TiO ₂ 53
	4.2.2.	Difração de raios-X (DRX)54
	4.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
	4.2.4.	Microanálise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)62
	4.2.5.	Análises térmicas (DTG e DSC)65
	4.2.6.	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)70
	4.2.7.	Espectroscopia na região do UV-Visível por Reflectância Difusa74
4	4.3. Ens	saios fotocatalíticos
	4.3.1.	Avaliação das taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R _{0x})78
	4.3.2.	Fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)82
	4.3.3.	Ciclagem dos fotocatalisadores Nb15-TiO2 e S,Nb15-TiO2 na fotodegradação do
	corante	C.I. Reactive Orange 107 (RO107)
5.	CONCI	LUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS
6.	REFER	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS93

APÊNDICE A – Adaptações das condições experimentais iniciais da síntese de ZHANG et al. (201	5)
1	101
APÊNDICE B – Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (ME	V)
e gráficos de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	105
APÊNDICE C – Seção de espectros de FT-IV e absorção de luz UV-Visível	115

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto ambiental e Processos Oxidativos Avançados

O rápido crescimento populacional observado nas últimas décadas aumentou consideravelmente a demanda por água limpa. Este crescimento impulsiona o consumo de água limpa em atividades cotidianas, mas também tem elevado impacto na demanda do setor industrial por água (SANTOSH *et al.*, 2016). Dessa forma, a água potável tem se tornado um recurso natural cada vez mais escasso, o que impõe desafios aos pesquisadores de todo o mundo, a fim de evitar a falta de água (WANG, TADÉ e SHAO, 2018).

Neste cenário de escassez crescente, a poluição das águas torna-se um agravante. Diversas classes de substâncias oriundas da atividade humana têm sido enquadradas em listas de monitoramento e atenção (HUDDERSMAN, EKPRUKE e ASUELIMEN, 2019). Em geral, estes compostos incluem: pesticidas, hidrocarbonetos, corantes, tensoativos, antibióticos, fármacos, metabólitos de fármacos, corantes e metais pesados (JO e TAYADE, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2015). Antibióticos, como a norfloxacina, têm sido detectados nos meios aquáticos, podendo induzir o aparecimento de bactérias mais resistentes à antibióticos (YU *et al.*, 2019). Corantes têxteis dificultam a absorção de luz necessária aos seres autotróficos aquíferos, desequilibrando cadeias alimentares inteiras. Isso sem mencionar a toxicidade intrínseca de tais corantes (BUTHIYAPPAN, AZIZ e DAUD, 2016).

Embora haja um esforço para tratar efluentes industriais e domésticos existem dois problemas nos métodos clássicos de tratamento, como os biológicos e físicos. A primeira dificuldade comum nestes tratamentos é a incapacidade de remover completamente o poluente do efluente tratado (MIKLOS *et al.*, 2018). Esta incapacidade resulta na detecção de poluentes em concentrações da ordem de ng L⁻¹ até μ g L⁻¹ (RIBEIRO *et al.*, 2015). Mesmo em baixíssimas concentrações, alguns poluentes continuam sendo extremamente tóxicos (CHEN, MA e ZHAO, 2010). O segundo obstáculo refere-se à finalidade dada aos poluentes removidos do efluente. No caso de processos como filtração, floculação e decantação, por exemplo, o poluente é apenas transferido de fase (JO e TAYADE, 2014).

Neste contexto de preocupação ambiental, surgiram, nas últimas duas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são tecnologias de tratamento de poluentes que se baseiam na formação de espécies altamente reativas, como o radical hidroxila (HO[•])

(CHENG *et al.* 2016), radical cloro (Cl[•]) e ânion sulfato radical (SO₄^{-•}) (MIKLOS *et al.*, 2018). Estas espécies oxidam poluentes orgânicos de maneira rápida e pouco específica, levando à sua degradação. O radical hidroxila, cujo potencial de redução é de 2,8 V, por exemplo, reage com compostos orgânicos por meio de reações de abstração de hidrogênio (Equação 1) ou hidroxilação eletrofílica (Equação 2), com constantes de velocidades da ordem de 10^{6} - 10^{9} (mol L s)⁻¹ (CHENG *et al.*, 2016). Os produtos de oxidação formados (R[•] ou ROH[•]) podem ser oxidados novamente, em uma cascata de reações.

 $RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad \text{Eq. 1}$ $R + HO^{\bullet} \rightarrow ROH^{\bullet} \qquad \text{Eq. 2}$

A oxidação completa dos poluentes (e dos intermediários formados neste processo) a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos é chamada mineralização. Dessa forma, os POA mostram-se como alternativas ambientalmente amigáveis aos processos físicos de tratamento de resíduos, pois não atuam meramente transferindo o poluente de fase (CHENG *et al.*, 2016; GUTIERREZ-MATA *et al.*, 2017).

MIKLOS e colaboradores (2018) apresentaram uma revisão dos diversos tipos de POA, comparando-os de acordo com os respectivos custos. A classificação adotada por estes autores compreende cinco categorias de processos: (a) físicos; (b) eletroquímicos; (c) catalíticos; (d) feitos por radiação UV e (e) baseados em O₃. A Tabela 1, adaptada de MIKLOS *et al.* (2018), ilustra as subcategorias de POA estudadas na literatura e o grau de aplicação, ou seja, se tais tecnologias já foram investigadas em escala de laboratório, escala piloto ou grande escala.

Apesar do enorme potencial dos Processos Oxidativos Avançados, todos eles possuem suas vantagens e limitações, o que estimula o seu constante estudo e aprimoramento. HUDDERSMAN, EKPRUKE e ASUELIMEN (2019), em um artigo de revisão, compararam diversos POA em termos de custo e eficiência do processo. De modo geral, processos baseados em ozônio e na reação de Fenton são mais baratos, mas são incapazes de degradar completamente os poluentes orgânicos. Em contrapartida, indicam os autores, a fotocatálise heterogênea conseguiria promover a mineralização dos poluentes com maior eficiência.

Categoria de POA	РОА	Grau de aplicação
	Feixe de elétrons	Escala de laboratório
Mátodog físioog	Ultrassom	Escala piloto/laboratório
Metodos físicos	Plasma	Escala piloto/laboratório
	Micro-ondas	Escala de laboratório
	Eletrodo de diamante dopado com B	Escala piloto/laboratório
Métodos	Eletrodo de SnO ₂ dopado	Escala de laboratório
eletroquímicos	Eletrodo de PbO ₂ dopado	Escala de laboratório
	Eletrodo de TiO ₂	Escala de laboratório
	Reação de Fenton	Grande escala
Métodos catalíticos	Reação de foto-Fenton	Grande escala
cutunticos	UV/catalisador heterogêneo	Escala piloto/laboratório
	UV/H ₂ O ₂	Grande escala
Métodos por	UV/O ₃	Escala piloto/laboratório
radiação UV	UV/peroxidissulfato	Escala piloto/laboratório
	UV/Cl ₂	Grande escala
	O ₃	Grande escala
Métodos baseados em O2	O ₃ /H ₂ O ₂	Grande escala
Subcutob cin Og	O ₃ /catalisador	Escala piloto/laboratório

Tabela 1– Classificação de Processos Oxidativos Avançados (POA) e suas subcategorias, com respectivos graus de aplicação. Adaptada de MIKLOS *et al.*, 2018.

Dentre os POA mais estudados, a fotocatálise heterogênea ocupa posição de destaque, sendo muito explorada pelos pesquisadores (SALIMI *et al.*, 2017). Segundo RIBEIRO *et al.* (2015), de todos os trabalhos envolvendo a degradação de poluentes de interesse listados na diretiva 2013/39 da União Europeia, 20% deles utilizam a fotocatálise heterogênea como POA, ilustrando o interesse e a importância deste tópico de estudo.

1.2. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea emprega, na maioria das vezes, sólidos semicondutores como o TiO₂, ZnO, WO₃, *g*-C₃N₄ (VERMA e SAMANTA, 2018), ZnS, CdS, CuS, e outros

óxidos complexos (AYODHYA e VEERABHADRAM, 2018). Estes catalisadores podem estar imobilizados em algum substrato ou suspensos em um meio líquido, e geram cargas quando irradiados com luz de comprimento de onda apropriado. A geração de cargas e espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila, podem ser explicados pela teoria de bandas, de maneira simplificada.

Em sua estrutura eletrônica, semicondutores apresentam duas regiões de energia: a banda de valência (BV), preenchida com elétrons, e a banda de condução (BC), sem ocupação de elétrons. Entre estas duas bandas existe um contínuo de energia o qual não pode ser ocupado por elétrons. A diferença de energia entre a BV e a BC é comumente chamada de *energia de band-gap* ou energia de banda proibida, representada pelo símbolo E_{gap} . Quando um fóton de energia igual ou maior ao E_{gap} do fotocatalisador é absorvido pelo sólido, ocorre a promoção de um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-lacuna (e^-/h^+) chamado éxciton. Estas cargas possuem dois destinos possíveis: (i) a recombinação, quando o elétron retorna ao estado fundamental aniquilando a lacuna h^+ e dissipa a energia na forma de calor ou luz ou (ii) a migração das cargas para a superfície do fotocatalisador (AWFA *et al.*, 2018). O Esquema 1 ilustra estes eventos, indicando as reações que podem ocorrer na superfície de semicondutores, gerando espécies reativas de oxigênio (radical hidroxila, HO[•], e radical peroxila, O₂[•]).



Esquema 1– Formação do par elétron-lacuna (e^{-}/h^{+}) em uma partícula de semicondutor, e reações posteriores para a formação de espécies reativas de oxigênio $(HO^{\bullet}, O_2^{-\bullet})$ e produtos de fotodegradação (R^{\bullet}) , indicando a diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e condução (BC), ou seja, a energia de *band-gap* (E_{gap}). Adaptado de NASR *et al.* (2018) e VERMA, GANGWAR e SRIVASTAVA (2017).

FENDRICH e colaboradores (2019) discutiram a aplicação de fotocatalisadores heterogêneos na degradação de poluentes, empregando luz solar. Os autores salientam que a principal limitação destes materiais seria o uso de luz ultravioleta necessário para promover a fotocatálise, impossibilitando o uso de luz solar. Todavia, muitos esforços existem no sentido de aproveitar esta fonte inesgotável de energia, o que reduziria substancialmente o preço do tratamento de poluentes empregando fotocatalisadores heterogêneos. Estes esforços incluem: aprimoramentos na síntese dos fotocatalisadores, imobilização dos fotocatalisadores, redução da energia de *band-gap* e o desenvolvimento de reatores mais eficientes.

Alguns exemplos recentes do uso de fotocatalisadores heterogêneos são apresentados a seguir. MENG e colaboradores (2015) apresentaram a síntese de fotocatalisadores de ZnO-BiOBr empregando síntese hidrotérmica. O material contendo 50% de cada semicondutor apresentou as maiores taxas de fotodegradação de soluções de rodamina B, sob radiação visível ($k_{ap} = 4,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

A obtenção de um material híbrido de ZnS e óxido de grafeno foi relatada por KASHINATH, NAMRATHA e BYRAPPA (2017). Este fotocatalisador, obtido por meio de rota hidrotérmica, degradou eficientemente o corante azul brilhante sob luz UV de baixa potência (6W).

Por meio do método do precursor polimérico, YU *et al.* (2019) obteve fotocatalisadores de In_2O_3/TiO_2 codopados com nitrogênio e boro. Sob luz visível, estes fotocatalisadores mantiveram excelente atividade fotocatalítica na degradação da norfloxacina ao longo de 45 ciclos de degradação. Outras dezenas de fotocatalisadores têm sido apresentados na literatura, almejando destruir uma grande variedade de compostos orgânicos poluentes (PETRONELLA *et al.*, 2017; AYODHYA e VEERABHADRAM, 2018; FENDRICH *et al.*, 2019; WETCHAKUN, WETCHAKUN e SAKULSERMSUK, 2019).

1.3. Óxido de titânio (TiO₂)

Apesar da diversidade de materiais e semicondutores estudados, o TiO_2 (óxido de titânio), também conhecido como *titânia*, permanece como o semicondutor mais estudado no contexto da fotocatálise heterogênea e da degradação fotoquímica de poluentes (PETRONELLA *et al.*, 2017; WETCHAKUN, WETCHAKUN e SAKULSERMSUK, 2019).

A Figura 1 ilustra o interesse contínuo e crescente das pesquisas sobre o TiO₂. Na base de dados *Web of Science*, entre os anos de 1995 e 2019, foram encontrados 26280 trabalhos sob a palavra-chave *photodegradation* (fotodegradação). Destes 26280 trabalhos indexados, 11025 contêm a palavra-chave TiO_2 (42,0% dos trabalhos). Quando o termo pesquisado é *heterogeneous photocatalysis* (fotocatálise heterogênea), de 4963 trabalhos, 3600 envolvem o TiO_2 (72,5% do total).



Figura 1– Evolução das publicações indexadas na base de dados *Web of Science*, entre 1995 e 2019. À esquerda, resultados da busca para o termo *photodegradation* (fotodegradação), em cinza claro, e para a combinação de termos *photodegradation AND TiO*₂ (fotodegradação e TiO₂), em cinza escuro. À direita, resultados quando se procura *heterogeneous photocatalysis* (fotocatálise heterogênea), em cinza claro, e para a junção de *heterogeneous photocatalysis AND TiO*₂ (fotocatálise heterogênea e TiO₂), em cinza escuro. Pesquisa realizada em 25 de junho de 2019.

Em 1970, FUJISHIMA e HONDA relataram a decomposição da água em oxigênio e hidrogênio por meio da iluminação de eletrodos de TiO₂ com luz ultravioleta. Apesar desta descoberta revolucionária, as propriedades fotoquímicas do TiO₂ já vinham sendo estudadas, por exemplo, na oxidação fotocatalítica da tetralina (KATO e MASHIO, 1964), do etileno e propileno (McLINTOCK e RITCHIE, 1965). Deste então, o óxido de titânio tem sido aplicado não só na fotodegradação de poluentes, mas também na geração de combustíveis limpos, na redução do CO₂ a hidrocarbonetos e no desenvolvimento de superfícies autolimpantes, por exemplo (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

O elevado interesse no óxido de titânio é justificado por suas excelentes propriedades, que raramente são encontradas simultaneamente em outros fotocatalisadores. O TiO₂ é um composto de baixo custo, abundante, quimicamente estável, não-tóxico e com elevada atividade fotocatalítica (DI PAOLA, BELLARDITA e PALMISANO, 2013). Na natureza, este óxido é encontrado sob três formas cristalográficas: anatase, rutilo e brookita (KHAN H. *et al.*, 2017). Considera-se a anatase a fase mais ativa fotoquimicamente, embora amostras de TiO₂ contendo mais de uma fase (misturas de anatase + rutilo, ou anatase + brookita) beneficiem a fotocatálise. Nestes casos, cada fase cristalográfica auxilia na separação do par elétron-lacuna (e^{-}/h^{+}), evitando a recombinação (LUÍS *et al.*, 2011).

Apesar de promissor, o TiO₂ apresenta uma desvantagem, que é a atividade fotoquímica restrita à região do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético. Anatase e rutilo possuem, respectivamente, energias de *band-gap* (E_{gap}) de 3,20 e 3,02 eV; enquanto, medições de E_{gap} da brookita variam entre 3,10 e 3,40 eV (MONAI, MONTINI e FORNASIERO, 2017). Com isso, a atividade fotocatalítica do TiO₂ só é promovida por comprimentos de onda abaixo de 388 nm. Esta característica dificulta a aplicação deste óxido em grande escala, uma vez que apenas 5% da quantidade de energia solar incidente na superfície terrestre corresponde à região do ultravioleta (TONG *et al.*, 2012).

Portanto, muitos esforços têm sido feitos para reduzir o E_{gap} do TiO₂ e estender sua atividade fotocatalítica para a região visível do espectro eletromagnético, tornando possível o uso de luz solar. Algumas estratégias como a dopagem com metais como Fe, Co, Nb, V, Ta, Mn, Zn, Al (DA SILVA *et al.*, 2018; XUE *et al.*, 2017; KONG *et al.* 2017) têm sido utilizadas para a obtenção de fotocatalisadores de TiO₂ com menores valores de E_{gap} . A dopagem com não-metais (C, N, S, B, P, F, e I) também têm sido investigada (WETCHAKUN, WETCHAKUN e SAKULSERMSUK, 2019).

A dopagem com outros elementos químicos atua na criação de novos níveis de energia na estrutura eletrônica do TiO₂. As bandas de valência (BV) e condução (BC) no TiO₂ são constituídas, respectivamente, por níveis 2p do oxigênio e 3d do titânio (MITTAL *et al.*, 2019). A dopagem com não-metais, como o N ou S, seria capaz de criar níveis de energia acima da BV, enquanto a dopagem com metais criaria níveis abaixo da BC. Combinando metais e não-metais, a codopagem é capaz de reduzir drasticamente os valores de E_{gap} do TiO₂ (MITTAL *et al.*, 2019), como indicado no Esquema 2.



Esquema 2 – Representação esquemática dos níveis de energia em uma partícula de TiO₂ (A) sem dopagem e (B) codopada com dopantes metálicos e não metálicos. A dopagem com nãometais cria níveis de energia acima da banda de valência (BV, com predominância de estados 2p do oxigênio) e a dopagem com metais, níveis abaixo da banda de condução (BC, com predominância de estados 3d do titânio), resultando em valores de E_{gap} menores que 3,2 eV. Adaptado de MITTAL *et al.*, 2019.

Outras modificações do TiO₂, como a deposição de nanopartículas de metais nobres (NASR *et al.*, 2019), associação com óxido de grafeno (KUSIAK-NEJMAN e MORAWSKI, 2019) e até mesmo ciclodextrinas (ZHANG *et al.*, 2018) também foram investigadas e apresentaram bons resultados em aplicações fotocatalíticas. No entanto, não aprofundaremos estas abordagens nesta Dissertação, sendo o foco a modificação do TiO₂ com nióbio, nitrogênio e enxofre.

1.4. Dopagem do TiO₂: nióbio, nitrogênio e enxofre

Em comparação com outros metais, a dopagem com nióbio é pouco explorada em fotocatalisadores de TiO₂. O Brasil detém 90% das reservas de nióbio do mundo, e, com isso, o Ministério de Minas e Energia brasileiro tem recomendado a aplicação deste elemento no setor tecnológico, o que impulsiona a sua pesquisa (LOPES *et al.*, 2015). A similaridade de raios iônicos do titânio(IV) e do nióbio(V) (0,0605 e 0,064 nm, respectivamente) favorece a inclusão deste último na rede cristalina do TiO₂ em concentrações de até 20% mol de Nb

(KONG *et al.*, 2017). A inclusão de nióbio atuaria no aumento da atividade fotocatalítica sob luz UV e no retardamento da transição de fase anatase-rutilo do TiO₂ (DA SILVA *et al.*, 2018). Ainda, a dopagem com Nb cria tensão na rede cristalina do TiO₂, restringindo o crescimento das partículas, o que resulta em maiores áreas superficiais específicas (KONG *et al.*, 2017), além da diminuição da energia de *band-gap* ao introduzir novos níveis de energia na banda de condução do TiO₂ (KHAN S. *et al.*, 2017).

A literatura apresenta alguns exemplos da modificação do TiO₂ com nióbio em aplicações na fotocatálise. Filmes de TiO₂ dopados com Nb foram sintetizados por KONG e colaboradores (2017) por meio da oxidação de TiN e apresentaram boa atividade na fotodegradação do formaldeído e ácido oleico sob luz solar simulada. Nanobastões de Nb-TiO₂ recobertos com *g*-C₃N₄ foram apresentados recentemente por LIU *et al.* (2019). Por meio de experimentos fotoquímicos e eletroquímicos, os autores obtiveram fotocatalisadores com menores taxas de recombinação do par elétron-lacuna quando comparados com o TiO₂ puro, além de absorção de luz mais intensa tanto no ultravioleta quanto na região visível do espectro eletromagnético (LIU *et al.*, 2019).

Nanopartículas de TiO₂ contendo 3,7% mol de Nb foram obtidas por meio de precursor polimérico e exibiram atividade fotocatalítica superior à do TiO₂ puro sintetizado sob as mesmas condições (DA SILVA *et al.*, 2018). TOBALDI e colaboradores (2013) sintetizaram amostras de TiO₂ modificadas com Nb₂O₅, WO₃, Y₂O₃, Eu₂O₃, La₂O₃ e CeO₂ por meio de síntese de estado sólido. Os autores apontam que os fotocatalisadores modificados com nióbio mostraram-se os mais eficientes na fotodegradação do azul de metileno, seja sob luz UVA ou visível. Outro trabalho envolvendo a fotodegradação do azul de metileno empregando fotocatalisadores de Nb-TiO₂ foi apresentado por LEE *et al.* (2014). Neste trabalho, a modificação com até 59% mol de Nb promoveu redução significativa dos valores de E_{gap} em comparação com o TiO₂ puro (de 3,25 eV para 2,87 eV) e aumento da atividade fotocatalítica sob luz UV de cerca de 5 vezes.

Diferentemente da modificação do TiO₂ com nióbio, a modificação com N ou S tem sido amplamente explorada na literatura, como indicado pelo artigo de revisão de MITTAL *et al.* (2019). Segundo os autores, tanto o nitrogênio quanto o enxofre beneficiariam a fotocatálise por dois motivos: (1) redução da energia de *band-gap* (E_{gap}), deslocando o espectro de absorção do TiO₂ para a região do visível e (2) atuação como centros de aprisionamento das cargas geradas fotoquimicamente (elétrons excitados, *e*⁻, e lacunas *h*⁺), aumentando o tempo de vida do par elétron-lacuna. A principal diferença entre os dois elementos reside no mecanismo de dopagem. Os átomos de oxigênio podem ser substituídos por nitrogênio, mas raramente por enxofre. Por outro lado, o enxofre, na maioria das vezes, ocupa sítios originalmente preenchidos por átomos de titânio, nos estados de oxidação S^{4+} ou S^{6+} . No caso do nitrogênio, espécies de NO_x podem ocupar sítios intersticiais da matriz de TiO₂ (MITTAL *et al.*, 2019).

Poucos trabalhos exploraram a codopagem do óxido de titânio empregando Nb e S ou Nb e N. HABIBI e MOKHTARI (2012) produziram e caracterizaram amostras de óxido de titânio modificadas com Nb e S, por meio de uma rota sol-gel, utilizando como precursores os cloretos de titânio(IV) e nióbio(V), e tioureia como fonte de enxofre. A caracterização por reflectância difusa revelou um desvio batocrômico no espectro de absorção do TiO₂ modificado com Nb e S, mas os autores não realizaram experimentos de fotodegradação para comprovar o impacto da dopagem em uma situação prática.

ZHANG *et al.* (2013) obteve fotocatalisadores de TiO_2 codopados com Nb e N, utilizando como precursores $TiCl_3$, NbCl₅ e hexametileno-tetra-amina. A síntese utilizada foi classificada como hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas. Os fotocatalisadores possuíam as concentrações de 2, 6, 10 e 15% mol de Nb, sendo este último o mais fotoativo na destruição do monóxido de nitrogênio (NO) sob luz de diferentes comprimentos de onda (390, 445 e 530 nm). Este trabalho chamou a atenção pela simplicidade e por utilizar o aquecimento sob radiação micro-ondas como etapa sintética, aspecto que será discutido na próxima seção.

1.5. Síntese de TiO₂ e uso de radiação micro-ondas em processos sintéticos

Variadas nanoestruturas de TiO₂, como partículas, bastões, fibras, filmes e folhas têm sido produzidas empregando diversos métodos sintéticos. Entre estes métodos, pode-se citar: síntese sol-gel, síntese hidrotérmica/solvotérmica, coprecipitação, eletrodeposição, *spin coating* etc. (NASR *et al.*, 2018; NOMAN, ASHRAF e ALI, 2019).

O método sol-gel, por exemplo, é muito utilizado para a obtenção de óxidos metálicos, incluindo o TiO_2 . Este método envolve a hidrólise de um precursor metálico, para a formação de um sol. O sol, por sua vez, é transformado em gel, que dependendo do tratamento recebido, pode dar origem a um xerogel, aerogel, ou material sólido particulado. A principal vantagem deste método é a capacidade de regular as propriedades do material obtido em função de

condições sintéticas como pH, uso de agentes complexantes, inibidores ou promotores de hidrólise, razão metal:água, por exemplo (DANKS, HALL e SCHNEPP, 2014; VERMA, GANGWAR e SRIVASTAVA, 2017).

O uso da radiação micro-ondas em processos sintéticos, por sua vez, tem sido explorado na obtenção de materiais inorgânicos (ZHU e CHEN, 2014). Este método alternativo de aquecimento, inclusive, é uma das adaptações mais recentes do método sol-gel (DANKS, HALL e SCHNEPP, 2014). As radiações de micro-ondas compreendem o conjunto de frequências situadas entre 0,3 e 300 GHz, cujos comprimentos de onda variam entre 1 m e 1 mm, respectivamente. A maior parte dos laboratórios utiliza a radiação micro-ondas de 2,45 GHz ($\lambda = 12,24$ cm) (ZHU e CHEN, 2014).

O aquecimento sob radiação micro-ondas é considerado ambientalmente amigável por ser mais rápido, eficiente e seletivo, levando a grande economia de tempo e energia. Durante algum tempo, acreditava-se que a radiação micro-ondas promovia reações mais rápidas devido a "efeitos não-térmicos" intrínsecos a este tipo de radiação. Todavia, evidências mais recentes mostram que reações conduzidas sob radiação micro-ondas são mais rápidas em função do aquecimento acelerado e uniforme em relação aos métodos convencionais de aquecimento (ZHU e CHEN, 2014).

Sistemas irradiados por micro-ondas são aquecidos por meio de dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. No primeiro, moléculas polares reorientam-se constantemente de acordo o campo elétrico oscilante da radiação micro-ondas. Esta reorientação causa fricção e colisões moleculares que dissipam energia na forma de calor. Com isso, quanto maior a constante dielétrica de um solvente, mais eficiente é o seu aquecimento sob radiação micro-ondas. O segundo mecanismo envolve a movimentação de íons em solução na presença do campo elétrico da radiação micro-ondas, que também dissipa energia na forma de calor (ZHU e CHEN, 2014). Mais detalhes sobre os processos físico-químicos que envolvem o aquecimento sob radiação micro-ondas podem ser encontrados no excelente artigo de revisão de ZHU e CHEN (2014).

BAHAR, MOZAFFARI e ESMAEILI (2017) estudaram o efeito da radiação microondas na síntese sol-gel de nanopartículas de TiO₂. A exposição à radiação micro-ondas limitou o crescimento das nanopartículas de TiO₂, o que aumentou a área superficial específica dos fotocatalisadores e contribuiu para melhor atividade fotocatalítica. Outro exemplo do uso bem-sucedido da radiação micro-ondas foi relatado por ZHANG *et al.* (2015), na obtenção de amostras de TiO_2 codopadas N e Yb. A síntese apresentada pelos pesquisadores resultou em amostras de N,Yb-TiO₂ com atividade fotocatalítica superior à apresentada pelo TiO_2 P25 da Degussa. O procedimento relatado neste trabalho, inclusive, foi tomado como base para o desenvolvimento desta Dissertação.

A atividade fotocatalítica mostra-se muito dependente do método de síntese utilizado e do tipo de dopagem feita. Medir esta atividade, no entanto, não é trivial. Experimentos de fotodegradação de poluentes modelo indicam se um fotocatalisador apresenta boa atividade fotocatalítica, ou seja, se funciona para aquele tipo de poluente. No entanto, a fim de conhecer melhor o mecanismo de fotodegradação, faz-se necessário entender a formação das espécies reativas responsáveis pela oxidação destes poluentes, ou seja, as lacunas h^+ , elétrons e^- e as chamadas Espécies Reativas de Oxigênio (ERO).

1.6. Formação e quantificação de Espécies Reativas de Oxigênio em fotocatalisadores de TiO₂

Os eventos fotoquímicos que ocorrem em um fotocatalisador, como o TiO₂, iniciam-se com a absorção de um fóton de energia igual ou superior ao E_{gap} característico do semicondutor. A partir disso, como mencionado na Seção 1.1.2, ocorre a formação do par elétron-lacuna (e^{-}/h^{+}). Além de reagir diretamente com os poluentes orgânicos, as lacunas e elétrons excitados podem reagir com água e O₂, dando origem às Espécies Reativas de Oxigênio, que são: peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radical hidroxila (HO[•]), ânion radical superóxido (O₂^{•-}) e oxigênio singlete (¹O₂) (SCHNEIDER *et al.*, 2014; NOSAKA e NOSAKA, 2017; MITTAL *et al.*, 2019). As equações 3 a 11 ilustram a formação destas espécies.

$$O_2 + e_{CB}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$$
 Eq. 3

 $O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ Eq. 4

$$HO_2^{\bullet} + e^- + H^+ \to H_2O_2 \qquad \qquad \text{Eq. 5}$$

$$H_2O_2 + h\nu \to 2HO^{\bullet} \qquad \qquad \text{Eq. 6}$$

 $H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \to HO^{\bullet} + HO^- + O_2$ Eq. 7

$$O_s^{2-} + H_{(aq)}^+ + h_{BV}^+ \to OH_{(s)}^{ullet}$$
 Eq. 8^{*}

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} + H^+ \to {}^1O_2 + H_2O_2$$
 Eq. 9

$$O_2^{\bullet-} + HO^{\bullet} \rightarrow {}^1O_2 + HO^-$$
 Eq. 10

$$O_2^{\bullet-} + h_{BV}^+ \to {}^1O_2$$
 Eq. 11

Nesta discussão, daremos enfoque à detecção de radicais hidroxilas, a espécie reativa considerada mais importante no contexto dos POA. Todavia, pode-se entender que a detecção de algumas ou todas estas espécies ao longo de períodos de irradiação pode ser considerada como uma caracterização experimental da atividade fotoquímica geral de um dado fotocatalisador.

A revisão de NOSAKA e NOSAKA (2017) reuniu inúmeros resultados sobre a formação e detecção de radicais hidroxila. Experimentos sugerem que átomos de oxigênio em ponte (Ti^{IV} -O- Ti^{IV}) na superfície do fotocatalisador abriguem as lacunas h^+ formadas na fotocatálise. Logo, este átomo de oxigênio contendo a lacuna na superfície poderia ser considerado como o próprio radical HO[•] adsorvido, de acordo com a Equação 8.

NOSAKA e NOSAKA (2017) mostram que álcoois são usados tanto como aniquiladores de radicais HO[•] quanto de lacunas h^+ . Uma referência clássica que utiliza a oxidação do metanol a formaldeído como medição da geração de radicais HO[•] é o trabalho de SUN e BOLTON (1996). No entanto, como apontado por estudos de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), a formação destes radicais e sua difusão para a solução não é tão simples. Nestes casos, álcoois, como o metanol, seriam oxidados diretamente pelas lacunas h^+ (MICIC *et al.*, 1993a; MICIC *et al.*, 1993b). Desse modo, a detecção de radicais hidroxila em solução seria feita de maneira inequívoca por meio da reação seletiva destes com cumarina, cujo produto de oxidação é fluorescente (NOSAKA e NOSAKA, 2017).

Nesta Dissertação, optou-se por estimar a taxa de oxidação fotocatalítica do metanol a formaldeído como medida geral da atividade fotocatalítica dos óxidos obtidos, independentemente desta reação de oxidação ter sido causada por radicais HO[•], lacunas h^+ ou demais espécies reativas. Além disso, os fotocatalisadores com os melhores desempenhos na oxidação do metanol foram submetidos à fotodegradação do corante Remazol® Golden

^{*} Neste caso, o subscrito "*s*" refere-se ao átomo de oxigênio pertencente à estrutura do TiO₂, mas que se encontra na superfície do semicondutor.

Yellow RNL 150, cujo constituinte é o corante azo C.I. Reactive Orange 107. A fórmula estrutural deste composto, considerando sua forma protonada, está representada no Esquema 3.



Esquema 3 – Fórmula estrutural do C.I. Reactive Orange 107 (RO107) em sua forma protonada, principal constituinte do corante Remazol® Golden Yellow RNL 150, da DyStar®.

O objetivo geral deste trabalho consistiu em sintetizar, caracterizar e aplicar fotocatalisadores de TiO_2 modificados somente com Nb ou com misturas de Nb e N ou Nb e S.

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver um procedimento sintético para obtenção de TiO₂ fotoquimicamente ativo;
- Utilizar a radiação micro-ondas como uma das etapas da preparação dos fotocatalisadores;
- Efetuar a modificação destes fotocatalisadores de TiO₂ somente com nióbio, ou com misturas de N,Nb ou S,Nb;
- Caracterizar os fotocatalisadores obtidos por meio das técnicas: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de transmissão no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análises térmicas e reflectância difusa;
- Avaliar a atividade fotocatalítica destes óxidos sob luz UV-Visível, por meio de ensaios de oxidação fotocatalítica do metanol ou fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107;
- Avaliar a estabilidade dos fotocatalisadores mais eficientes ao longo de alguns ciclos de fotodegradação.

3.1. Reagentes

Os reagentes: ácido nítrico (65%) e ureia (P.A.) foram comprados das marcas Chemis e Vetec, respectivamente. Ácido acético glacial (P.A.) e metanol (grau HPLC) foram fornecidos pela J. T. Baker. Foram adquiridos da Sigma-Aldrich: acetato de amônio (P.A.); acetilacetona (P.A.); ácido perclórico (70%); tetraisopropóxido de titânio(IV) (TTIP) (>97%) e tioureia (P.A.).

O complexo oxalato de amônio e nióbio $(NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$, simplificado pela sigla NbOx) foi gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O corante Remazol® Golden Yellow RNL (C.I. Reactive Orange 107) foi gentilmente doado pela DyStar® (simbolizado pela sigla RO107). Todos os compostos utilizados neste trabalho foram utilizados sem purificação prévia.

3.2. Equipamentos

Para a síntese dos fotocatalisadores, foi empregado um reator de micro-ondas CEM Discover, gentilmente cedido pelo prof. Dr. Paulo Marcos Donate (DQ/FFCLRP/USP). A secagem e calcinação dos fotocatalisadores foram feitas, respectivamente, na estufa com circulação de ar - Quimis, modelo Q31M292, e na mufla - Quimis, modelo Q31M24, ambas gentilmente cedidas pela profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido (DQ/FFCLRP/USP). Análises de absorção de luz na região do ultravioleta-visível foram realizadas no espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV 1280, cordialmente cedido pelo prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets (DQ/FFCLRP/USP).

Os reatores fotoquímicos utilizados nos experimentos de fotocatálise estão esquematizados nas Figuras 2 e 3. O reator com reservatório externo, exibido na Figura 2, foi utilizado nos experimentos de determinação das taxas de oxidação fotocatalítica do metanol. Neste reator, a suspensão irradiada permaneceu em fluxo constante entre um reservatório externo e um frasco de vidro interno. O fluxo foi promovido por uma bomba de circulação. O reservatório externo era um frasco encamisado conectado a um banho termostático de circulação (temperatura fixada em 10 °C). Através de mangueiras, a suspensão fluiu para o

frasco de vidro interno, acondicionado em uma caixa metálica com porta. No frasco interno foi inserido o filamento da lâmpada de vapor de mercúrio. Este filamento não entrou em contato com a solução-problema, permanecendo protegido por um tubo de vidro borossilicato.

O reator com frasco interno de irradiação (Figura 3) foi utilizado nos experimentos de fotodegradação e de ciclagem dos fotocatalisadores. Nesta configuração, a suspensão irradiada foi acondicionada dentro de um frasco de vidro encamisado. Este frasco foi resfriado por meio de um banho termostático de circulação (temperatura fixa de 10 °C). O filamento da lâmpada de vapor de mercúrio foi separado da suspensão por meio de um tubo de vidro borossilicato. Embaixo do frasco encamisado, um agitador magnético assegurou a agitação da suspensão. Todo este conjunto permaneceu inserido dentro de uma caixa metálica com porta, protegido da luz externa.



Figura 2 - Reator 1, com auxílio de um reservatório externo, empregado para determinar a taxa de oxidação fotocatalítica do metanol utilizando os fotocatalisadores sintetizados.



Figura 3 – Reator 2, com frasco interno de irradiação, utilizado nos experimentos de fotodegradação do corante RO107 empregando os fotocatalisadores sintetizados.

A fonte de radiação utilizada em todos os experimentos foi um filamento de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão Philips HPL-N 125 W/542, cujo bulbo de vidro externo foi retirado, mas permaneceu envolta em um tubo de vidro borossilicato. O espectro de emissão desta lâmpada é representado pela Figura 4. Nestas montagens, o vidro borossilicato atuou como filtro para a radiação de comprimentos de onda abaixo de 300 nm (ZETTL, 2014).


Figura 4 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Extraído de: DAVIDSON, M. W. Fundamentals of Mercury Arc Lamps. In: http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html. Acesso em 05/07/2019, 18h51min.

3.3. Síntese dos fotocatalisadores

3.3.1. Síntese otimizada do sol de TiO_2

5 mL de tetraisopropóxido de titânio(IV) (TTIP) foram adicionados a 80 mL de água, com pH regulado para 1,0 pela adição de ácido nítrico concentrado. A suspensão resultante foi deixada a 65 °C em um banho de óleo de silicone por 3 horas, sob agitação magnética para obtenção do sol. O sol branco e translúcido foi reservado para etapa em reator de microondas.

3.3.2. Variação do tempo de tratamento do TiO₂ puro sob radiação microondas

25 mL do sol de TiO₂ foi submetido à radiação micro-ondas em um sistema fechado. As condições de reação em reator de micro-ondas foram: temperatura máxima de reação de 150 °C, potência inicial de 100 W e pressão máxima de 130 psi. Foram executados vários testes variando o tempo de exposição do sol à radiação micro-ondas. Os produtos obtidos foram nomeados TiO_2 -X, tal que X corresponde ao tempo de tratamento, em minutos, sob radiação micro-ondas (X = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 30 e 120). As suspensões obtidas foram centrifugadas a 5000 rpm durante 20 minutos a fim de se separar o TiO_2 sólido da fase aquosa. Os sólidos foram então secos a 80 °C por 8 horas, e macerados a fim de se obter um pó fino. Todos estes fotocatalisadores tiveram suas taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox}) determinadas experimentalmente e os mais representativos foram caracterizados por meio das técnicas de DRX e MEV.

3.3.3. Síntese de sol de TiO₂ modificado com variáveis concentrações de Nb e tratamento em reator de micro-ondas

100 mL de água deionizada foram misturados com HNO₃ concentrado tal que a solução apresentasse pH igual a 1. A essa solução adicionou-se o complexo amoniacal oxalato de nióbio (NbOx). Após a completa solubilização do complexo, a solução foi aquecida a 45 °C em um banho de silicone. Então, foi feita a adição lenta de TTIP, tal que a porcentagem em mols de Nb em relação ao Ti fosse variável: 15, 30, 45, e 70%. As quantidades de TTIP e NbOx utilizadas foram tais que a soma do número de moles de Ti e Nb ($n_{Ti} + n_{Nb}$) fosse constante. A mistura foi submetida à agitação magnética e aquecida a 65 °C por 3 horas em um banho de silicone para obtenção do sol de Nb-TiO₂.

Os sóis de TiO₂ com variáveis proporções de Nb foram submetidos individualmente à radiação micro-ondas em três condições, de modo que se obteve óxidos de titânio modificados com: nióbio, nióbio e nitrogênio, ou nióbio e enxofre. Assim, 30 mL de sol de Nb-TiO₂ foram levados ao reator de micro-ondas por 15 minutos, a uma temperatura de 150 °C e em sistema fechado, no qual a pressão não ultrapassou 130 psi. Para obtenção dos materiais com nitrogênio ou enxofre, adicionou-se ureia ou tioureia ao sol antes do início da etapa em micro-ondas, de tal modo que a porcentagem atômica de N ou S fosse de 5% em relação aos metais Ti e Nb. Os produtos sólidos obtidos foram então secos a 80 °C por 8 horas, e foram nomeados *Y*,*NbX-TiO*₂, no qual X é a porcentagem em mols de Nb em relação a soma Nb+Ti e Y pode ser N (modificação com ureia) ou S (modificação com enxofre).

3.4. Técnicas de caracterização

Todos os equipamentos mencionados nesta seção, a não ser que outra informação seja fornecida, pertencem ao Departamento de Química (DQ) da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) da USP.

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento Bruker-AXS, modelo D2 Phaser, no intervalo $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$. A fonte de radiação consistiu em um ânodo de cobre, selecionando-se a raia de emissão K α 1 (0,15406 nm). A varredura foi feita em passos de 0,1° por segundo. Os difratogramas obtidos foram comparados com dados cristalográficos extraídos da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A topografia das amostras analisadas foi estudada em dois equipamentos distintos. O primeiro foi um equipamento Zeiss, modelo EVO 50, com detectores para elétrons secundários e elétrons retroespalhados. O feixe de elétrons de varredura foi acelerado a 20 kV, com ampliação máxima de 100.000 vezes. O segundo equipamento foi um microscópio Philips, modelo XL30 FEG, com elétrons acelerados a 15 ou 20 kV (do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa) – UFSCar). Todas as amostras foram previamente metalizadas em ouro em um metalizador Bal-Tec SCD 050.

3.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microanálise elementar da superfície das amostras estudadas foi feita no espectrômetro IXRF Systems 500 Digital Processing, com feixe de elétrons acelerados a 20 kV.

3.4.4. Análises térmicas (DTG e DSC)

As análises de termogravimetria diferencial (*differential thermogravimetry*, DTG) e calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC) foram realizadas no equipamento T.A. Instruments, modelo 2960 SDT V3.0F. Foi analisada a faixa de temperatura entre 25 a 1000 °C, com uma rampa de aquecimento de 10,00 °C por minuto. Durante a análise as amostras permaneceram sob fluxo de ar sintético, a uma pressão de 3 kgf/cm².

3.4.5. Espectroscopia de transmissão de radiação infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de transmitância de radiação no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 2. Os fotocatalisadores foram misturados com brometo de potássio (grau espectroscópico, e seco em mufla a 150 °C por 2 horas). A mistura foi macerada em um almofariz de ágata e prensada para a obtenção de pastilhas. Cada espectro corresponde à média de 30 aquisições no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm⁻¹.

3.4.6. Reflectância difusa

As medições de reflectância difusa foram feitas em um espectrofotômetro Ocean Optics, modelo DH-2000-BAL UV-VIS-NIR. A aquisição dos espectros foi feita com tempo de integração de 3 s, considerando o óxido de magnésio (MgO) como padrão de reflectância, no intervalo entre 220 e 800 nm.

3.5. Experimentos de fotocatálise

3.5.1. Determinação da taxa de oxidação fotocatalítica do metanol

100 mg do óxido estudado foi suspendida em 1 L de água. A suspensão teve seu pH ajustado para 3,0 pela adição de HClO₄ (aq.) 5 mol L⁻¹ e na sequência, 150 µL de metanol foram adicionados à suspensão (concentração de metanol: 3,7 x 10⁻³ mol L⁻¹). Esta mistura permaneceu sob agitação magnética no escuro por 30 minutos. A suspensão foi então transferida ao reator com reservatório externo, esquematizado na Figura 2, e permaneceu em fluxo por alguns minutos para atingir a temperatura fixada pelo banho termostático (10° C). Atingida esta temperatura a fonte de radiação foi ligada. Em intervalos de tempo regulares, 2,0 mL da suspensão foram recolhidos e filtrados com um filtro Chromafil® Xtra PA-20/25 (0,20 µm). Após a filtração, as alíquotas foram misturadas a 1,0 mL de tampão de acetato de amônio 2 mol L⁻¹ e ácido acético 0,05 mol L⁻¹, com pH 6,5, contendo 0,02 mol L⁻¹ de acetilacetona. Estas alíquotas permaneceram sob aquecimento a 58 °C por 5 minutos. Após o resfriamento, a concentração do produto diacetildihidrolutidina (DDL) em cada alíquota foi quantificada por absorção UV-visível em 412 nm ($\epsilon_{412} = 8000$ L mol⁻¹ cm⁻¹) (NASH, 1953) tal que a taxa de formação do DDL é equivalente à taxa de oxidação do metanol a formaldeído.

3.5.2. Fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)

50 mg do óxido estudado foi suspendida em 500 mL de água. A suspensão teve seu pH ajustado para 3,0 pela adição de HClO₄ (aq.) 5 mol L⁻¹. Em seguida, adicionou-se à suspensão 12,5 mg (22,1 x 10^{-6} mol) de corante RO107 por meio de uma solução-estoque, em água. A concentração inicial de corante na suspensão foi de 25 mg L⁻¹ (44,2 x 10^{-6} mol L⁻¹). Esta mistura foi então transferida ao frasco interno de irradiação do reator esquematizado na Figura 3. Dentro deste frasco, a suspensão permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos antes de se ligar a fonte de radiação. Durante este período, a temperatura da suspensão foi equilibrada em 10 °C com auxílio do banho termostático de circulação. Após a meia hora, a lâmpada foi ligada e iniciou-se a fotodegradação. Alíquotas periódicas de 2 mL foram recolhidas e centrifugadas a 7900 rpm por 5 minutos. O sobrenadante obtido foi analisado por espectroscopia de absorção de luz UV-Visível entre 200 e 600 nm.

3.5.3. Ciclos de fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)

600 mL de uma suspensão a 100 mg L⁻¹ de fotocatalisador (pH ajustado para 3,0 pela adição de solução aquosa de HClO₄ 5 mol L⁻¹) foram separados em duas porções: A (100 mL) e B (500 mL). A porção A foi acondicionada em frasco fechado e armazenada em geladeira. A porção B (500 mL) foi misturada a 12,5 mg de corante RO107 (22,1 x 10^{-6} mol), perfazendo a concentração de 25 mg L⁻¹ (44,2 x 10^{-6} mol L⁻¹). Em seguida, esta solução foi submetida às mesmas etapas descritas no item 3.5.2, sendo irradiada por 6 h. Durante as 6 h de fotodegradação, dez alíquotas de 2,0 mL foram recolhidas periodicamente, representando uma redução de 500 para 480 mL da porção B.

A porção B foi então reciclada para ser utilizada em um novo ciclo de fotodegradação. Aos 480 mL restantes no reator, adicionou-se 20 mL da porção A, restaurando o volume de 500 mL e a quantidade de fotocatalisador presente em solução. Em seguida, esta solução foi irradiada por 2 horas para promover a remoção de quaisquer produtos de fotodegradação. Após esta reciclagem, o pH foi ajustado para 3,0 quando necessário e foi feita a adição de 12,5 mg de corante e, como descrito no item III.4.2, uma nova fotodegradação foi realizada. Este procedimento foi repetido quatro vezes, totalizando cinco ciclos de fotodegradação.

4.1. Elaboração e otimização da rota sintética para obtenção dos fotocatalisadores de TiO₂

4.1.1. Adaptações iniciais da síntese proposta por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2015)

Dentre diversas rotas sintéticas relatadas na literatura, (DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016; NASR *et al.*, 2018) o método apresentado por ZHANG e colaboradores (2015) foi tomado como base, no qual o TiO₂ foi dopado ou codopado com N e Yb. Esta rota mostrou-se interessante em função de sua simplicidade e capacidade de obtenção de fotocatalisadores de TiO₂ eficientes. Nele, a radiação micro-ondas foi usada como principal etapa de síntese, que reduziu o tempo de preparação destes materiais em comparação aos métodos hidrotérmicos de síntese (LIU *et al.*, 2014), por exemplo.

Na síntese proposta por ZHANG *et al.* (2015), a obtenção dos fotocatalisadores foi iniciada com a preparação do sol de TiO₂, por meio da adição vagarosa de *n*-butóxido de titânio(IV) a 80 mL de água deionizada contendo 3 mL de um inibidor de hidrólise para formar uma solução A. O pH desta solução foi ajustado a 1,5 por solução de ácido nítrico 2,5 mol L⁻¹. A solução A gerou um sol transparente amarelo após agitação contínua durante 12 a 16 horas, a 65 °C. O xerogel foi obtido e seco a 60 °C ao ar e calcinado a 400 °C por 2 h para obtenção do fotocatalisador puro de TiO₂. A dopagem com N foi feita pela adição de uma quantidade de ureia ao sol de TiO₂ que foi dissolvida em 70 mL da solução A, sob forte agitação. A solução resultante foi transferida para um frasco de quartzo de 100 mL para uma reação em micro-ondas durante 2 h, a temperatura de 150 °C e pressão de 100 psi. Posteriormente, formou-se o sol transparente e amarelo. O xerogel obtido também foi seco ao ar, a 60 °C por 24 horas e calcinado a 550 °C, durante 4 h para gerar o fotocatalisador contendo 18,20% m/m de N em TiO₂ (ZHANG *et al.*, 2015).

Observando as etapas descritas, pôde-se dividir essa rota sintética em quatro etapas: (1) síntese do sol de TiO₂, (2) tratamento do sol sob radiação micro-ondas, (3) secagem e (4) calcinação do sólido obtido, sob as condições resumidamente reunidas no Esquema 4. Somando todas estas etapas do trabalho de ZHANG e colaboradores (2015), o tempo mínimo para obtenção dos fotocatalisadores variou entre 40 e 44 h. A maior parte deste tempo foi usada na obtenção do sol de TiO₂ e na secagem do TiO₂ resultante do tratamento em reator de micro-ondas. Por essa razão, nesta Dissertação, as condições experimentais das etapas (1) e
(3) foram adaptadas para obter amostras de TiO₂ inicialmente puro em menor tempo.



Esquema 4 – Etapas da síntese de TiO₂ proposta por ZHANG et al. (2015)

Na Etapa 1, a síntese do sol de TiO₂ foi investigada sob os seguintes aspectos: uso de acetilacetona como inibidor de hidrólise (em duas condições experimentais: adição deste composto na solução aquosa anterior a mistura com o tetraisopropóxido de titânio(IV) e adição deste possível inibidor junto com o tetraisopropóxido de titântio(IV)), tempo de formação do sol TiO₂ e pH do meio reacional. Como o objetivo era focar o estudo nesta etapa 1, os óxidos obtidos nestes experimentos iniciais não foram tratados em reator de micro-ondas e não foram submetidos à calcinação como na síntese original. Passamos diretamente da Etapa 1 para a Etapa 3, efetuando-se a secagem a 80 °C por um período fixo de 8 h. Os procedimentos experimentais detalhados e difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores obtidos destes primeiros testes encontram-se no Apêndice A.

Resumidamente, o uso de acetilacetona como inibidor de hidrólise direcionou a obtenção de TiO₂ na forma de anatase e restringiu a obtenção de brookita (Figura A1, Apêndice A). MUTUMA *et al.* (2015) reportou a obtenção de amostras de TiO₂ com misturas de fases pelo método sol-gel. Tanto a amostra contendo anatase e brookita quanto a amostra contendo anatase, brookita e rutilo foram mais fotoativas do que o TiO₂ P25 da Degussa na degradação do azul de metileno (MUTUMA *et al.*, 2015). A mistura de fases auxilia na redução da taxa de recombinação do par elétron-lacuna, beneficiando a fotocatálise (LUÍS *et al.*, 2011). Dessa forma, procedemos na síntese sem utilizar acetilacetona como inibidor de hidrólise, a fim de garantir a obtenção de TiO₂ sob a forma mista de anatase e brookita.

Variamos o tempo de formação do sol de TiO_2 entre 3, 6, 12 e 14 h. Independentemente do tempo de formação do sol, todas as amostras apresentaram predomínio de fase anatase e menor quantidade de brookita, em perfis cristalográficos bem semelhantes (Figura A2, Apêndice A). Com isso, escolhemos como tempo ótimo de formação do sol de TiO_2 o intervalo de 3 h.

Na síntese de ZHANG et al. (2015), a razão $[H^+]/[Ti(IV)]$ usada foi aproximadamente 0,32 (pH = 1,5 regulado com HNO₃). BISCHOFF e ANDERSON (1995) estudaram a peptização do TiO₂ utilizando HNO₃ e aquecimento. O estudo mostrou que quanto mais próxima de 0,5 for a razão $[H^+]/[Ti(IV)]$, sob aquecimento, maior a área superficial específica (m² g⁻¹) do fotocatalisador obtido (BISCHOFF e ANDERSON, 1995). A maior concentração de ácido cria um excesso de carga positiva na superfície das partículas de TiO₂, o que reduz seu grau de agregação, levando a maior área superficial. Dessa forma, aumentamos a razão $[H^+]/[Ti(IV)]$ para 0,4 (redução do pH de 1,5 para 1,0) na etapa de formação do sol. Uma vez que não houve diferença significativa nos difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores obtidos sob os dois pH, mantivemos o pH 1,0 como condição sintética a fim de garantir maior área superficial nos fotocatalisadores. Com isso, procedemos para o estudo da Etapa 2, referente ao tratamento sob radiação micro-ondas. O Esquema 5 reúne as adaptações efetuadas na Etapa 1, tomando-as como condições ótimas para a obtenção do sol de TiO₂ em menor tempo.

Trabalho de ZHANG e	et al. Esta Dissertação de
(2015)	Mestrado
 <i>n</i>-butóxido de titânio(IV) Inibidor de hidrólise descor Intervalo de 12 a 16 h pH = 1,5 	 • Tetraisopropóxido de titânio(IV) • Nenhum inibidor de hidrólise • Intervalo de 3 h • pH = 1,0

Esquema 5 – Comparação entre as condições experimentais propostas por ZHANG *et al.* (2015) e as condições experimentais alcançadas nesta Dissertação, para a Etapa 1 (obtenção do sol de TiO_2).

4.1.2. Estudo da redução do tempo de micro-ondas

A fim de otimizar a Etapa 2 da rota sintética, os fotocatalisadores de TiO_2 foram sintetizados sob radiação micro-ondas durante diferentes intervalos de tempo. Estes intervalos variaram entre 1 e 120 minutos, sendo este último o tempo da rota sintética de ZHANG *et al.* (2015). Durante o procedimento de síntese, observou-se que quanto menor o tempo de tratamento em micro-ondas, mais difícil era a separação do fotocatalisador sólido do meio líquido. Isso indicou que o tamanho dos agregados de partículas é dependente do tempo de tratamento sob radiação micro-ondas. Se for um período muito curto de tempo, as partículas se agregam pouco e não deixam o estado de sol.

Em pH próximo de 1,0, como utilizado no procedimento sintético desta Dissertação, as espécies predominantes de titânio (na ausência de ligantes) seriam os cátions $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$ e $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$. Por meio de reações de equilíbrio, estas duas espécies perdem mais prótons, gerando $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$ e $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. A rede tridimensional do óxido é formada por meio de reações de olação ou oxolação. A primeira consiste na condensação de dois hidróxi-complexos de Ti e a conexão dos átomos de titânio é feita com um grupo hidroxila em ponte Ti-(OH)-Ti. Já na oxolação, o oxigênio em ponte encontra-se desprotonado, formando ligações do tipo Ti-O-Ti. A presença de mais grupos hidroxila nestes complexos aumenta a reatividade destes frente as reações de condensação (JOLIVET, HENRY e LIVAGE, 2000).

Reações de olação sucessivas dariam origem ao sol de TiO₂ dada a instabilidade dos monômeros de $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$ e $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. A olação, mais lenta, é acelerada pelo aquecimento sob radiação micro-ondas. Assim, as etapas de nucleação de TiO₂ e crescimento das partículas de TiO₂ estariam sobrepostas, resultando em uma distribuição de tamanhos de partícula pouco uniformes (JOLIVET, HENRY e LIVAGE, 2000) (ver Apêndice B – Microscopia de Força Atômica do TiO₂-15, ou simplesmente TiO₂).

Como caracterização inicial, estes fotocatalisadores foram avaliados quanto às suas taxas de oxidação fotocatalítica do metanol quando expostos à radiação UV-Visível. Por meio de reações com lacunas h^+ ou radicais hidroxila (HO[•]), o metanol oxida-se a formaldeído. Dessa forma, ao monitorar a geração de formaldeído, temos um método de avaliação geral da atividade fotoquímica dos fotocatalisadores de TiO₂. Empregamos o método de Nash para efetuar esta quantificação (NASH, 1953). Neste método, pela reação de Hantszch, o formaldeído reage com acetilacetona (acac) e amônia, gerando diacetildihidrolutidina (DDL). Como mostrado no Esquema 6, uma molécula de formaldeído reage formando uma molécula de DDL, que apresenta máximo de absorção de luz em 412 nm, com coeficiente de absortividade molar (ϵ_{412}) de 8000 L mol⁻¹ cm⁻¹ (NASH, 1953).



Esquema 6 – Formação da diacetildihidrolutidina (DDL) a partir da reação do formaldeído com acetilacetona (acac) e amônia, por meio da reação de Hantszch.

Com isso, a taxa de formação do DDL é igual à taxa de oxidação fotocatalítica do metanol. A Figura 5 relaciona a concentração de DDL formada com o tempo de exposição da suspensão de alguns fotocatalisadores à luz UV-Visível. A Tabela 2, por sua vez, reúne os valores de R_{0x} obtidos do ajuste linear dos dados reunidos na Figura 5.



Figura 5 – Formação de diacetildihidrolutidina ([DDL], μ mol L⁻¹) em função do tempo (min), para suspensões contendo 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de TiO₂ quando submetidos a radiação visível emitida por lâmpada de vapor de Hg com filtro de borossilicato. O número ao lado do TiO₂ expressa o tempo (min) que foram submetidos a radiação micro-ondas durante sua preparação.

Fotocatalisador	R _{Ox} (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -1	$1,16 \pm 0,04$	0,98970
TiO ₂ -2	$1,\!29\pm0,\!06$	0,99465
TiO ₂ -4	$1,46 \pm 0,02$	0,99775
TiO ₂ -6	$1,46 \pm 0,03$	0,99657
TiO ₂ -8	$1,\!48\pm0,\!04$	0,99455
TiO ₂ -10	$1,\!49\pm0,\!02$	0,99836
TiO ₂ -12	$1,24 \pm 0,03$	0,99563
TiO ₂ -14	$1,23 \pm 0,02$	0,99653
TiO ₂ -15	$1,65 \pm 0,04$	0,99500
TiO ₂ -30	$1,\!76\pm0,\!02$	0,99914
TiO ₂ -120	$0,\!65 \pm 0,\!03$	0,98751

Tabela 2 – Taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox} , µmol L⁻¹ min⁻¹) promovidas por 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de TiO₂ quando submetidos a radiação visível emitida por lâmpada de vapor de Hg com filtro de borossilicato. O número ao lado do TiO₂ expressa o tempo (min) que foram submetidos a radiação micro-ondas durante sua preparação.

Todos os fotocatalisadores promoveram a oxidação fotocatalítica do metanol, sendo que os mais eficientes foram os óxidos TiO₂-15 e TiO₂-30, preparados respectivamente com 15 e 30 minutos de radiação micro-ondas. Estes dois fotocatalisadores apresentaram taxas de oxidação do metanol de $1,65 \pm 0,04$ e $1,76 \pm 0,02$ µmol L⁻¹ min⁻¹, respectivamente. Os demais óxidos tiveram desempenho inferior, com valores de R_{Ox} menores que 1,5 µmol L⁻¹ min⁻¹. Chama a atenção o fotocatalisador TiO₂-120, preparado sob duas horas de radiação microondas, cujo R_{Ox} de $0,65 \pm 0,03$ µmol L⁻¹ min⁻¹ é menor que a metade dos valores obtidos para o TiO₂-15 e TiO₂-30.

A rigor, o TiO₂-30 apresentou o melhor valor de R_{Ox} (1,76 ± 0,02 µmol L⁻¹ min⁻¹), sendo apenas um pouco maior que o R_{Ox} do TiO₂-15 (1,65 ± 0,04 µmol L⁻¹ min⁻¹). Dessa forma, o tempo ótimo de exposição em reator de micro-ondas seria o intervalo de 15 minutos. A fim de explicar a diferença nos valores de R_{Ox} entre o TiO₂-15 e o TiO₂-120, os dois fotocatalisadores foram examinados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 6).



Figura 6 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de TiO_2 sintetizados sob 15 (TiO_2 -15) e 120 minutos (TiO_2 -120) de radiação micro-ondas. A: anatase; B: brookita.

A Figura 6 reúne os difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores TiO₂-15 e TiO₂-120, preparados, respectivamente, com 15 min e 2 h de radiação micro-ondas. Apresentam-se, também, os picos indexados mais significativos das fases anatase (código ICSD 9853) e brookita (código ICSD 36408). (HORN, SCHWEBDTFEGER e MEAGHER, 1972; MEAGHER e LAGER, 1979) A fase anatase, predominante, foi evidenciada pelos picos indexados em $2\theta = 25,2$; 37,7; 48,0; 53,8; 55,0 e 62,6°. A presença de brookita foi atestada pelo pico em $2\theta = 30,3^{\circ}$, correspondente ao plano cristalográfico (1 2 1).

O pico (1 0 1) da anatase ($2\theta = 25,2^{\circ}$) poderia ser utilizado para o cálculo de tamanho dos cristalitos (TC) de TiO₂ por meio da equação de Scherrer (Equação 12):

$$TC = \frac{0.94 \,\lambda}{\beta \cos \theta} \qquad \qquad \text{Eq. 12}$$

na qual:

TC = tamanho médio do cristalito;

 λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética e

 θ = ângulo de difração de Bragg

Na Equação 12, o número 0,94 é um fator de correção que considera a forma do cristalito, enquanto β relaciona-se com a largura à meia altura do pico difratado da amostra (LANGFORD e WILSON, 1978). Todavia, este sinal da anatase encontrou-se sobreposto a dois sinais da brookita, em 20 = 25,4 e 25,7°, correspondentes aos planos cristalográficos (0 2 1) e (1 1 1). (HORN, SCHWEBDTFEGER e MEAGHER, 1972; MEAGHER e LAGER, 1979). Como esta sobreposição tornou o cálculo impreciso, optou-se por analisar qualitativamente os difratogramas de raios-X.

O que se observou é a maior altura do pico $(1 \ 0 \ 1)$ da anatase no TiO₂-120 em relação ao TiO₂-15. Uma vez que o valor de β é inversamente proporcional à altura do pico, os valores de TC dados pela Eq. 12 são diretamente proporcionais à altura do pico. Esta diferença pôde indicar a presença de menores cristalitos de TiO₂ no TiO₂-15 em comparação ao TiO₂-120. Isto explica o efeito positivo que a redução do tempo de tratamento sob radiação micro-ondas causou na fotocatálise, pois menores cristalitos tiveram maior área superficial específica. Do ponto de vista morfológico, a análise de MEV (Figura 7) reforçou esta interpretação dos dados de DRX.



Figura 7 – Micrografias eletrônicas de varredura dos fotocatalisadores de TiO₂ sintetizados sob radiação micro-ondas durante: (A) 15 minutos; (B) 120 minutos. Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Zeiss EVO 50 - DQ/FFLCRP/USP).

As microscopias 7A e 7B mostraram aglomerados de partículas aproximadamente esféricas. O que diferenciou o TiO_2 -15 do TiO_2 -120 foi o tamanho destes aglomerados. Para o TiO_2 -15, as partículas agruparam-se em aglomerados menores que 100 nm. Já os aglomerados observados no TiO_2 -120 foram maiores do que 100 nm. No Apêndice B (Figura B1) encontrase a micrografia de força atômica do TiO_2 -15. Nesta análise, pôde-se notar que as partículas isoladas podem ser ainda menores, com uma média de 38,7 nm de diâmetro. Este perfil foi muito similar ao observado por MAHSHID, ASKARI e GHAMSARI (2007). Neste trabalho, soluções de TTIP em isopropanol foram hidrolisadas em pH 2 (regulado pela adição de HNO₃). O trabalho mostrou que, em pH mais ácido, ocorreu um direcionamento da formação de cristalitos de TiO₂ na forma anatase agrupados em nanopartículas esféricas.

Da literatura, sabe-se que a calcinação promove a aglomeração das partículas de TiO_2 e aumenta sua cristalinidade (ZHANG *et al.*, 2006). Embora a atividade fotocatalítica seja beneficiada por fotocatalisadores com maior cristalinidade, materiais muito cristalinos geralmente apresentam menores áreas superficiais. Desse modo, entende-se que bons fotocatalisadores devem apresentar valores ótimos de área superficial específica e cristalinidade (CANO-CASANOVA *et al.*, 2018). Executamos, posteriormente, a calcinação do TiO₂-120 durante 2 h, a 300 °C, resultando no fotocatalisador TiO₂-120-300. Verificamos que este procedimento reduziu a fotoatividade do TiO₂ quando comparado com o TiO₂-15 o TiO₂-120, como indicado pelos dados de R_{Ox} apresentados na Tabela 3. O TiO₂-120-300 apresentou R_{Ox} de 0,52 µmol L⁻¹ min⁻¹, valor cerca de 20% menor do que o observado para o TiO₂-120 (R_{Ox} = 0,65 µmol L⁻¹ min⁻¹). Estes valores foram bem menores do que o observado para o TiO₂-15 (1,65 µmol L⁻¹ min⁻¹). Além disso, como mostrado nas micrografias A e B da Figura 8, as partículas de TiO₂ são maiores na amostra calcinada, corroborando a hipótese da redução da área superficial.

Tabela 3 – Taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox}) de fotocatalisadores de TiO₂ obtidos por radiação em micro-onda durante 15 (TiO₂-15), 120 min (TiO₂-120) e este último calcinado por 2 h, a 300 °C (TiO₂-120-300).

Fotocatalisador	R _{Ox} (µmol L ⁻¹ min ⁻¹)
TiO ₂ -15	1,65
TiO ₂ -120	0,65
TiO ₂ -120-300	0,52



Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 50.000 vezes mostrando a diferença de calcinação a 300 °C, por 2 h, de fotocatalisadores de TiO₂ sintetizados durante 120 min de radiação de micro-ondas: (A) TiO₂-120, sem calcinar; (B) TiO₂-120-300, calcinado. (Imagens obtidas no microscópio Zeiss EVO 50, do DQ/FFCLRP/USP).

BELLARDITA e colaboradores (2018) relataram a obtenção de amostras de anatase pela síntese hidrotérmica empregando TiOSO₄ como precursor. Nesse trabalho, o TiO₂ fotodegradou soluções de 4-nitrofenol a uma taxa de 9,4 x·10⁹ mol L⁻¹ s⁻¹ sem qualquer calcinação. Os pesquisadores reportaram que, ao executar a calcinação a 300 °C, a taxa de degradação no 4-nitrofenol foi reduzida para 7,6 x·10⁹ mol L⁻¹ s⁻¹. Todavia, a calcinação em maiores temperaturas (450, 600 e 700 °C) promoveu um aumento expressivo das taxas de fotodegradação, que alcançaram até 36,6·x 10⁹ mol L⁻¹ s⁻¹ para o TiO₂ calcinado a 700 °C (BELLARDITA *et al.*, 2018). A redução da atividade fotocatalítica causada pela calcinação é semelhante aos resultados apresentados nesta Dissertação de Mestrado. No entanto, um possível aumento das taxas de degradação com o aumento da temperatura de calcinação não pôde ser investigado.

Em um trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa, amostras de TiO₂ foram obtidas por meio do método Pechini (GALLO, 2016). Uma das amostras foi calcinada à temperatura máxima de 470 °C, e outra, a 800 °C. Os fotocatalisadores foram expostos à radiação UVA-Visível emitida por uma lâmpada de 15 W para promoverem a oxidação fotocatalítica do metanol. Os fotocatalisadores calcinados a 470 e 800 °C apresentaram, respectivamente, $R_{Ox} = 0,37$ e 0,13 µmol L⁻¹ min^{-1,} ou seja, houve uma diminuição do efeito desejado e principal destes fotocatalisadores, a taxa de oxidação. Com isso, nota-se que a calcinação promove diferentes efeitos na atividade fotocatalítica. Portanto, eliminamos a etapa de calcinação do procedimento de síntese de nossos fotocatalisadores. O Esquema 7 resume as condições experimentais otimizadas para a obtenção de novas amostras de TiO₂, incluindo aquelas dopadas com nióbio e modificadas com ureia ou tioureia.



Esquema 7 – Fluxograma da síntese otimizada dos fotocatalisadores de TiO₂, incluindo as etapas de dopagem com outros elementos (Nb, N e/ou S).

4.2. Estudo da modificação do TiO₂ com Nb e misturas de N-Nb ou S-Nb

4.2.1. Obtenção dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂

Durante a obtenção dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ notamos diferenças nos materiais obtidos em função da concentração de nióbio escolhida. Estas concentrações variaram de: 15, 30, 45 a 70% mol de Nb em relação à soma de número de moles de nióbio e titânio. Quanto maior a concentração de nióbio, mais difícil tornou-se a centrifugação e separação do material sólido obtido do tratamento sob radiação micro-ondas. Este comportamento também ocorreu nos fotocatalisadores modificados com ureia ou tioureia.

A hipótese da decomposição parcial do precursor de nióbio é o que impediria a formação dos fotocatalisadores na forma de óxidos. A presença de ânions oxalato estabiliza as espécies de Ti(IV) e Nb(V) em solução, reduzindo a velocidade das reações de olação e

oxolação, responsáveis pela formação dos óxidos. Desse modo, a caracterização que está descrita nas próximas seções, também, buscou responder até que ponto esta decomposição ocorreu, e qual foi o impacto da presença deste precursor na fotocatálise. Todos os fotocatalisadores de Nb-TiO₂ preparados nesta Dissertação de Mestrado foram comparados com ambos, o TiO₂ puro obtido pela mesma rota sintética e o precursor NbOx.

4.2.2. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 9 reúne os difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de Nb. Estes fotocatalisadores foram comparados com a amostra TiO₂-15, que será nomeada apenas como TiO₂ para fins de simplificação. Como discutido na seção 4.1.2, o TiO₂ apresentou mistura de fases anatase e brookita. A obtenção de brookita como subproduto da síntese de anatase já foi reportada na literatura, ocorrendo em processos sintéticos que utilizam meio aquoso ácido e baixas temperaturas (DI PAOLA, BELLARDITA e PALMISANO, 2013). Esta mistura de fases pode melhorar a fotocatálise (KHAN H. *et al.*, 2017), pois representa uma separação física do par elétron-lacuna gerado fotoquimicamente. Esta separação dificultaria a recombinação das cargas geradas (HANAOR *et al.*, 2012), facilitando as reações na superfície do TiO₂ responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos.

Os difratogramas de raios-X ajudaram a elucidar se a dopagem com nióbio ocorreu e se modificou a estrutura cristalina do TiO₂. Esta dopagem é possível dada a similaridade dos raios iônicos dos cátions Ti(IV) e Nb(V) (0,0605 e 0,064 nm, respectivamente) (KONG *et al.*, 2017). A inclusão de nióbio(V) na rede do TiO₂ tem dois efeitos: desequilíbrio de cargas e distorção do retículo cristalino. O desequilíbrio de cargas reduz o número de vacâncias de oxigênio (V_O), que atuam como centros de conversão de anatase a rutilo (KONG *et al.*, 2015). Diante deste fato, a redução das vacâncias de oxigênio beneficia a fotocatálise impedindo a formação de rutilo, fase menos fotoativa. A distorção do retículo cristalino, todavia, causa uma tensão estrutural que restringe o crescimento das partículas de TiO₂ (KONG *et al.*, 2015).



Figura 9 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja), indicando os principais picos de difração da anatase (A) e da brookita (B). Em preto, difratograma do TiO₂ puro.

Diferentemente do TiO₂, os fotocatalisadores Nb15-TiO₂ e Nb30-TiO₂ não apresentaram o sinal em $2\theta = 30,3^{\circ}$, atribuído ao plano (2 1 0) da brookita. Isto indicaria a substituição do Nb⁵⁺ na rede do TiO₂. A fase anatase é mais estável em partículas menores que 11 nm, o que concorda com a restrição de crescimento das partículas imposta pela modificação com nióbio. Isso explicaria a ausência de brookita nos fotocatalisadores contendo 15 e 30% mol de Nb, uma vez que esta fase é menos estável em partículas menores (DI PAOLA, BELLARDITA e PALMISANO, 2013). A análise de Microscopia de Força Atômica (Apêndice B, Figuras B1, B2 e Tabela B1) feita para o TiO₂ indicou partículas ovais, com diâmetro variável entre 10 e 69 nm (média de 38,4 nm). Essa distribuição de tamanhos reflete a presença de mais de uma fase do óxido de titânio, possivelmente com partículas maiores de brookita e menores de anatase.

Os fotocatalisadores com 45 e 70% mol de nióbio apresentaram perfis diferentes do TiO₂. No difratograma do Nb45-TiO₂ pôde-se observar o aparecimento de sinais entre $2\theta =$

26,0 e 29,0° que não puderam ser atribuídos a alguma fase em particular. O Nb70-TiO₂, por sua vez, apresentou o perfil de um material amorfo, que indicou a decomposição incompleta do precursor NbOx, ou a hidrólise parcial do TTIP (HANAOR *et al.*, 2012).

A Figura 10 mostra uma ampliação da Figura 9, na região de $2\theta = 25^{\circ}$. Observa-se um desvio do 2 θ correspondente ao plano (1 0 1) da anatase. Este deslocamento ocorre para valores inferiores a 25,24° indicando o espaçamento dos planos (1 0 1) da anatase, refletindo a incorporação do íon Nb⁵⁺ na rede do TiO₂ (KONG *et al.*, 2015). Nota-se que, quanto maior a porcentagem de nióbio, maior é este deslocamento. Desse modo, a análise de DRX mostra efetivamente a modificação do TiO₂ com nióbio.



Figura 10 - Ampliação dos difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde) em comparação com o TiO₂ puro, em preto, indicando o deslocamento do sinal do plano (1 0 1) da anatase para menores valores de 2 θ .

Os difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ modificados com ureia e tioureia estão, respectivamente, nas Figuras 11A e 11B.



Figura 11 – Difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ modificados com (A) ureia ou (B) tioureia, com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja). Indica-se os principais picos de difração da anatase (A) e da brookita (B). Em preto, difratograma de raios-X do TiO₂ puro.

Os difratogramas da Figura 11 apresentam perfil semelhante ao ilustrado na Figura 9. É possível examinar com atenção estes mesmos difratogramas na região de $2\theta = 25,2^{\circ}$ (Figura 12). Nota-se, novamente, o deslocamento dos valores de 2θ em função da concentração de nióbio, de forma semelhante ao mostrado na Figura 10. Desse modo, somente pela técnica de DRX, o uso de ureia ou tioureia não interferiu negativamente na incorporação de nióbio ao TiO₂. Porém, ainda é inconclusivo se a ureia ou tioureia causaram mudanças estruturais no TiO₂. A Tabela 4 reúne os valores de 2 θ do plano (1 0 1) da anatase para todos os fotocatalisadores analisados em maior detalhe nas Figuras 10 e 12.



Figura 12 – Ampliação dos difratogramas de raios-X dos fotocatalisadores de (A) N,Nb-TiO₂ e (B) S,Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde) em comparação com o TiO₂ puro, em preto. Indica-se o deslocamento do sinal do plano (1 0 1) da anatase para menores valores de 2 θ .

% Nb (mol) —	2θ (°) do plano (1 0 1) da anatase		
	NbX-TiO ₂	N,NbX-TiO ₂	S,NbX-TiO ₂
0	25,24	25,34	25,34
15	25,14	25,14	25,09
30	25,14	25,09	24,98
45	24,88	24,93	25,09

Tabela 4 – Valores de 2 θ do plano (1 0 1) da anatase nos fotocatalisadores de TiO₂, NbX-TiO₂, (onde X = 15, 30 e 45% mol de Nb), modificados com ureia (N,NbX-TiO₂) ou tioureia (S,NbX-TiO₂).

Todos os fotocatalisadores com nióbio apresentaram redução progressiva no valor de 2θ em função da concentração de nióbio adicionada, com exceção do S,Nb45-TiO₂ (2 θ de 25,09°, maior que os 24,98° do S,Nb30-TiO₂). Com isso, pode-se considerar que o método de síntese utilizado permite a modificação do TiO₂ com até 45% mol de Nb. Note que se observa uma redução da cristalinidade com maiores porcentagens de nióbio (como apresentado nos fotocatalisadores com 45 e 70% mols de Nb).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todos os fotocatalisadores (exceto aqueles contendo 70% mol de Nb) tiveram sua morfologia avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 13 reúne as micrografias dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 0, 15, 30 e 45% mol de Nb. Nas Figuras 13A e 13B, os fotocatalisadores TiO₂ e Nb15-TiO₂ apresentaram superfícies constituídas de aglomerados de nanopartículas de TiO₂ aproximadamente esféricos, da ordem de 100 nm. Foi possível visualizar, especialmente no fotocatalisador Nb15-TiO₂ (Figura 13B), que cada aglomerado era constituído de partículas de poucos nanômetros. Estas micrografias se assemelham às apresentadas no trabalho de BAHAR, MOZAFFARI e ESMAEILI (2017). Os autores relataram a obtenção de amostras de TiO₂ sintetizadas a partir de TiCl₄ e submetidas a um tratamento sob radiação micro-ondas. Este tratamento, segundo os autores, resultou em menores partículas de TiO₂, favorecendo a fotocatálise.

Os fotocatalisadores Nb30-TiO₂ e Nb45-TiO₂ estão representados nas Figuras 13C e 13D, respectivamente. Notam-se duas regiões distintas em suas superfícies. Estas regiões podem indicar a separação física entre material rico em Ti (cinza escuro) e Nb (cinza claro), o que poderia indicar a decomposição parcial do precursor de Nb, NbOx. Dentre as quatro micrografias da Figura 13, a do Nb15-TiO₂ exibiu os menores aglomerados, o que concordou com os dados de DRX.



Figura 13 – Microscopias eletrônicas de varredura dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com porcentagens variáveis, em mol, de Nb: 0% (A); 15% (B); 30% (C) e 45% (D). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar)

Nas Figuras 14 e 15 estão reunidas as microscopias dos fotocatalisadores contendo 15 e 30% mol de Nb, respectivamente, mas que foram adicionalmente modificados com ureia (A) ou tioureia (B). As microscopias referentes aos fotocatalisadores sem Nb e com 45% mol de Nb (NTiO₂, STiO₂, N,Nb45-TiO₂ e S,Nb45-TiO₂) encontram-se no Apêndice B.



Figura 14 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb, modificados com (A) ureia (N,Nb15-TiO₂) ou (B) tioureia (S,Nb15-TiO₂). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar).



Figura 15 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 30% mol de Nb, modificados com (A) ureia (N,Nb30-TiO₂) ou (B) tioureia (S,Nb30-TiO₂). Ampliação: 100.000 vezes. (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar).

Quando comparamos as micrografias das Figuras 14(A e B), pôde-se notar maior homogeneidade e menores aglomerados na micrografia da Figura 14B, correspondente ao S,Nb15-TiO₂. Do ponto de vista morfológico, o S,Nb15-TiO₂ foi mais semelhante ao Nb15-TiO₂ (Figura 13C) do que o N,Nb15-TiO₂. Logo, pode-se esperar que o S,Nb15-TiO₂ tenha atividade fotocatalítica próxima a do Nb15-TiO₂. O N,Nb15-TiO₂, entretanto, apresentou aglomerados maiores, que resultaram em menor área superficial específica. Já os fotocatalisadores contendo 30% mol de Nb são similares no que diz respeito à forma dos aglomerados, independentemente da modificação com ureia ou tioureia (Figura 13). Todavia, o S,Nb30-TiO₂ (Figura 15B) não apresentou as diferenças de tonalidades em regiões de claro e escuro observadas no Nb30-TiO₂ e N,Nb30-TiO₂. Isto pode indicar que a presença de tioureia auxiliou na incorporação de Nb ao TiO₂. O mesmo padrão foi observado no S,Nb45-TiO₂ (Apêndice B, seção B.2), que apresentou menor contraste entre as regiões mais claras e escuras.

A incorporação de Nb e S foi investigada por meio da microanálise elementar dos fotocatalisadores.

4.2.4. Microanálise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para realizar a microanálise elementar de alguns fotocatalisadores apresentados nesta Dissertação. No EDS, elétrons energizados na voltagem típica do MEV (~20 kV) entram em contato com a superfície da amostra, causando sua ionização. Esta ionização resulta em emissão de raios-X característicos da composição elementar da superfície da amostra. O que permite diferenciar um elemento do outro é a configuração eletrônica característica de cada elemento, uma vez que cada um deles apresenta um padrão de emissão de raios-X único, derivado das camadas eletrônicas K, L e M. (DATYE, HANSEN e HELVEG, 2008). Os fótons de raios-X emitidos pela amostra são coletados em função da energia, resultando em um espectro. Com isso, a análise permite informar de maneira semi-quantitativa a composição elementar da superfície da amostra.

O Apêndice B (Seção B.3) reúne os espectros obtidos experimentalmente para os fotocatalisadores de TiO_2 e Nb- TiO_2 (15, 30 e 45% mol Nb), bem como os fotocatalisadores modificados com ureia ou tioureia. A Tabela 5 mostra a concentração (em % mol) de Nb presente nos fotocatalisadores estimadas por microanálise elementar.

Fotocatalisador	% mol Nb
Nb15-TiO ₂	17,6
N,Nb15-TiO ₂	13,8
S,Nb15-TiO ₂	7,3
Nb30-TiO ₂	31,6
N,Nb30-TiO ₂	38,7
S,Nb30-TiO ₂	33,6
Nb45-TiO ₂	51,7
N,Nb45-TiO ₂	49,5
S,Nb45-TiO ₂	46,0

Tabela 5 – Concentrações de Nb (% mol Nb) estimadas por EDS nos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo as concentrações planejadas de 15, 30 ou 45% mol Nb, modificados com ureia ou tioureia.

As concentrações de nióbio inicialmente calculadas foram 15, 30 e 45% mol Nb. Os fotocatalisadores Nb15-TiO₂; N,Nb15-TiO₂; Nb30-TiO₂; S,Nb30-TiO₂ e S,Nb45-TiO₂ apresentaram concentrações próximas às calculadas (17,6, 13,8, 31,6, 33,6, e 46,0% mol Nb, respectivamente). O S,Nb15-TiO₂ apresentou valor muito abaixo do desejado (7,3% mol Nb), enquanto que N,Nb30-TiO₂, Nb45-TiO₂ e N,Nb45-TiO₂ apresentaram valores muito superiores aos calculados no início (38,7, 51,7 e 49,5% mol Nb, respectivamente).

A Figura 16 mostra o mapeamento elementar feito por EDS para três amostras: S,Nb15-TiO₂, N,Nb30-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂. Observando as imagens, pode-se afirmar que as amostras são homogêneas em escala micrométrica no que diz respeito à distribuição de nióbio e titânio, indicando a incorporação do nióbio ao TiO₂.



Figura 16 – Mapeamento elementar realizado por EDS dos fotocatalisadores (A) S,Nb15-TiO₂; (B) N,Nb30-TiO₂ e (C) S,Nb30-TiO₂. Da esquerda para a direita, as imagens cinza correspondem à microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra ampliada 300 vezes. Em vermelho destacam-se os átomos de Ti e em verde, os de Nb.

A concentração de S também foi estimada por EDS. No entanto, o enxofre é um espalhador de raios X pouco eficiente. Esta característica exige que a microanálise elementar deste elemento seja feita sob o uso de padrões internos. Dessa forma, embora as concentrações de enxofre tenham variado entre 1,5 e 11,7% mol, estes valores são pouco confiáveis. Apesar disso, pode-se afirmar que a amostra incorporou enxofre, embora a análise de EDS não dê informações sobre o ambiente químico no qual estes átomos de S se encontram.

GALENDA e colaboradores (2017) obtiveram TiO₂ dopado com S na concentração de 3% mol. Em comparação com o TiO₂ puro, os pesquisadores relataram expressiva melhora na fotodegradação do corante vermelho de metila. Os autores, entretanto, ressaltaram a dificuldade de comparar materiais sintetizados por meio de vias sintéticas tão diversas. A comparação com fotocatalisadores de S,Nb-TiO₂ da literatura torna-se ainda mais complicada, uma vez que são escassos os trabalhos envolvendo a codopagem do TiO₂ com estes dois elementos. Um dos poucos trabalhos encontrados (HABIBI e MOKHTARI, 2012) relatou a obtenção de amostras de TiO₂ contendo 1 e 10% mol de Nb. Esse trabalho, no entanto, não especificou a concentração experimental de S e nem apresentou ensaios fotocatalíticos. Todavia, os autores observaram que a concentração de 1% mol de Nb foi a mais eficiente em reduzir a energia de *band-gap* do TiO₂ formado (HABIBI e MOKHTARI, 2012).

4.2.5. Análises térmicas (DTG e DSC)

As análises de termogravimetria diferencial (DTG, do inglês *differential thermogravimetry*) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) foram empregadas para avaliar qualitativamente a composição dos fotocatalisadores. Também procuramos observar se o precursor oxalato de amônio e nióbio (NbOx) foi efetivamente decomposto durante a síntese, e estimamos a temperatura de transição do TiO₂ anatase para rutilo. Inicialmente, comparamos os fotocatalisadores TiO₂, Nb15-TiO₂, Nb30-TiO₂, Nb45-TiO₂ e Nb70-TiO₂ com o precursor NbOx no que diz respeito à decomposição térmica destas amostras. A Figura 17 exibe as curvas de DTG e DSC destes materiais. Qualitativamente, podemos notar que as curvas de DTG e DSC de nossos fotocatalisadores gradualmente se assemelharam às curvas do NbOx quanto maior foi a concentração de Nb no fotocatalisador.



Figura 17 – Curvas termogravimétricas diferenciais (linha preta) e curvas de calorimetria diferencial de varredura (linha vermelha) dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com porcentagens variáveis, em mol, de Nb, e do precursor oxalato de amônio e nióbio (NbOx).

As curvas de DTG do TiO₂ e do Nb15-TiO₂ apresentaram dois eventos térmicos, em contraste com as curvas das demais amostras. Isso indicou a pureza do TiO₂, ou a predominância de TiO₂ modificado com nióbio no Nb15-TiO₂. A maior perda de massa, ocorrida entre 60 e 100 °C, pôde ser relacionada a volatilização de água e isopropanol. Este álcool é produto da hidrólise do precursor de titânio, TTIP (GIL *et al.*, 2017). Já a perda entre

67

200 e 400 °C pôde ser explicada pela evaporação de água de cristalização ou pela decomposição de íons nitrato (HAMAD *et al.*, 2016). Os íons nitrato foram oriundos do controle de pH do meio reacional, fixado em 1,0 pela adição de ácido nítrico.

MEDEIROS *et al.* (2006) estudaram o mecanismo de decomposição térmica do NbOx sob atmosfera de argônio empregando as técnicas de DTG e DSC. Neste trabalho, a perda de massa ocorrida entre 100 e 200 °C foi atribuída à volatilização de NH₃ e CO₂, enquanto a variação de massa entre 200 e 300 °C foi atribuída à perda de água. Desse modo, as curvas de DTG dos fotocatalisadores Nb30-TiO₂, Nb45-TiO₂ e Nb70-TiO₂ podem ser consideradas aproximadamente como uma soma das curvas do TiO₂ puro e do precursor NbOx, sustentando a hipótese de que o precursor de nióbio não se decompôs completamente durante a síntese.

Outro aspecto a ser observado é a temperatura de transição de fase do TiO₂ de anatase para rutilo. A literatura menciona que esta transição de fase possa ocorrer até os 700 °C (IBHADON e FITZPATRICK, 2013). Recentemente, foi reportada a obtenção de um fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 3,7 % mol de Nb, cuja transição de fase ocorreu entre 485 e 565 °C (DA SILVA *et al.*, 2018), em decorrência da modificação da estrutura cristalina do TiO₂ pela inserção de átomos de nióbio. Os fotocatalisadores Nb15-TiO₂, Nb30-TiO₂ e Nb45-TiO₂ não apresentaram quaisquer eventos térmicos na faixa entre 500 e 800 °C, atestando a modificação da estrutura do TiO₂ e impedindo a formação de fase rutilo. Por sua vez, o Nb70-TiO₂ apresentou eventos endotérmicos entre 600 e 700 °C que não puderam ser atribuídos a transições de fase, embora se assemelhem às perdas de massa do NbOx ocorridas no mesmo intervalo.

Por meio das análises térmicas, também estudamos o impacto da modificação com ureia ou tioureia nos fotocatalisadores com 15 % mol de Nb. A Figura 18 reúne as curvas de DTG (A) e DSC (B) dos fotocatalisadores Nb15-TiO₂, N,Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂.



Figura 18 – (A) Curvas de termogravimetria diferencial e (B) curvas de calorimetria diferencial de varredura dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂, preto) e codopados com com N ou S (respectivamente, N,Nb15-TiO₂, vermelho, e S,Nb15-TiO₂, azul).

Da Figura 18A, notou-se a presença de dois eventos exotérmicos comuns aos três fotocatalisadores: um com máximo de perda de massa entre 49 e 52 °C e outro entre 195 e 206 °C. Até 206 °C, as três curvas foram muito similares e os eventos térmicos provavelmente devem-se à perda de isopropanol e água, como discutido para o Nb15-TiO₂. Um terceiro evento térmico foi observado nos fotocatalisadores N,Nb15-TiO₂ (em 241 °C, estendendo-se até 300 °C) e S,Nb15-TiO₂ (247 °C). Entre 600 e 700 °C, ainda, o S,Nb15-TiO₂ apresentou um quarto evento de perda de massa. Estas perdas de massa, que não foram observadas no Nb15-TiO₂ puderam ser atribuídas à perda de compostos contendo nitrogênio ou enxofre. A Figura 19 exibe as curvas de DTG da ureia, em preto, e da tioureia, em vermelho.



Figura 19 – Curvas de termogravimetria diferencial dos precursores de N (ureia, em preto) e S (tioureia, em vermelho) utilizados na síntese dos fotocatalisadores de N,Nb-TiO₂ e S,Nb-TiO₂.

A ureia apresentou duas perdas de massa compatíveis com o observado para o N,Nb15-TiO₂, em 239 e 335 °C. O fotocatalisador apresentou uma perda bem definida em 241 °C e variação negativa de massa até cerca de 330 °C. Com isso, pôde-se concluir que a ureia não se decompôs durante a síntese do N,Nb15-TiO₂, impossibilitando a efetiva dopagem do fotocatalisador com nitrogênio. A tioureia, por sua vez, apresentou duas perdas de massa acentuadas entre 209 e 219 °C, enquanto o S,Nb15-TiO₂ registrou perda de massa em 247 °C. O precursor perdeu massa por volta de 520 °C e o fotocatalisador registrou variação de massa entre 600 e 700 °C. Logo, nota-se que o perfil de perda de massa do S,Nb15-TiO₂ foi diferente do perfil da tioureia.

MADARÁSZ, BRĂILEANU e POKOL (2008) estudaram a decomposição de um xerogel de TiO₂ modificado com tioureia. O estudo foi realizado pelas técnicas de TGA e DSC acopladas ao FT-IR permitindo identificar os produtos da decomposição térmica do óxido. O trabalho concluiu que a evolução de espécies de S (como sulfeto de carbonila e dióxido de enxofre) ocorreu em temperaturas diferentes daquelas observadas pela tioureia, o que significou em efetiva dopagem do TiO₂ com S (MADARÁSZ, BRĂILEANU e POKOL, 2008). Pôde-se concluir que a rota sintética proposta nesta Dissertação foi eficiente em modificar o Nb15-TiO₂ com enxofre, resultando no fotocatalisador S,Nb15-TiO₂. Para complementar os resultados de DTG e TGA, submetemos alguns dos fotocatalisadores a análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

4.2.6. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Inicialmente, comparamos os espectros de infravermelho (FT-IR) dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ (Nb15-TiO₂, Nb30-TiO₂, Nb45-TiO₂ e Nb70-TiO₂) com os do TiO₂ puro e com o do precursor oxalato de amônio e nióbio (NbOx) (Figura 20).



Figura 20 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis porcentagens molares de Nb (15%, vermelho; 30%, azul; 45%, verde e 70%, laranja), em comparação com o TiO₂ puro (em preto) e o precursor de Nb, NbOx (em violeta).

Entre 400 e 900 cm⁻¹, o TiO₂ exibiu uma banda larga e intensa atribuída as vibrações de ligações metal-oxigênio (M-O ou M-O-M) (VERMA, GANGWAR e SRIVASTAVA, 2017). Este fotocatalisador também apresentou bandas em 1384 e 1635 cm⁻¹, e uma banda larga ao redor de 3400 cm⁻¹. Este conjunto de bandas é normalmente atribuído a vibrações da ligação H-O em moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO₂ (KONG *et al.*, 2015). O espectro de IV do TiO₂ mudou ao passo que aumentamos a concentração de Nb nos demais fotocatalisadores.

A banda entre 400 e 900 cm⁻¹ foi bastante similar nos fotocatalisadores TiO₂ e Nb15-TiO₂. A partir da modificação com 30% mol de Nb, todavia, notou-se novos picos que puderam ser atribuídos a estruturas orgânicas, como os ânions oxalato. Em 1690 e 1720 cm⁻¹,
foram observados picos de grande intensidade, devido a presença de grupos carbonila, oriundos do precursor NbOx. Finalmente, a banda em 3400 cm⁻¹ apresentou ombros, ilustrando a presença de grupos hidroxila diferentes, seja de moléculas de água na superfície do TiO₂, ou coordenadas ao átomo de nióbio do NbOx. Estes sinais, ainda, indicaram a presença de íons amônio (MEDEIROS *et al.*, 2006).

É evidente que conforme a concentração de Nb nos fotocatalisadores aumenta, seus espectros mais se assemelham ao espectro do precuror, NbOx. Isto concorda com os resultados obtidos nas análises térmicas, ou seja, o precursor de nióbio não se decompôs completamente durante a síntese. Em concentrações de Nb superiores, 45% mol, por exemplo (Nb45-TiO₂), permanece a presença do precursor NbOx, impedindo a total inclusão de nióbio na estrutura do TiO₂.

Outro aspecto observado foi a modificação dos fotocatalisadores com ureia ou tioureia. A Figura 21 reúne os espectros de infravermelho do TiO_2 puro, modificado com ureia (N-TiO₂) e tioureia (S-TiO₂), e a Figura 22, dos fotocatalisadores com 15% mol de nióbio com as mesmas modificações (Nb15-TiO₂, N,Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂). Os espectros dos demais fotocatalisadores com 30 e 45% mol de nióbio encontram-se no Apêndice C (Figuras C1 e C2).



Figura 21 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de TiO₂ modificados com ureia ou tioureia $(N-TiO_2,$ vermelho, S-TiO₂, azul; e respectivamente), em comparação com o TiO₂ puro, preto.



Figura 22 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol Nb e modificados com ureia ou tioureia (N,Nb15-TiO₂, vermelho, e S,Nb15-TiO₂, azul; respectivamente), em comparação com o fotocatalisador Nb15-TiO₂, preto.

Nas Figuras 21 e 22 não se notam diferenças significativas entre os fotocatalisadores modificados com ureia ou tioureia (N-TiO₂ e S-TiO₂ ou N,Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂, respectivamente) com os fotocatalisadores TiO₂ ou Nb15-TiO₂. Isto significa que tanto a ureia como a tioureia não causaram mudanças químicas na estrutura do TiO₂. As análises térmicas já indicavam isso para a ureia, mas não para a tioureia.

A literatura apresenta a síntese de S-TiO₂ (5% mol S) pela rota sol-gel, empregando TTIP e tioureia como precursores de titânio e enxofre, respectivamente (LIN *et al.*, 2016). Os autores relataram o aparecimento de bandas em 1046 cm⁻¹ (estiramento assimétrico da ligação S-O) e em 1136 e 1220 cm⁻¹ (estiramento simétrico da ligação S=O). A estes sinais, os autores atribuíram a presença de íons SO₄²⁻ inclusos na rede do TiO₂. Coordenados aos íons Ti(IV), os ânions sulfato seriam responsáveis pela dopagem do TiO₂ com enxofre. Em contraste, nos espectros dos fotocatalisadores apresentados nesta Dissertação, não foi possível visualizar tais sinais, o que sugere que a dopagem com enxofre também não ocorreu.

4.2.7. Espectroscopia na região do UV-Visível por Reflectância Difusa

Os fotocatalisadores apresentados nesta Dissertação foram caracterizados pela técnica de Reflectância Difusa. Esta técnica permite a estimativa da energia de *band-gap* (E_{gap} , em eV) de cada fotocatalisador ao avaliar a absorção e reflexão de luz dos materiais. O sinal de reflectância difusa (R_D) pode ser convertido em absorbância (A) por meio da Equação 13 (NOWAK, KAUCH e SZPERLICH, 2009):

$$A = -\log R_D \qquad \qquad \text{Eq. 13}$$

Por esta equação, o sinal de reflectância obtido à temperatura ambiente foi convertido em absorbância e normalizado entre 0 e 1. Os sinais de absorbância foram relacionados graficamente com a energia, em eV. A Figura 23 apresenta os espectros dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com diferentes concentrações de Nb (15, 30, 45 e 70% mol), em comparação com o TiO₂ puro. As Figuras 24 e 25 contêm as mesmas comparações, mas com os fotocatalisadores modificados com ureia e tioureia, respectivamente.



Figura 23 –Espectros de absorção de luz UV-visível dos fotocatalisadores de Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de nióbio (mol % Nb): 15% (Nb15-TiO₂, vermelho); 30% (Nb30-TiO₂, azul); 45% (Nb45-TiO₂, verde) e 70% (Nb70-TiO₂), em comparação com o TiO₂ puro (preto).



Figura 24 – Espectros de absorção de luz UV-visível dos fotocatalisadores de N,Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de nióbio (mol % Nb): 15% (N,Nb15-TiO₂, vermelho); 30% (N,Nb30-TiO₂, azul); 45% (N,Nb45-TiO₂, verde) e 70% (N,Nb70-TiO₂), em comparação com o N-TiO₂ sem nióbio (preto).



Figura 25 – Espectros de absorção de luz UV-visível dos fotocatalisadores de S,Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de nióbio (mol % Nb): 15% (S,Nb15-TiO₂, vermelho); 30% (S,Nb30-TiO₂, azul); 45% (S,Nb45-TiO₂, verde) e 70% (S,Nb70-TiO₂), em comparação com o S-TiO₂ sem nióbio (preto).

Analisando inicialmente a Figura 23, notou-se que os cinco fotocatalisadores Nb-TiO₂ (15, 30, 45 e 70% mol de Nb e TiO₂ puro) apresentaram o mesmo perfil de absorção de luz. Entre 3,5 e 5,0 eV (aprox. 350 a 250 nm), a absorbância atinge 0,9, valor que decai entre 3,5 e 3,0 eV (350 a 400 nm). Em comprimentos de onda acima de 400 nm (região do visível, 3,0 eV), os fotocatalisadores apresentaram absorbância inferior a 0,3. Isto nos leva a concluir que modificação com nióbio não foi capaz de criar níveis de energia adicionais na estrutura eletrônica do TiO₂, muito menos deslocar sua absorção de luz para a região visível do espectro eletromagnético.

De um modo geral, a modificação com ureia e tioureia (Figuras 24 e 25, respectivamente) seguiram o mesmo padrão discutido para a Figura 23. Porém, o N,Nb15-TiO₂ (Figura 24) apresentou uma banda de baixa absorbância entre 1,8 e 2,0 eV (690 e 620 nm), ou seja, na região do visível. Embora não detectada nas outras técnicas apresentadas, a dopagem com N pode ter ocorrido e criado níveis permitidos de energia na estrutura eletrônica do TiO₂. Algo similar ocorreu na Figura 25, que ilustra os fotocatalisadores modificados com tioureia. O espectro do S,Nb30-TiO₂ evidenciou claramente a presença de uma banda mais larga, de baixa intensidade, entre 2,8 e 2,0 eV (440 a 620 nm).

Estimamos os valores de energia de *band-gap* (E_{gap}) dos fotocatalisadores estudados. A extrapolação da região linear da curva de absorção é um método suficiente para aplicações que não exijam alta precisão dos valores de E_{gap} (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012). Porém, este método torna-se pouco confiável para espectros como os mostrados na Figura 26, ou seja, nos quais não se observa um platô na região de menor energia (entre 2,0 e 2,6 eV, no caso do TiO₂, aproximadamente). Por isso, como indicado na Figura 26, o cálculo de E_{gap} foi adaptado considerando-se o $E_{gap} = (E_1 + E_2)/2$, no qual E_1 é intersecção da reta extrapolada com o eixo x quando y = 0, e E_2 , a intersecção da reta no eixo x e y = 1,00.



Figura 26 – Estimativa da energia de *band-gap* (Egap) do fotocatalisador TiO₂, pela extrapolação da região linear da curva de absorção para onde o material começa a absorver luz, considerando-se as intersecções do eixo x nos pontos onde o eixo y é 0 (E_1) e 1 (E_2).

Para avaliar a confiabilidade do método utilizado, os espectros de reflectância difusa do TiO₂ P25 (Degussa) (Figura 23) e o Nb₂O₅.*n*H₂O (CBMM) foram submetidos ao mesmo tratamento, apresentando E_{gap} de 3,39 e 3,65 eV, respectivamente. Estes valores concordaram razoavelmente com valores de E_{gap} apresentados na literatura: 3,2 eV para o TiO₂ (KHAN S. *et al.*, 2017) e 3,5 eV para o Nb₂O₅.*n*H₂O (MATTSSON *et al.*, 2006), mostrando que o cálculo adotado é adequado. Os espectros de reflectância difusa individuais dos demais fotocatalisadores encontram-se reunidos no Apêndice C, Figuras C3 a C5.

Como mostra a Tabela 6, os valores de E_{gap} dos fotocatalisadores sintetizados foram muito semelhantes entre si, variando entre 3,09 e 3,23 eV. Todos os E_{gap} foram inferiores ao calculado para o TiO₂ P25 (3,39 eV), e se aproximaram do indicado na literatura (3,2 eV, KHAN S. *et al.*, 2017). Como indicado pelos espectros das Figuras 23 a 25, a dopagem com Nb, S ou N não alterou significativamente o E_{gap} do TiO₂ puro sintetizado nesta Dissertação. Os fotocatalisadores contendo 30% de Nb foram aqueles com maior redução do valor de E_{gap} : 3,09 eV para o Nb30-TiO₂ (contra 3,23 eV do TiO₂); 3,14 eV para o N,Nb30-TiO₂ (contra 3,23 eV do N-TiO₂). S-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂ apresentaram o mesmo E_{gap} (3,19 eV).

Tabela 6 – Energias de *band-gap* (E_{gap} , eV) dos fotocatalisadores de TiO₂, NbX-TiO₂, (onde X = 15, 30, 45 e 70% mol de Nb), modificados com ureia (N,NbX-TiO₂) ou tioureia (S,NbX-TiO₂).

Fotocatalisador	E _{gap} (eV)	Fotocatalisador	E _{gap} (eV)	Fotocatalisador	E _{gap} (eV)
TiO ₂	3,23	N-TiO ₂	3,23	S-TiO ₂	3,19
Nb15-TiO ₂	3,20	N,Nb15-TiO ₂	3,18	S,Nb15-TiO ₂	3,20
Nb30-TiO ₂	3,09	N,Nb30-TiO ₂	3,14	S,Nb30-TiO ₂	3,19
Nb45-TiO ₂	3,16	N,Nb45-TiO ₂	3,14	S,Nb45-TiO ₂	3,19
Nb70-TiO ₂	3,14	N,Nb70-TiO ₂	3,21	S,Nb70-TiO ₂	3,20

KHAN H. *et al.* (2017) reportou a síntese de amostras de TiO₂ modificadas com N e S utilizando tioureia como precursor. Os autores sintetizaram TiO₂ puro, de controle, e TiO₂ dopado com N e S. Os dois fotocatalisadores apresentaram, respectivamente, E_{gap} de 3,15 e 2,70 eV. KONG *et al.* (2015) sintetizou fotocatalisadores de TiO₂ e Nb-TiO₂ contendo 10% mol de Nb, pela rota sol-gel. As energias de *band-gap* destes dois fotocatalisadores foram de 2,93 eV e 2,75 eV, respectivamente. Estes resultados da literatura contrastam com os apresentados nesta Dissertação, sugerindo que a dopagem com Nb, N ou S não foi tão efetiva como apontado pelas técnicas de DRX, MEV, FT-IR e análises térmicas, apesar de alguns espectros de absorção (N,Nb15-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂, por exemplo) terem indicado a formação de novos níveis de energia na estrutura eletrônica do TiO₂. Porém, a avaliação experimental da atividade fotoquímica destes óxidos pode mudar o cenário. Empregamos reações-modelo, como a oxidação fotocatalítica do metanol para tal fim.

4.3. Ensaios fotocatalíticos

4.3.1. Avaliação das taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox})

Como caracterização fotoquímica inicial, estudamos a oxidação fotocatalítica do metanol promovida por nossos fotocatalisadores, de modo idêntico ao feito para os fotocatalisadores apresentados na seção 4.1.2. Suspensões aquosas contendo 150 μ L L⁻¹ de metanol e 100 mg L⁻¹ de fotocatalisador em pH 3,0 foram expostas à radiação UV-Visível. O

produto da oxidação do metanol, formaldeído, foi transformado em DDL (diacetildihidrolutidina, Esquema 6) e quantificado em função do tempo de exposição à radiação UV-Visível.

As Figuras 27 a 29 apresentam a formação de DDL em função do tempo de irradiação para três grupos de fotocatalisadores. Na Figura 27, os fotocatalisadores de Nb-TiO₂, contendo 15, 30, 45 e 70% mol de Nb, foram comparados com o TiO₂ puro. Nas Figuras 28 e 29 estão, respectivamente, os fotocatalisadores de Nb-TiO₂ modificados com ureia e com tioureia, contendo as mesmas quantidades de mol de Nb (15, 30, 45 e 70% mol de Nb). Na Tabela 7, encontram-se os valores das taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox} , em µmol L⁻¹ min⁻¹) obtidos pelo ajuste linear dos gráficos das Figuras 24 a 26. Os primeiros pontos dos gráficos de [DDL] *versus* tempo não se ajustaram satisfatoriamente à reta formada pelos demais pontos em função do tempo de estabilização da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada. Com isso, os valores de R_{Ox} foram estimados levando-se em consideração os pontos obtidos após este período de estabilização da lâmpada.



Figura 27 – Formação de diacetildihidrolutidina ([DDL], μ mol L⁻¹) em função do tempo, para suspensões contendo 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15,•; 30, **\Lemps**; 45, **\not** e 70, \diamond , % mol de Nb, quando submetidos a radiação visível emitida por uma lâmpada de vapor de Hg com filtro de borossilicato, em comparação com o TiO₂ puro, **\not**.



Figura 28 – Formação de diacetildihidrolutidina ([DDL], µmol L⁻¹) em função do tempo, para suspensões contendo 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de N,Nb-TiO₂ com 15,•; 30, \blacktriangle ; 45, \checkmark e 70, \diamondsuit , % mol de Nb, quando submetidos a radiação visível emitida por lâmpada de vapor de Hg com filtro de borossilicato, em comparação com o N-TiO₂ sem nióbio, **■**.



Figura 29 – Formação de diacetildihidrolutidina ([DDL], μ mol L⁻¹) em função do tempo, para suspensões contendo 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de S,Nb-TiO₂ com 15,•; 30, \blacktriangle ; 45, \checkmark e 70, \diamondsuit , % mol de Nb, quando submetidos a radiação visível emitida por lâmpada de vapor de Hg com filtro de borossilicato, em comparação com o S-TiO₂ sem nióbio, , \blacksquare .

Tabela 7 – Taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox}) promovidas por suspensões de fotocatalisadores de TiO₂ e Nb-TiO₂ (100 mg L⁻¹), com 15, 30, 45 e 70% mol de Nb, e modificados com ureia (N,Nb-TiO₂) ou tioureia (S,Nb-TiO₂) com o mesmo teor de Nb.

Fotocatalisador	R _{Ox} (µmol L ⁻¹ min ⁻¹)	Fotocatalisador	R _{Ox} (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)	Fotocatalisador	R _{Ox} (µmol L ⁻¹ min ⁻¹)
TiO ₂	1,65	N-TiO ₂	1,51	S-TiO ₂	1,31
Nb15-TiO ₂	2,86	N,Nb15-TiO ₂	1,80	S,Nb15-TiO ₂	2,91
Nb30-TiO ₂	2,10	N,Nb30-TiO ₂	2,58	S,Nb30-TiO ₂	2,68
Nb45-TiO ₂	1,18	N,Nb45-TiO ₂	1,11	S,Nb45-TiO ₂	1,01
Nb70-TiO ₂	0,21	N,Nb70-TiO ₂	0,17	S,Nb70-TiO ₂	0,23

Observando qualitativamente os gráficos das Figuras 27 a 29, notou-se que os fotocatalisadores modificados com 15 ou 30% mol de Nb (Nb15-TiO₂, N,Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂, Nb30-TiO₂, N,Nb30-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂) apresentaram as maiores formações de DDL, ou seja, as maiores atividades fotocatalíticas na oxidação do metanol. A menor formação de DDL, por sua vez, foi apresentada pelos fotocatalisadores com 70% mol de nióbio. Na Tabela 7, pôde-se observar que os valores de R_{Ox} variaram entre 0,17 a 2,91 µmol L⁻¹ min⁻¹. Os valores de R_{Ox} não se correlacionam com os valores de E_{gap} exibidos na Tabela 6. Estes resultados reforçam a hipótese de que a modificação com Nb, N ou S não teve efeitos apreciáveis na estrutura química do TiO₂, mas principalmente em sua estrutura física.

TiO₂, N-TiO₂ e S-TiO₂ apresentaram valores intermediários de R_{Ox}, próximos a 1,5 μ mol L⁻¹ min⁻¹. Com exceção do N,Nb15-TiO₂, a modificação com 15% mol Nb praticamente dobrou os valores de R_{Ox} em relação os fotocatalisadores sem nióbio: 2,86 e 2,91 μ mol L⁻¹ min⁻¹ para Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂, respectivamente. Dessa forma, a modificação com 15% mol Nb, resultou nos maiores valores de R_{Ox}.

N,Nb30-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂ promoveram taxas de oxidação do metanol um pouco inferiores às dos fotocatalisadores com 15% mol Nb: 2,58 e 2,68 μ mol L⁻¹ min⁻¹. O Nb30-TiO₂, sem modificação com ureia ou tioureia, apresentou uma taxa ainda menor: 2,10 μ mol L⁻¹ min⁻¹. Nesta concentração de Nb, a modificação com ureia e tioureia beneficiou a fotocatálise, diferentemente da concentração de 15% mol Nb, na qual a dopagem

com ureia resultou no fotocatalisador com menor R_{Ox} do grupo (N,Nb15-TiO₂, R_{Ox} = 1,80 µmol L⁻¹ min⁻¹).

Entre os fotocatalisadores com 45% mol de Nb, a modificação com ureia ou tioureia resultou nos menores R_{Ox} . Enquanto o Nb45-TiO₂ apresentou a taxa de 1,18 µmol L⁻¹ min⁻¹, N,Nb45-TiO₂ e S,Nb45-TiO₂ apresentaram valores de R_{Ox} um pouco inferiores: 1,11 e 1,01 µmol L⁻¹ min⁻¹, respectivamente. Como antecipado pelas técnicas de caracterização já apresentadas, a decomposição do NbOx nos fotocatalisadores com 70% mol de nióbio não ocorreu, impedindo a formação do TiO₂ com cristalinidade adequada para a fotocatálise. As amostras com 70% mol de Nb apresentaram taxas de oxidação do metanol muito baixas, ao redor de 0,20 µmol L⁻¹ min⁻¹. Assim como na proporção de 45% mol de Nb, a modificação com ureia ou tioureia não teve efeitos perceptíveis.

Tendo em mente esta discussão, os melhores fotocatalisadores na oxidação fotocatalítica do metanol foram: S,Nb15-TiO₂, Nb15-TiO₂, S,Nb30-TiO₂ e N,Nb30-TiO₂. Estes quatro fotocatalisadores foram utilizados em ensaios de fotodegradação de um composto modelo, o corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107), como apresentado na próxima seção.

4.3.2. Fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)

O corante Remazol® Golden Yellow RNL, gentilmente cedido pela DyStar®, apresenta como principal constituinte o corante C.I. Reactive Orange 107 (simplificado pela sigla RO107). Este composto possui o número de registro no *Chemical Abstracts Service* (CAS) 94158-82-4 e pertence à classe dos corantes azoicos. Este corante foi escolhido como composto modelo nesta Dissertação em função da escassez de trabalhos abordando sua fotodegradação.

O espectro de absorção de luz UV-Visível do RO107 compreende três bandas. As de maior intensidade de absorção encontram-se em 238 e 290 nm, associadas a transições eletrônicas π - π *. Em 410 nm, há uma banda de menor intensidade, atribuída a transição n- π * (BANWELL e MCCASH, 1994). Esta última banda de absorção, em 410 nm, foi utilizada para monitorar a concentração de RO107 em nossos ensaios de fotodegradação. Estes ensaios foram realizando empregando quatro fotocatalisadores: S,Nb15-TiO₂, Nb15-TiO₂, S,Nb30-TiO₂ e N,Nb30-TiO₂ A Figura 30 reúne os espectros de absorção de luz UV-Visível de alíquotas recolhidas durante o experimento de fotodegradação, empregando o fotocatalisador

S,Nb15-TiO₂. Os gráficos referentes aos demais fotocatalisadores (Nb15-TiO₂, S,Nb30-TiO₂ e N,Nb30-TiO₂) encontram-se no Apêndice C (Figura C6).



Figura 30 – Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em uma fotodegradação empregando suspensão aquosa do fotocatalisador S,Nb15-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0). Concentração inicial de RO107: 25 mg L⁻¹.

Na Figura 30, observou-se a redução gradual da intensidade de absorção em praticamente toda a região de absorção de luz do corante (250 a 550 nm). Após 6 h de irradiação, a banda de absorção do corante em 410 nm desapareceu completamente e mudou o espectro de absorção na região do ultravioleta (200 a 300 nm), o que indicou a oxidação do grupo azo. Destruiu-se a extensa conjugação na molécula de corante, responsável por sua cor laranja. As bandas em 238 e 290 nm também perderam intensidade durante este período, indicando a degradação dos anéis aromáticos presentes da estrutura molecular do corante (CATANHO, MALPASS e MOTHEO, 2006).

Do ponto de vista cinético, a fotodegradação segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, onde as reações de fotodegradação dependem de um equilíbrio de adsorção do corante na superfície dos fotocatalisadores. Em condições nas quais a concentração C da molécula a ser degradada é muito pequena, a Equação 14 se simplifica, anulando os termos que envolvem K (constante de adsorção do corante na superfície do fotocatalisador) resultando em uma equação que descreve uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 15) com constante de velocidade aparente k_{ap} (NASR *et al.*, 2018).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC}$$
 Eq. 14
$$\frac{dC}{dt} = k_{ap}C$$
 Eq. 15

Relacionamos graficamente $-\ln C/C_0$ com o tempo para obtermos as constantes de velocidade aparentes (k_{ap}) pelo ajuste linear (Figura 31). Neste gráfico, C é a concentração do corante em um tempo t e C_0 é a concentração inicial de corante, dadas em função da absorbância do RO107 em 410 nm. A Tabela 8 reúne as constantes de velocidades obtidas bem como a porcentagem de descoloração da banda de absorção do corante em 410 nm.



Figura 31 – Variação da concentração de corante RO107 (**A**) razão C/C₀, em %; (**B**) -ln (C/C₀) em função do tempo de fotodegradação sob luz UV-Visível, empregando suspensões aquosas de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0) com 15 ou 30% mol de Nb, modificados com ureia (N,Nb-TiO₂) ou tioureia (S,Nb-TiO₂). Concentração inicial de RO107: 25 mg L⁻¹.

Tabela 8 – Constantes de velocidade aparente (k_{ap} , min⁻¹) e porcentagens de descoloração das reações de fotodegradação de suspensões aquosas do corante RO107 (25 mg L⁻¹) na presença de 100 mg L⁻¹ de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ (com 15 e 30% de Nb em mol), modificados com ureia (N,Nb-TiO₂) ou tioureia (S,Nb-TiO₂), quando irradiados com luz UV-Visível.

Fotocatalisador	$k_{ap} (10^{-3} min^{-1})$	\mathbf{R}^2	Descoloração (%)
Nb15-TiO ₂	$6,6 \pm 0,7$	0,93487	97,1
S,Nb15-TiO ₂	$8,3 \pm 0,6$	0,96008	99,9
$N,Nb30-TiO_2$	$4,8 \pm 0,5$	0,99923	87,2
S,Nb30-TiO ₂	$6,4 \pm 0,1$	0,99598	91,3

O fotocatalisador com a maior constante de velocidade de fotodegradação foi o S,Nb15-TiO₂ (8,3 ± 0,6 x 10⁻³ min⁻¹), que removeu praticamente todo (99,9%) o corante da suspensão após 6 h de irradiação. O Nb15-TiO₂ apresentou desempenho inferior (97,1% de descoloração) mas uma constante de velocidade de fotodegradação (6,6 ± 0,7 x 10⁻³ min⁻¹), praticamente idêntica ao S,Nb30-TiO₂ (6,4 ± 0,1 x 10⁻³ min⁻¹). Porém, este último foi capaz de manter a maior concentração do corante comparado com os dois primeiros (91,3% de descoloração). A menor constante aparente de fotodegradação foi do N,Nb30-TiO₂ (4,8 ± 0,5 x 10⁻³ min⁻¹ e 87,2% de descoramento). Estes resultados estão de acordo com as taxas de oxidação fotocatalítica do metanol, cujos valores seguiram a seguinte ordem, do maior R_{Ox} para o menor: S,Nb15-TiO₂ > Nb15-TiO₂ > S,Nb30-TiO₂ > N,Nb30-TiO₂. Convém lembrar que conforme o corante é degradado, mais rápida é a reação de sua decomposição. A menor concentração do sua frais rápida é a reação de sua decomposição. A menor concentração do corante aparente a superfície do fotocatalisador. Com isso, os últimos pontos do gráfico mostrados na Figura 31A não se ajustam satisfatoriamente à uma reta. Dessa forma, os valores de k_{ap} foram calculados considerando apenas 4 horas de fotodegradação, e não 6 horas.

A literatura apresenta alguns casos em que o mesmo corante também foi degradado empregando TiO₂ e TiO₂ dopado. Os valores de k_{ap} apresentados na Tabela 8 são comparáveis ao obtido por CATANHO, MALPASS e MOTHEO (2006), que degradaram o RO107 utilizando fotoeletrodos de Ru-TiO₂ ($k_{ap} = 11,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) sob radiação de uma lâmpada de 250 W, emitindo luz em todo o espectro UV-Visível. Outro trabalho explorou a degradação do RO107 empregando TiO₂ P25 imobilizado e H₂O₂ (300 mg L⁻¹) sob radiação UV-C; tal degradação procedeu com constante de velocidade de 0,0392 L mol⁻¹ min⁻¹ (MAHMOODI *et al.* 2006).

Mais recentemente, filmes de TiO_2 imobilizados em diferentes substratos permitiram a degradação de até 80% do corante RO107, embora as constantes de velocidade não tenham sido apresentadas no trabalho (SILVA *et al.*, 2017). Os casos mencionados da literatura não se comparam integralmente ao realizado em nosso trabalho, mas ilustram o potencial de nossos fotocatalisadores.

A síntese dos fotocatalisadores e o método de fotodegradação proposto nesta Dissertação de Mestrado permitiram a degradação do corante RO107 utilizando luz de comprimentos de onda acima de 300 nm, com uma fonte de radiação de potência mais baixa (125 W) e sem a adição de oxidantes, como o H₂O₂. Os três fotocatalisadores com melhores valores de R_{Ox} e k_{ap} , Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂, mostraram-se promissores na degradação de corantes azo, e, eventualmente, outros tipos de moléculas orgânicas. A possibilidade de reutilização destes compostos foi avaliada por meio de experimentos de reciclagem que estão descritos no tópico a seguir.

4.3.3. Ciclagem dos fotocatalisadores Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂ na fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107 (RO107)

Ao reutilizamos sucessivamente os fotocatalisadores, buscamos avaliar a sua estabilidade ao longo de ciclos de fotodegradação de duração de 6 h. Os experimentos de ciclagem dos fotocatalisadores foram realizados para os fotocatalisadores Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂. Além de apresentaram as maiores taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (R_{Ox}) e as maiores constantes de velocidade aparentes de fotodegradação (k_{ap}), os três fotocatalisadores removeram mais de 90% da concentração inicial de RO107 (25 mg L⁻¹) após 6 h de fotodegradação. O N,Nb30-TiO₂ não foi incluso nos experimentos de ciclagem por ter o pior desempenho, como mostrado na Figura 31 e na Tabela 8.

A Figura 32 mostra a porcentagem de corante remanescente em solução (C/C₀, %) em função do tempo de irradiação (h) ao longo de 5 ciclos de fotodegradação quando os fotocatlisadores (A) Nb15-TiO₂; (B) S,Nb15-TiO₂ e (C) S,Nb30-TiO₂ foram estudados. A razão C/C₀ foi calculada considerando a absorbância do corante RO107 em 410 nm. Os espectros de absorção de luz UV-Visível dos 5 ciclos de cada fotocatalisador encontram-se no Apêndice C, Figuras C7 a C9.



Figura 32 – Variação da concentração de corante RO107 (C/C₀) em função do tempo acumulado de irradiação, ao longo de 5 ciclos de fotodegradação, empregando os fotocatalisadores: (**A**) Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂); (**B**) 15% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb15-TiO₂) e (**C**) 30% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb30-TiO₂). Concentração de fotocatalisador: 100 mg L⁻¹; concentração de RO107 no início de cada ciclo: 25 mg L⁻¹; pH = 3,0.

Vale ressaltar que, ao final de cada ciclo, as suspensões foram reaproveitadas por meio da adição de 20 mL de suspensão do fotocatalisador que não havia sido utilizada, completando o volume inicial de 500 mL. Isto compensou a perda de suspensão causada pelo recolhimento de alíquotas ao longo da fotodegradação para análises. Dessa forma, a cada ciclo, 4% da massa do fotocatalisador não havia passado por nenhum ciclo de fotodegradação. Consideramos que este procedimento não influenciou na cinética do processo, permitindo calcular de maneira aproximada a constante de velocidade de degradação aparente (k_{ap}) de cada ciclo individualmente.

Para os três fotocatalisadores, não se observou perda de atividade apreciável ao longo de pelo menos 5 ciclos de fotodegradação. Apesar disso, pela Figura 32, nota-se que o S,Nb15-TiO₂ foi o único capaz de degradar quase que completamente o corante. Um perfil parecido foi relatado por BATISTA *et al.* (2017) na fotodegradação do alaranjado de metila empregando um fotocatalisador de NbO₂OH na presença de H₂O₂. Outro estudo de ciclagem, também envolvendo a fotodegradação do alaranjado de metila, empregou um fotocatalisador de S-TiO₂ com 3% mol de S. A cada ciclo de fotodegradação, a perda de atividade fotocatalítica foi mínima. Todavia, o procedimento de recuperação do fotocatalisador adotado pelos autores resultou numa perda de 15% do óxido a cada ciclo, e envolvia a lavagem e secagem do fotocatalisador (GALENDA *et al.*, 2017). Desse modo, podemos notar que o experimento de ciclagem adotado nesta Dissertação teve como principal vantagem a perda mínima de fotocatalisador a cada ciclo, de apenas 4%.

Calculamos, de maneira aproximada, a constante de velocidade de degradação aparente (k_{ap}) para cada ciclo de fotodegradação, cujos valores e respectivos coeficientes de correlação (\mathbb{R}^2) encontram-se reunidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Constantes de velocidade aparente (k_{ap} , 10⁻³ min⁻¹) e respectivos coeficientes de correlação (R^2) para o ajuste linear de reação de fotodegradação de pseudo-primeira ordem ao longo dos ciclos de fotodegradação, empregando os fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂), 15% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb15-TiO₂) e 30% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb30-TiO₂).

Fotocatalisador	Nb15-7	ΓiO ₂	S,Nb15-TiO ₂		S,Nb30-TiO ₂	
Ciclo	k_{ap} (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²	${k_{ap} \over (10^{-3} \min^{-1})}$	R ²
1	$6{,}6\pm0{,}7$	0,93487	$8,3\pm0,6$	0,96008	$6,4 \pm 0,1$	0,99598
2	$5{,}9\pm0{,}3$	0,98593	$13,1\pm0,8$	0,97587	$4,6 \pm 0,1$	0,99356
3	$6,1\pm0,2$	0,99300	$10,7\pm0,3$	0,99315	$5,6 \pm 0,2$	0,98592
4	$7,8\pm0,5$	0,97619	$8,5\pm0,2$	0,99698	$4.4 \pm 0,1$	0,99582
5	$6,5\pm0,3$	0,98023	$10{,}7\pm0{,}4$	0,99113	$5,3 \pm 0,2$	0,99140
Média	7 ± 1	0,97404	10 ± 1	0,98344	$5,3 \pm 0,3$	0,99254

Os valores de k_{ap} variaram pouco para cada fotocatalisador, e os ajustes lineares apresentaram bons coeficientes de correlação. Todos os R² foram superiores a 0,96000, com exceção do primeiro ciclo do Nb15-TiO₂ (R² = 0,93487). Isto mostra que o tratamento cinético foi adequado ao considerar a fotodegradação como uma reação de pseudo-primeira ordem. Além disso, o reaproveitamento dos fotocatalisadores não influenciou nos valores de k_{ap} , que não apresentaram tendência de aumento ou diminuição com o avanço dos ciclos de fotodegradação.

Quanto à magnitude dos k_{ap} , o S,Nb15-TiO₂ manteve-se como o melhor fotocatalisador, apresentando o maior k_{ap} médio $(10 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$, seguido do Nb15-TiO₂ $(k_{ap} = 7 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$. O menor k_{ap} médio foi do S,Nb30-TiO₂: 5,3 ± 0,3·x 10⁻³ min⁻¹. Isso mostra que a modificação com 15% mol de Nb e tioureia melhorou significativamente as propriedades fotocatalíticas do TiO₂. A estabilidade do S,Nb15-TiO₂ faz com que este fotocatalisador seja um material promissor na fotodegradação de compostos orgânicos, embora a dopagem efetiva com S não tenha sido observada pelas técnicas experimentais de caracterização utilizadas nesta Dissertação. Estudos futuros podem permitir o refinamento da síntese apresentada neste trabalho, melhorando ainda mais as propriedades dos fotocatalisadores com 15% mol de Nb.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de fotocatalisadores de TiO_2 modificados com nióbio, nitrogênio e enxofre, empregando uma rota sintética mais rápida e eficiente. Para isso, inicialmente, escolhemos uma síntese apresentada na literatura (ZHANG *et al.*, 2015) e trabalhamos em sua adaptação e otimização. A síntese escolhida utilizou a radiação micro-ondas como principal etapa na obtenção de fotocatalisadores de TiO₂.

Apesar de simples, a síntese proposta por Zhang era muito longa. Nesta Dissertação, reduzimos o intervalo de tempo da preparação da literatura de 44 horas para cerca de 12 horas. O fotocatalisador de TiO₂ puro obtido pela síntese otimizada apresentou predomínio de fase anatase, com pequenas quantidades de brookita. A microscopia eletrônica de varredura deste óxido mostrou a formação de agregados de cerca de 100 nm, formados por nanopartículas de poucos nanômetros. O material apresentou boa atividade fotoquímica na oxidação do metanol, quando irradiados com luz UV-Visível. Estabelecidas as melhores condições sintéticas prosseguimos na modificação do TiO₂ com nióbio, ureia e tioureia.

Três grupos de fotocatalisadores de TiO_2 modificados foram obtidos: o primeiro consistiu em amostras de TiO_2 modificadas com variáveis concentrações de Nb (15, 30, 45 e 70% mol de Nb). O segundo reuniu os fotocatalisadores modificados com as mesmas concentrações de Nb, mas adicionalmente modificados com N por meio do uso de ureia como precursor de nitrogênio. Finalmente, o terceiro representou os fotocatalisadores de Nb-TiO₂ modificados com S, nos quais a tioureia foi o precursor sintético.

Observamos que, quanto maior a concentração de nióbio nos fotocatalisadores, mais difícil foi sua separação, o que levantou a hipótese de que o precursor de nióbio, o NbOx, não haveria se decomposto totalmente. De fato, esta hipótese foi comprovada por meio das análises térmicas e de FT-IR, que mostraram com clareza a presença do precursor NbOx nos fotocatalisadores contendo 45 e 70% mol de Nb. Apesar disso, a análise de DRX mostrou que ocorre uma inserção de átomos de nióbio no TiO₂ até mesmo na concentração de 45% mol de Nb, atestada pelo deslocamento do sinal do plano (1 0 1) da anatase para menores valores de 20.

Os fotocatalisadores Nb45-TiO₂, N,Nb45-TiO₂, S,Nb45-TiO₂, Nb70-TiO₂, N,Nb70-TiO₂ e N,Nb70-TiO₂ apresentaram pouca ou nenhuma definição da formação de TiO₂

anatase e registraram as piores taxas de oxidação fotocatalítica do metanol ($R_{Ox} = 1,10$ e 0,20 µmol L⁻¹ min⁻¹ para os fotocatalisadores contendo 45 e 70% mol Nb, respectivamente), inferiores ao do TiO₂ puro obtido pelo mesmo procedimento experimental ($R_{Ox} = 1,65 \mu mol L^{-1} min^{-1}$).

É possível que, nestas concentrações de Nb (45 e 70% mol), um tratamento térmico após a etapa sob radiação micro-ondas promova a decomposição do precursor NbOx. Isto, no entanto, viria acompanhado de uma maior cristalização do TiO₂ modificado com nióbio, nitrogênio ou enxofre, o que pode reduzir sua área superficial. Com isso, o efeito da calcinação sobre estes fotocatalisadores permanece como um tópico a ser estudado em maior profundidade, a fim de se determinar se uma etapa extra de calcinação resultaria em benefício para a fotocatálise.

No que diz respeito aos fotocatalisadores contendo 15 ou 30% de Nb, estes apresentaram-se como os mais ativos na oxidação fotoquímica do metanol. Embora as técnicas de caracterização não tenham revelado de maneira inequívoca a modificação química do TiO₂ com N ou S, a adição de NbOx, ureia ou tioureia certamente causou impacto na fotocatálise. Os valores de R_{Ox} do Nb15-TiO₂ e S,Nb15-TiO₂ foram praticamente o dobro do obtido para o TiO₂ puro e para o S-TiO₂: 2,86 e 2,91 µmol L⁻¹ min⁻¹ para os dois primeiros, respectivamente, contra 1,65 e 1,31 µmol L⁻¹ min⁻¹, para os dois últimos. Efeito similar foi observado nos fotocatalisadores contendo 30% de Nb.

De modo geral, o uso de ureia ou tioureia também não interferiu perceptivelmente nas propriedades químicas analisadas. Outras análises, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) ou a espectroscopia Raman poderiam ajudar a elucidar melhor o ambiente químico em que Nb, N ou S encontram-se nestas amostras de TiO₂.

Do ponto de vista aplicado, Nb15-TiO₂, S,Nb15-TiO₂ e S,Nb30-TiO₂ foram bem sucedidos na fotodegradação do corante C.I. Reactive Orange 107. Os três fotocatalisadores foram capazes de remover de 91,3 a 99,9% do corante dentro de um intervalo de seis horas, além de apresentarem excelente estabilidade e manutenção da atividade fotoquímica ao longo de cinco ciclos sucessivos de fotodegradação.

Chamou a atenção a diferença das taxas de oxidação fotocatalítica do metanol (da ordem de 10^{-6} mol (L min)⁻¹) em relação às constantes de degradação aparente do corante RO107 (da ordem de 10^{-3} min⁻¹). Esta diferença de cerca de mil vezes sugere que o mecanismo de degradação do corante não envolva somente a oxidação direta por meio da

reação com radicais hidroxila ou lacunas h^+ , como acontece com o metanol. Possivelmente reações de fotossensibilização também participam da degradação, sendo este um tópico para estudos posteriores, incluindo a caracterização dos produtos de degradação do RO107.

Com isso, acreditamos que os fotocatalisadores apresentados nesta Dissertação possuem potencial na degradação de outros compostos orgânicos, como fármacos, pesticidas ou hidrocarbonetos. Por isso, recomendamos novos estudos da aplicação destes materiais na fotodegradação de resíduos reais. Além disso, estudos mais profundos da dopagem do TiO_2 com Nb e S podem ser realizados, a fim de refinar ainda mais o procedimento sintético estabelecido por nosso trabalho e entender melhor o papel destes elementos na atividade fotocatalítica do TiO_2 .

Awfa, D.; Ateia, M.; Fujii, M.; Johnson, M. S.; Yoshimura, C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. *Water Research* **2018**, *142*, 26-45, DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.036.

Ayodhya, D.; Veerabhadram, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. *Materials Today Energy* **2018**, *9*, 83-113, DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.007.

Bahar, M.; Mozaffari, M.; Esmaeili, S. Effect of different alcohols, gelatinizing times, calcination and microwave on characteristics of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Journal of Theoretical and Applied Physics* **2017**, *11* (1), 79-86.

Banwell, C. N.; McCash, E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4 ed.; McGraw-Hill: Whitby, 1994; pp. 189-192.

Batista, L. M. B.; dos Santos, A. J.; da Silva, D. R.; Alves, A. P. d. M.; Garcia-Segura, S.; Martínez-Huitle, C. A. Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. *Science of The Total Environment* **2017**, *596-597*, 79-86.

Bellardita, M.; Di Paola, A.; Megna, B.; Palmisano, L. Determination of the crystallinity of TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *367*, 312-320.

Bischoff, B. L.; Anderson, M. A. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (10), 1772-1778.

Buthiyappan, A.; Aziz, A. A.; Daud, W. W. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Reviews in Chemical Engineering* **2016**; *32*, 1.

Cano-Casanova, L.; Amorós-Pérez, A.; Ouzzine, M.; Lillo-Ródenas, M. A.; Román-Martínez, M. C. One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *220*, 645-653.

Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. d. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova* **2006**, *29*, 983-989.

Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (11), 4206-4219, DOI: 10.1039/B921692H.

Cheng, M.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *284*, 582-598, DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001.

da Silva, L. F.; Avansi Jr, W.; Catto, A. C.; Rodrigues, J. E. F. S.; Bernardi, M. I. B.; Mastelaro, V. R. The Role of Nb Addition in TiO₂ Nanoparticles: Phase Transition and Photocatalytic Properties. *physica status solidi (a)* **2018**, *215* (21), 1800321.

Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepp, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* **2016**, *3* (2), 91-112.

Datye, A. K., Hansen, P. L. e Helveg, S. Electron Microscopy Techniques. In: Ertl, G. et al., Eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2008, vol. 2, cap. 3, pp. 803-833.

Davidson, M. W. Fundamentals of Mercury Arc Lamps. In: http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>. Acesso em 05/07/2019, 18h51min.

Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 36.

Fendrich, M. A.; Quaranta, A.; Orlandi, M.; Bettonte, M.; Miotello, A. Solar Concentration for Wastewaters Remediation: A Review of Materials and Technologies. *Applied Sciences-Basel* **2019**, *9* (1), DOI: 10.3390/app9010118.

Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37-38, DOI: 10.1038/238037a0.

Galenda, A.; Visentin, F.; Gerbasi, R.; Battiston, S.; El Habra, N. Effective and Low-Cost Synthesis of Sulphur-Modified TiO₂ Nanopowder with Improved Photocatalytic Performances in Water Treatment Applications. *Water, Air, & Soil Pollution* **2017**, *228* (11), 416.

Gallo, I. F. L. *Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação*. 2016. 83 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

Gil, A.; García, A. M.; Fernández, M.; Vicente, M. A.; González-Rodríguez, B.; Rives, V.; Korili, S. A. Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *53*, 183-191.

Gutierrez-Mata, A. G. V.-M., S.; Álvarez-Gallegos, A.; Ahmadi, M.; Hernández-Pérez, J. A.; Ghanbari, F. & Silva-Martínez, S. Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy* **2017**, *2017*, 27, DOI: 10.1155/2017/8528063.

Habibi, M. H.; Mokhtari, R. Structural and Opto-electronic Study of a Novel Nanostructure Nb–S Co-doped Titania. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2012**, *22* (6), 1425-1429, DOI: 10.1007/s10904-012-9740-6.

Hamad, H. A.; Sadik, W. A.; Abd El-latif, M. M.; Kashyout, A. B.; Feteha, M. Y. Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Sciences* **2016**, *43*, 26-39.

Hanaor, D. A. H.; Chironi, I.; Karatchevtseva, I.; Triani, G.; Sorrell, C. C. Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Advances in Applied Ceramics* **2012**, *111* (3), 149-158.

Horn, M.; Schwebdtfeger C, F.; Meagher E, P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1972**, *136*, 273.

Huddersman, K.; Ekpruke, A.; Asuelimen, L. Application of AOPs in the treatment of OSPAR chemicals and a comparative cost analysis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2019**, *49* (4), 277-317, DOI: 10.1080/10643389.2018.1537770.

Ibhadon, A. O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 189.

Jo, W. K.; Tayade, R. J. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35* (11), 1781-1792, DOI: 10.1016/s1872-2067(14)60205-9.

Jolivet, J.-P.; Henry, M. e Livage, J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis – From Solution to Solid State*. 3rd ed. John-Wiley and Sons: Chichester, 2000, pp. 3-50.

Kashinath, L.; Namratha, K.; Byrappa, K. Sol-gel assisted hydrothermal synthesis and characterization of hybrid ZnS-RGO nanocomposite for efficient photodegradation of dyes. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *695*, 799-809, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.063.

Kato, S.; Mashio, F. Titanium Dioxide-Photocatalyzed Liquid Phase Oxidation of Tetralin. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* **1964**, *67* (8), 1136-1140, DOI: 10.1246/nikkashi1898.67.8_1136.

Khan, H.; Swati, I. K.; Younas, M.; Ullah, A. Chelated Nitrogen-Sulphur-Codoped TiO₂: Synthesis, Characterization, Mechanistic, and UV/Visible Photocatalytic Studies. *International Journal of Photoenergy* **2017**, *2017*, 17, DOI: 10.1155/2017/7268641.

Khan, S.; Cho, H.; Kim, D.; Han, S. S.; Lee, K. H.; Cho, S.-H.; Song, T.; Choi, H. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *206*, 520-530.

Kong, L.; Wang, C.; Wan, F.; Li, L.; Zhang, X.; Liu, Y. Transparent Nb-doped TiO₂ films with the [001] preferred orientation for efficient photocatalytic oxidation performance. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (44), 15363-15372, DOI: 10.1039/C7DT03057F.

Kong, L.; Wang, C.; Zheng, H.; Zhang, X.; Liu, Y. Defect-Induced Yellow Color in Nb-Doped TiO₂ and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (29), 16623-16632.

Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A. W. TiO₂/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *253*, 179-186, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.055.

Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11* (2), 102-113.

Lee, D. Y.; Park, J.-H.; Kim, Y.-H.; Lee, M.-H.; Cho, N.-I. Effect of Nb doping on morphology, crystal structure, optical band gap energy of TiO₂ thin films. *Current Applied Physics* **2014**, *14* (3), 421-427, DOI: https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.025.

Lin, Y.-H.; Hsueh, H.-T.; Chang, C.-W.; Chu, H. The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO₂: Characterization, kinetics, and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *199*, 1-10.

Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today* **2014**, *225*, 34-51.

Liu, Y.; Wang, P.; Wang, C.; Ao, Y. Polymeric carbon nitride coated Nb-TiO₂ nanorod arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications* **2019**, *101*, 113-116, DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.017.

Lopes, O. F.; Mendonça, V. R. d.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. *Química Nova* **2015**, *38*, 106-117.

López, R.; Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 61 (1), 1-7.

Luís, A. M.; Neves, M. C.; Mendonça, M. H.; Monteiro, O. C. Influence of calcination parameters on the TiO_2 photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (1), 20-25.

Madarász, J.; Brăileanu, A.; Pokol, G. Comprehensive evolved gas analysis of amorphous precursors for S-doped titania by in situ TG–FTIR and TG/DTA–MS: Part 1. Precursor from

thiourea and titanium(IV)-isopropoxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, 82 (2), 292-297.

Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Gharanjig, K.; Ardejani, F. D. Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *290* (1), 125-131.

Mahshid, S.; Askari, M.; Ghamsari, M. S. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *189* (1), 296-300.

Mattsson, A.; Leideborg, M.; Larsson, K.; Westin, G.; Österlund, L. Adsorption and Solar Light Decomposition of Acetone on Anatase TiO₂ and Niobium Doped TiO₂ Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (3), 1210-1220.

McLintock, I. S.; Ritchie, M. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61* (0), 1007-1016, DOI: 10.1039/TF9656101007.

Meagher, E. P.; Lager, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist* **1979**, *17* (1), 77-85.

Medeiros, F. F. P.; Moura, M. F. V.; Silva, A. G. P. d.; Souza, C. P.; Gomes, K. K. P.; Gomes, U. U. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2006**, *23*, 531-538.

Meng, X.; Jiang, L.; Wang, W.; Zhang, Z. Enhanced Photocatalytic Activity of BiOBr/ZnO Heterojunction Semiconductors Prepared by Facile Hydrothermal Method. *International Journal of Photoenergy* **2015**, *2015*, 9, DOI: 10.1155/2015/747024.

Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C. Trapped holes on titania colloids studied by electron paramagnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (28), 7277-7283, DOI: 10.1021/j100130a026.

Micic, O.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A.; Thurnauer, M. Photoinduced hole transfer from titanium dioxide to methanol molecules in aqueous solution studied by electron paramagnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (50), 13284-13288, DOI: 10.1021/j100152a036.

Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hubner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research* **2018**, *139*, 118-131, DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042.

Mittal, A.; Mari, B.; Sharma, S.; Kumari, V.; Maken, S.; Kumari, K.; Kumar, N. Non-metal modified TiO₂: a step towards visible light photocatalysis. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2019**, *30* (4), 3186-3207, DOI: 10.1007/s10854-018-00651-9.

Monai, M.; Montini, T.; Fornasiero, P. Brookite: Nothing New under the Sun? *Catalysts* **2017**, 7 (10), DOI: 10.3390/catal7100304.

Mutuma, B. K.; Shao, G. N.; Kim, W. D.; Kim, H. T. Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *442*, 1-7.

Nash, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal* **1953**, *55* (3), 416-421.

Nasr, M.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M. Recent Progress on Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem* **2018**, *11* (18), 3023-3047, DOI: doi:10.1002/cssc.201800874.

Nasr, O.; Mohamed, O.; Al-Shirbini, A.-S.; Abdel-Wahab, A.-M. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *374*, 185-193, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.032.

Noman, M. T.; Ashraf, M. A.; Ali, A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26* (4), 3262-3291, DOI: 10.1007/s11356-018-3884-z.

Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (17), 11302-11336, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161.

Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80* (4), 046107.

Petronella, F.; Truppi, A.; Ingrosso, C.; Placido, T.; Striccoli, M.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Comparelli, R. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today* **2017**, *281*, 85-100, DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.048.

Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International* **2015**, *75*, 33-51, DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.027.

Salimi, M.; Esrafili, A.; Gholami, M.; Jonidi Jafari, A.; Rezaei Kalantary, R.; Farzadkia, M.; Kermani, M.; Sobhi, H. R. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. *Environmental Monitoring and Assessment* **2017**, *189* (8), 414, DOI: 10.1007/s10661-017-6097-x.

Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S. K.; Grace, A. N.; Bhatnagar, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *306*, 1116-1137, DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.053.

Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (19), 9919-9986, DOI: 10.1021/cr5001892.

Silva, V. F.; Bouquet, V.; Deputier, S.; Lebullenger, R.; Guilloux-Viry, M.; Silva, V. L.; Santos, I. M. G.; Perrin, A.; Weber, I. T. Influence of the Structural Characteristics of Epitaxial TiO₂ Thin Films on Their Photocatalytic Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2017**, *17* (6), 4326-4334.

Sun, L.; Bolton, J. R. Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (10), 4127-4134, DOI: 10.1021/jp9505800.

Tobaldi, D. M.; Sever Škapin, A.; Pullar, R. C.; Seabra, M. P.; Labrincha, J. A. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. *Ceramics International* **2013**, *39* (3), 2619-2629, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.027.

Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials* **2012**, *24* (2), 229-251, DOI: 10.1002/adma.201102752.

Verma, P.; Samanta, S. K. Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water. *Environmental Chemistry Letters* **2018**, *16* (3), 969-1007, DOI: 10.1007/s10311-018-0739-2.

Verma, R.; Gangwar, J.; Srivastava, A. K. Multiphase TiO_2 nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Advances* **2017**, 7 (70), 44199-44224.

Wang, W.; Tadé, M. O.; Shao, Z. Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review. *Progress in Materials Science* **2018**, *92*, 33-63, DOI: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.09.002.

Wetchakun, K.; Wetchakun, N.; Sakulsermsuk, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *71*, 19-49, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025.

Xue, X.-y.; Cheng, R.; Shi, L.; Ma, Z.; Zheng, X. Nanomaterials for water pollution monitoring and remediation. *Environmental Chemistry Letters* **2017**, *15* (1), 23-27, DOI: 10.1007/s10311-016-0595-x.

Yu, H.; Chen, F.; Ye, L.; Zhou, H.; Zhao, T. Enhanced photocatalytic degradation of norfloxacin under visible light by immobilized and modified In_2O_3/TiO_2 photocatalyst facilely synthesized by a novel polymeric precursor method. *Journal of Materials Science* **2019**, *54* (14), 10191-10203, DOI: 10.1007/s10853-019-03636-z.

Zettl, M. High Performance Coatings for Solar Receivers and New Dedicated Manufacturing Solution. *Energy Procedia* **2014**, *48*, 701-706, DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.081.

Zhang, D.; Lee, C.; Javed, H.; Yu, P.; Kim, J.-H.; Alvarez, P. J. J. Easily Recoverable, Micrometer-Sized TiO₂ Hierarchical Spheres Decorated with Cyclodextrin for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Micropollutants. *Environmental Science & Technology* **2018**, *52* (21), 12402-12411, DOI: 10.1021/acs.est.8b04301.

Zhang, J.; Li, M.; Feng, Z.; Chen, J.; Li, C. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (2), 927-935.

Zhang, J.; Xu, L. J.; Zhu, Z. Q.; Liu, Q. J. Synthesis and properties of (Yb,N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin* **2015**, *70*, 358-364.

Zhang, P.; Yin, S.; Sekino, T.; Lee, S. W.; Sato, T. Nb and N co-doped TiO₂ for a high-performance deNOxphotocatalyst under visible LED light irradiation. *Research on Chemical Intermediates* **2013**, *39* (4), 1509-1515, DOI: 10.1007/s11164-012-0615-9.

Zhu, Y.-J.; Chen, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (12), 6462-6555, DOI: 10.1021/cr400366s.

APÊNDICE A – Adaptações das condições experimentais iniciais da síntese de ZHANG *et al.* (2015)

A.1 – Estudo do uso de inibidor de hidrólise

5 mL de TTIP (tetraisopropóxido de titânio(IV)) foram adicionados vagarosamente a 80 mL de solução aquosa de HNO₃ com pH = 1,5, sob agitação magnética. A mistura resultante foi aquecida a 65 °C por meio de um banho de silicone, e permaneceu sob agitação magnética durante 12 h. Após este intervalo, o sol foi seco a 80 °C por 8 h e o sólido resultante foi macerado, resultando na amostra TiO_2 -12h.

Acetilacetona (acac) foi utilizada como inibidor de hidrólise em duas condições. Na primeira, 3,36 mmol de acac foram adicionados a 80 mL de solução aquosa de HNO₃ (pH = 1,5). Então, prosseguiu-se a adição lenta de 5 mL de TTIP (3,36 mmol) à esta solução. A partir deste ponto, as etapas foram as mesmas descritas para a obtenção do fotocatalisador TiO_2 -12h. A amostra obtida neste processo foi nomeada $ATiO_2$ -12h. Na segunda condição, 3,36 mmol de acac foram lentamente misturados a 5 mL de TTIP (3,36 mmol), gerando uma solução laranja. Esta solução foi combinada lentamente com 80 mL de solução de HNO₃ (pH = 1,5) e aquecida a 65 °C por 12 h, sob agitação magnética constante. Após a secagem a 80 °C por 8 h, o sólido obtido foi nomeado $BTiO_2$ -12h. Os três óxidos foram comparados por meio de análises de DRX.



Figura A1 – Difratogramas de raios X dos óxidos obtidos por meio da adição prévia de acetilacetona ao meio reacional (ATiO₂-12h) e do uso de TTIP previamente tratado com acetilacetona (BTiO₂-12h) em comparação com o TiO₂ obtido na ausência inibidor de hidrólise (TiO₂-12h).

A.2 – Estudo do tempo de formação do sol de TiO₂

2,5 mL de TTIP foram adicionados lentamente à 40 mL de solução aquosa de HNO₃ (pH = 1,5). A mistura resultante foi aquecida a 65 °C e mantida sob agitação magnética para obtenção do sol de TiO₂. Após variáveis intervalos de tempo (3, 6 e 14 h), os sóis resultantes foram secos a 80 °C por 8 h e macerados. As amostras obtidas foram nomeadas como *TiO₂-Xh*, tal que X representa o tempo, em horas, de formação do sol. Os três óxidos obtidos foram caracterizados por DRX e comparados com o TiO₂-12h.



Figura A2 – Difratogramas de raios X dos óxidos obtidos por meio da secagem de sóis de TiO_2 produzidos com variáveis intervalos de tempo: 3, 6, 12 e 14 h.

A.3 – Estudo da mudança de pH

5 mL de TTIP foram adicionados lentamente a 80 mL de solução aquosa de HNO₃ com pH regulado em 1,0 ou 1,5. A mistura resultante foi aquecida a 65 °C por 3 h, sob agitação magnética constante. Após este intervalo, os sóis obtidos foram secos a 80 °C por 8 h, e nomeados TiO_2 -(X), nos quais X = pH empregado na síntese do sol (1,0 ou 1,5).



Figura A3 – Difratogramas de raios X dos óxidos obtidos por meio da secagem de sóis de TiO₂ produzidos sob diferentes pH: 1,0 e 1,5.

APÊNDICE B – Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e gráficos de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

B.1 – Microscopia de Força Atômica do fotocatalisador TiO₂

A análise de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) do fotocatalisador TiO_2 foi realizada em um equipamento SPM-9600, da Shimadzu (DQ/FFCLRP/USP). O modo de operação utilizado foi o de contato intermitente, à temperatura ambiente e sob atmosfera ambiente. A ponta utilizada era de silício, da marca Nanosensors (PPP-NCHR). O sólido analisado foi suspenso em água, e uma gota da suspensão resultante foi depositada em uma folha de mica recém clivada. A suspensão depositada sobre a folha de mica foi evaporada naturalmente, protegida por uma placa de Petri.

A Figura B1 ilustra a topografia do fotocatalisador TiO_2 (também nomeado TiO_2 -15 na Seção 4.2). Esta análise gera micrografias com informação sobre profundidade. Na região analisada, observou-se uma altura máxima de 13,78 nm (regiões mais claras), sendo que a maior parte das partículas é de formato oval. Por meio de software do próprio aparelho, a Figura B1 foi analisada e 35 partículas foram detectadas por contraste na imagem. Parâmetros como diâmetro máximo, raio médio, altura e volume foram calculados, resultando nos dados apresentados na Tabela B1 e esquematizados em gráficos de distribuição de frequência na Figura B2.



Figura B1 – Imagem topográfica do fotocatalisador TiO_2 obtida por meio de Microscopia de Força Atômica.

	Diâmetro máximo (nm)	Raio médio (nm)	Altura (nm)	Volume (nm ³)
Máximo	69,0	26,0	13,3	15941
Mínimo	10,0	3,0	1,7	49
Média	38,4	14,7	6,7	4466
Desvio-Padrão	16,0	6,3	3,6	4586

Tabela B1 – Valores máximos, mínimos e médios de parâmetros relativos ao tamanho das partículas

de TiO₂, calculados por meio de Microscopia de Força Atômica.



Figura B2 – Gráficos das distribuições de frequências para os parâmetros: diâmetro máximo, raio médio, altura e volume das partículas de TiO₂ analisadas por meio de Microscopia de Força Atômica.

Como desejado, as partículas de TiO₂ são de escala nanométrica, mas de formato ovalado. Com isso, foram estimados os raios médios e os diâmetros máximos de cada partícula. Na amostra de 35 partículas analisadas, os valores médios foram de 14,7 e 38,4 nm, respectivamente. O maior valor de diâmetro máximo (69,0 nm) é coerente com as análises de MEV, que indicaram aglomerados da
ordem de 100 nm. Estes valores se distribuem de valor pouco uniforme ao redor das médias, especialmente as alturas e os volumes. Quanto a este último parâmetro, um terço das partículas apresentou volume inferior a 1500 nm³, e cerca de 60% das partículas apresentou volumes menores ou próximos ao valor médio de 4466 nm³. Isto é coerente com a rápida nucleação promovida pela etapa em reator de micro-ondas, que restringe o crescimento das nanopartículas. Menores volumes são associados a maiores áreas superficiais específicas, característica que beneficiaria a fotocatálise.

B.2. – Microscopia Eletrônica de Varredura dos fotocatalisadores N-TiO₂, S-TiO₂, N,Nb45-TiO₂ e S,Nb45-TiO₂



Figura B3 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de TiO₂ modificados com (A) ureia (N-TiO₂) ou (B) tioureia (S-TiO₂). (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar). Ampliação: 100.000 vezes.



Figura B4 – Microscopias eletrônicas de varredura de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 45% mol de Nb, modificados com (A) ureia (N,Nb45-TiO₂) ou (B) tioureia (S,Nb45-TiO₂). (Imagens obtidas no microscópio Philips XL30 FEG, do LCE/DEMa/UFSCar). Ampliação: 100.000 vezes.

B.3. – Gráficos das microanálises elementares realizadas por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)



Figura B5 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador TiO₂.



Figura B6 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de TiO_2 modificado com ureia (N- TiO_2).



Figura B7 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de TiO_2 modificado com tioureia (S- TiO_2).



Figura B8 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂).



Figura B9 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb, modificado com ureia (N,Nb15-TiO₂)



Figura B10 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 15% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb15-TiO₂)



Figura B11 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 30% mol de Nb (Nb30-TiO₂).



Figura B12 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 30% mol de Nb, modificado com ureia (N,Nb30-TiO₂).



Figura B13 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 30% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb30-TiO₂).



Figura B14 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 45% mol de Nb (Nb45-TiO₂).



Figura B15 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 45% mol de Nb, modificado com ureia (N,Nb45-TiO₂).



Figura B16 – Gráfico do número de contagens em função da energia (espectro de EDS), referente à microanálise elementar do fotocatalisador de Nb-TiO₂ contendo 45% mol de Nb, modificado com tioureia (S,Nb45-TiO₂).

APÊNDICE C – Seção de espectros de FT-IV e absorção de luz UV-Visível



Figura C1 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 30% mol Nb e modificados com ureia ou tioureia (N,Nb30-TiO₂, vermelho, e S,Nb30-TiO₂, azul; respectivamente), em comparação com o fotocatalisador Nb30-TiO₂, preto.



Figura C2 – Espectros de infravermelho de fotocatalisadores de Nb-TiO₂ contendo 45% mol Nb e modificados com ureia ou tioureia (N,Nb45-TiO₂, vermelho, e S,Nb45-TiO₂, azul; respectivamente), em comparação com o fotocatalisador Nb45-TiO₂, preto.



Figura C3 – Determinação da energia de *band-gap* (E_{gap} , eV) dos fotocatalisadores de TiO₂ e Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de Nb (NbX-TiO₂, nos quais X = 15, 30, 45 e 70% mol Nb) por meio da extrapolação da região linear da curva de absorção para onde o material começa a absorver luz, considerando-se as as intersecções do eixo x nos pontos onde o eixo y é 0 (E_1) e 1 (E_2).



Figura C4 – Determinação da energia de *band-gap* (E_{gap} , eV) dos fotocatalisadores de N-TiO₂ e N,Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de Nb (N,NbX-TiO₂, nos quais X = 15, 30, 45 e 70% mol Nb) por meio da extrapolação da região linear da curva de absorção para onde o material começa a absorver luz, considerando-se as intersecções do eixo x nos pontos onde o eixo y é 0 (E_1) e 1 (E_2).



Figura C5 – Determinação da energia de *band-gap* (E_{gap} , eV) dos fotocatalisadores de S-TiO₂ e S,Nb-TiO₂ com variáveis concentrações de Nb (S,NbX-TiO₂, nos quais X = 15, 30, 45 e 70% mol Nb) por meio da extrapolação da região linear da curva de absorção para onde o material começa a absorver luz, considerando-se as intersecções do eixo x nos pontos onde o eixo y é 0 (E₁) e 1 (E₂).



Figura C6 - Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em fotodegradações empregando 100 mg L⁻¹ fotocatalisadores: TiO₂ com 15% mol de Nb (Nb15-TiO₂); TiO₂ com 30% mol de Nb, e modificado com ureia (N,Nb30-TiO₂) ou tioureia (S,Nb30-TiO₂) em suspensões aquosas, em pH 3,0. Concentração de RO107: 25 mg L⁻¹. Em cada gráfico, as curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, a absorbância do corante no início e no final do ciclo de fotodegradação.



Figura C7 - Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em sucessivos ciclos de fotodegradação empregando suspensão aquosa do fotocatalisador Nb15-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0). Concentração inicial de RO107 em cada ciclo: 25 mg L⁻¹. Em cada gráfico, as curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, a absorbância do corante no início e no final do ciclo de fotodegradação.



Figura C8 - Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em sucessivos ciclos de fotodegradação empregando suspensão aquosa do fotocatalisador S,Nb15-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0). Concentração inicial de RO107 em cada ciclo: 25 mg L⁻¹. Em cada gráfico, as curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, a absorbância do corante no início e no final do ciclo de fotodegradação.



Figura C9 - Variação dos espectros de absorção de radiação UV-Visível do corante RO107 em função do tempo de irradiação, em sucessivos ciclos de fotodegradação empregando suspensão aquosa do fotocatalisador S,Nb30-TiO₂ (100 mg L⁻¹, pH 3,0). Concentração inicial de RO107 em cada ciclo: 25 mg L⁻¹. Em cada gráfico, as curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, a absorbância do corante no início e no final do ciclo de fotodegradação.