

## NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS COM NITROGÊNIO: COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES FOTOCATALÍTICAS DE MATERIAIS OBTIDOS ATRAVÉS DE DIFERENTES TÉCNICAS

**Celso Camilo Moro**

Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

**Marla Azário Lansarin e Mônica Bagnara\***

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, R. Eng. Luis Englert, s/n, 90040-040 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 12/12/11; aceito em 10/4/12; publicado na web em 26/6/12

NITROGEN-DOPED TiO<sub>2</sub> NANOTUBES: COMPARISON OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF MATERIALS OBTAINED USING DIFFERENT TECHNIQUES. TiO<sub>2</sub> nanotubes were synthesized by hydrothermal method and doped with three nitrogen compounds to enhance photocatalytic activity under visible light. Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and specific surface area and pore volume determined by BET and BJH methods, respectively. Photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of rhodamine B under visible and UV radiations. Results showed doped-nanotubes were more efficient under visible light. The best photocatalytic activity was for sample NTT-7-600/NH<sub>3</sub><sup>1</sup>, being 30% higher than the non-doped sample.

Keywords: titania nanotubos; nitrogen-doped; photocatalysis.

### INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea destaca-se entre os processos oxidativos avançados não apenas pela diversidade de aplicações, como também pela variedade de fotocatalisadores que estão sendo estudados.<sup>1</sup> O principal semiconductor utilizado neste processo é o TiO<sub>2</sub>, óxido que é encontrado em três fases cristalinas: anatase (tetragonal, I4/amd), rutilo (tetragonal, P42/mnm) e broquito (ortorrômbica, Pcab), sendo que apenas a anatase tem atividade fotocatalítica. Cada uma dessas fases apresenta diferentes valores de energia de *band gap* e atividade química. Anatase e broquito são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente, e irreversivelmente, para rutilo (fase estável) numa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C.<sup>2</sup>

Para ser usado como fotocatalisador, o TiO<sub>2</sub> deve ter uma área específica suficientemente alta para interagir com as moléculas reagentes e poros de tamanho adequado para permitir a difusão das mesmas. Os nanotubos de titanatos (NTT) apresentam elevada área superficial específica e ação fotocatalítica, combinadas com as propriedades de titanatos em camadas, como capacidade de trocar íons.<sup>3</sup> Além disso, os NTT são mais fáceis de recuperar da solução, podendo ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos sem sofrer reduções significativas na sua capacidade de fotodegradação.<sup>4,5</sup> Há registro de NTT que mantiveram 90% de sua atividade fotocatalítica após 10 ciclos de reação, o que nem sempre é possível quando se utiliza seu precursor TiO<sub>2</sub>.<sup>6</sup>

O aspecto negativo dos NTT é sua elevada energia de *band gap*, entre 3,3 e 3,87 eV, o que restringe seu uso como fotocatalisadores. O espectro de absorção dos NTT pode ser modificado, entre outras técnicas, através da dopagem. O estudo de técnicas que possibilitem a redução desta energia já vem da década de 70, onde pesquisadores introduziram elementos heterovalentes, principalmente metais de transição, na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>, obtendo assim um estado eletrônico intermediário, que possibilita a absorção de comprimentos de onda na região do visível.<sup>7-10</sup>

O estreitamento de *band gap* pode ser alcançado utilizando-se espécies metálicas e não metálicas. De acordo com Lin *et al.*,<sup>11</sup> o melhor mecanismo para diminuição de E<sub>g</sub> é a dopagem com espécies não metálicas, tais como C, N e S, mas há autores que trabalham com a codopagem de espécies metálicas e não metálicas, como Pt/N e Gd/N.<sup>12,13</sup>

A dopagem com nitrogênio pode ser feita através de implante de íons,<sup>14</sup> tratamento térmico dos NTT em um fluxo de amônia,<sup>15-17</sup> imersão em NH<sub>4</sub>OH,<sup>18</sup> NH<sub>4</sub>Cl,<sup>19</sup> tiourea<sup>20</sup> e ureia<sup>21</sup> entre outras técnicas. A Tabela 1 apresenta os principais métodos de dopagem encontrados na literatura.

**Tabela 1.** Principais técnicas de dopagem de nanotubos encontradas na literatura

Fonte de N	Método	Ref.
Íons N	NTT bombardeados com íons de N e calcinados em anatase	8
NH <sub>3</sub>	NTT tratados em um fluxo de NH <sub>3</sub> numa faixa de temperatura de 400-700 °C por 4 h	11
NH <sub>4</sub> OH	NTT imersos em uma solução concentrada de NH <sub>4</sub> OH por 30 min	12
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	NTT e tiourea adicionados a uma solução de etanol e calcinados a 350 °C por 2 h. (C, N e S codopados)	14
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	Hidróxido de titânio "molhado" misturado com ureia e etanol, mantido no escuro por um dia	15
C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	NTT dispersos em uma solução de C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> por 24 h e calcinados por 1 h	16
NH <sub>4</sub> Cl	NTT dispersos em etanol e NH <sub>4</sub> Cl 20 wt% (1:1). Microondas a 450 W, 130 °C por 2 h	17

Embora a literatura que trata da dopagem de nanotubos de titanatos com N seja extensa, um número reduzido de trabalhos associa a técnica de obtenção à atividade fotocatalítica do material sintetizado sob radiação visível.<sup>13,19,20,22</sup> Mesmo quando disponível,

\*e-mail: monica@enq.ufrgs.br

como os autores medem a atividade fotocatalítica de diferentes maneiras, esta informação não permite uma associação inequívoca entre método de síntese e atividade fotocatalítica do material obtido. É de fundamental importância identificar a técnica que permite sintetizar o NTT mais ativo sob radiação visível, quando o objetivo é desenvolver um fotocatalisador para ser usado em um reator que atue sob radiação solar.

No presente trabalho foram sintetizados nanotubos de TiO<sub>2</sub>, que foram dopados com nitrogênio usando-se hidróxido de amônio, ureia e tioureia em diferentes concentrações. A atividade fotocatalítica dos materiais obtidos foi medida em condições-padrão, empregando-se o corante rodamina B (RB) como molécula teste. Esta molécula foi escolhida devido à experiência prévia do grupo de pesquisa com este material.<sup>23</sup> Foram estudadas a estrutura cristalina e a morfologia dos NTT obtidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

O material empregado como fonte de TiO<sub>2</sub> foi o P25 Degussa, que consiste em 30% de rutilo e 70% de anatase. Foram também usados hidróxido de sódio, etanol (ambos da marca Vetec), os dopantes ureia e tioureia (Merck), além de hidróxido de amônio (Synth) e do corante rodamina B (Próton Química). Todos os reagentes eram de grau analítico.

### Preparação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>

O método utilizado para síntese dos nanotubos foi similar ao descrito por Kasuga *et al.*<sup>24</sup> Neste procedimento, 80 g de NaOH foram dissolvidos em 200 mL de água destilada e deionizada. Em seguida, 6 g de TiO<sub>2</sub> foram adicionados à solução, a qual permaneceu sob agitação por 1 h a 50 °C. Após, a suspensão foi mantida em um banho ultrassônico por 30 min e, na sequência, distribuída igualmente em 6 autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno. As autoclaves foram levadas a uma estufa por 72 h a 140 °C. O material resultante foi transferido para um béquer e lavado sucessivas vezes com água destilada e HNO<sub>3</sub> 0,3 mol L<sup>-1</sup> até alcançar o pH desejado (foram estudados valores de pH 7 e 4) sendo, após, secado em estufa a 80 °C por 15 h.

### Dopagem

Três compostos nitrogenados foram utilizados como dopantes: ureia, tioureia e hidróxido de amônio.

O procedimento para dopagem com ureia é similar ao descrito por Xiao e Ouyang.<sup>20</sup> Consiste na preparação de uma solução alcoólica de ureia, onde os NTT são mantidos em agitação no escuro por 24 h e, em seguida, em repouso por 96 h, tempo este necessário para a incorporação dos átomos de nitrogênio na estrutura do catalisador. Após este período, as amostras foram transferidas para uma estufa por aproximadamente 15 h e posteriormente calcinadas a 600 °C. Três razões molares (Ti:ureia) foram estudadas: (1:18), (1:10) e (1:5). Os catalisadores obtidos foram denominados NTT-x-y/Dopante, onde x é o pH da solução de lavagem e y é a temperatura de calcinação. Assim, resultaram desta etapa as amostras NTT-7-600/Ureia<sup>I</sup>, NTT-4-600/Ureia<sup>II</sup> e NTT-4-600/Ureia<sup>III</sup>, respectivamente.

Para dopagem com tioureia foi usado procedimento similar ao relatado por Dong *et al.*<sup>21</sup> De maneira análoga ao já descrito, consistiu na imersão dos nanotubos em uma solução alcoólica de tioureia, seguida de evaporação e calcinação. Três razões molares (Ti:tioureia)

foram estudadas: (1:10), (1:8) e (1:5). As amostras obtidas nesta etapa foram denominadas NTT-4-600/Tioureia<sup>I</sup>, NTT-4-500/Tioureia<sup>II</sup> e NTT-4-600/Tioureia<sup>III</sup>, respectivamente.

Para dopagem com hidróxido de amônio, foi adotada uma metodologia similar à proposta por Huang *et al.*<sup>12</sup> Duas amostras de NTT, uma com pH 7 e outra com pH 4, foram imersas em uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,3 mol L<sup>-1</sup> por 24 h, filtradas e lavadas. Em seguida, foram adicionadas à solução de NH<sub>4</sub>OH 0,05 mol L<sup>-1</sup>, mantidas sob agitação por 24 h e em repouso por 96 h. A razão molar de Ti:NH<sub>3</sub> é de 6,2:1. Outra amostra de pH 4 foi adicionada diretamente à solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, mantida sob agitação por 24 h e em repouso por 96 h. A razão molar de Ti:NH<sub>3</sub> foi de 1,8:1. As amostras foram então secadas e calcinadas. Os materiais obtidos nesta etapa são denominados NTT-7-600/NH<sub>3</sub><sup>I</sup>, NTT-4-500/NH<sub>3</sub><sup>II</sup> e NTT-4-600/NH<sub>3</sub><sup>III</sup>, respectivamente. Para comparação, P25 foi adicionado a uma solução de NH<sub>4</sub>OH 0,05 mol L<sup>-1</sup>, mantido sob agitação por 24 h e em repouso por 96 h, em seguida secado e calcinado, obtendo-se a amostra P25/NH<sub>3</sub>-500.

### Caracterização dos catalisadores

A estrutura cristalina dos catalisadores foi analisada através de difração de raios X (difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação Cu<sub>Kα</sub>). As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 10° a 70°, com uma tensão de aceleração e corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente.

A área superficial específica, o diâmetro e volume de poros foram determinados através da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, num equipamento TriStar® II 3020 da Micrometrics®. A área específica foi calculada pelo método BET e os valores de diâmetro e volume de poros foram estimados pelo método BJH.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos foi obtida num equipamento JEOL JEM 1200 EX II, empregando-se aumento de 400 k. A amostra do pó foi dispersa em água e álcool usando um banho de ultrassom e depositada num *grid* de carbono-cobre.

A energia de *band gap* foi determinada através do método de Kubelka-Munk, utilizando-se dados de espectroscopia de refletância difusa, medidas em um espectrofotômetro UV-Visível Varian Cary 100, com um acessório para medidas de refletância difusa.

### Avaliação da atividade fotocatalítica

O aparato experimental utilizado pode ser visualizado na Figura 1S, material suplementar. Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator de vidro borossilicato de 50 mL imerso em banho termostático (T = 40 °C). A fonte de radiação visível foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, colocada na parte superior do reator e associada a um filtro de policarbonato, com o intuito de barrar comprimentos de onda inferiores a 385 nm. Para radiação ultravioleta foi utilizada uma lâmpada similar, porém com o bulbo modificado para permitir a emissão de raios UV.

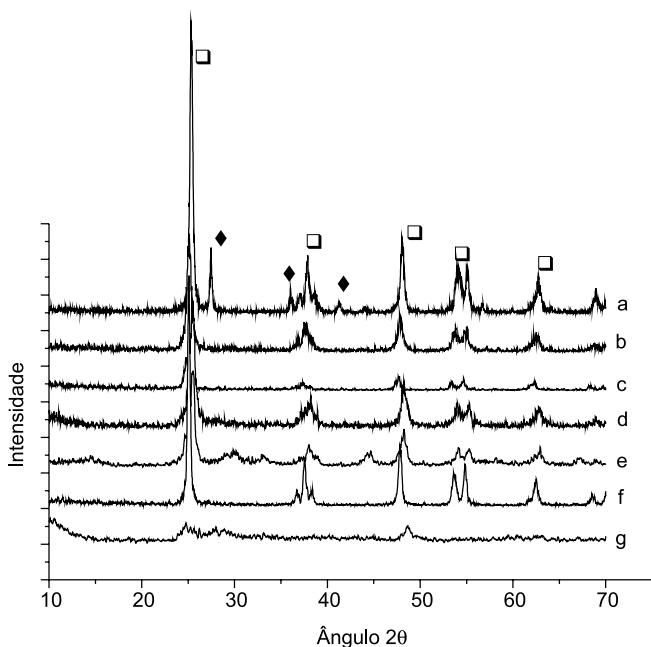
O catalisador (0,7 g L<sup>-1</sup>) foi adicionado a 25 mL de rodamina B 20 mg L<sup>-1</sup> (em seu pH natural, aproximadamente 4,1) e a suspensão foi, inicialmente, mantida no escuro por 1 h, sob agitação magnética e aeração, para se atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a suspensão foi exposta à radiação por 1 h.

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa, centrifugadas por 20 min a 5000 rpm e armazenadas em frascos eppendorfs protegidos da luz. Para determinação da concentração de rodamina B foi realizada leitura em espectrofotômetro Varian Cary 100 a 553 nm, sendo que as amostras foram diluídas numa razão 1:10. Os ensaios foram realizados em duplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação da estrutura cristalina

De maneira geral, os resultados de DRX, Figura 1, apresentam os picos característicos em um ângulo  $2\theta$  de 25, 38, 48, 54, 55 e 63°, correspondentes à fase anatase. Nas temperaturas estudadas não foi observada a formação de rutilo.



**Figura 1.** Difrração de raios X dos catalisadores estudados. a) P25 Degussa; b) NTT-4-500; c) NTT-4-500/Tioureia<sup>II</sup>; d) NTT-4-500/NH<sub>3</sub><sup>II</sup>; e) NTT-7-600; f) NTT-7-600/Ureia<sup>I</sup>; g) NTT-4 (□ = anatase; ◆ = rutilo)

Adicionalmente, no difratograma do P25 verifica-se a presença de anatase e rutilo, sendo que anatase é a fase encontrada em maior quantidade. No difratograma da amostra não calcinada (NTT-4) observa-se uma estrutura amorfa, o que destaca a necessidade da calcinação para ordenar os átomos do sólido em uma estrutura cristalina.

Durante o tratamento hidrotérmico para obtenção dos nanotubos, ambas as fases do P25 são convertidas em titanatos com uma estrutura amorfa, sendo que a fase anatase volta a aparecer após calcinação das amostras.

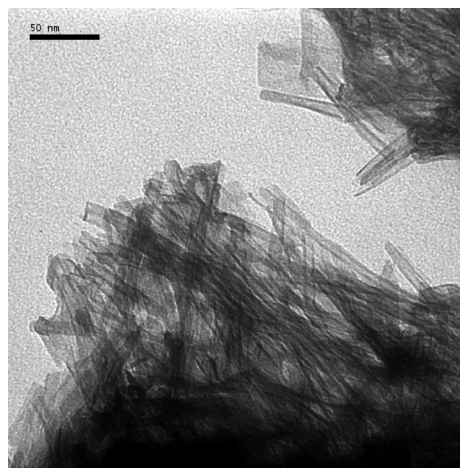
### Morfologia

A Figura 2 apresenta uma imagem de MET, onde é possível constatar uma estrutura cilíndrica. Os NTT são formados pelo enrolamento de camadas de titanatos, obtendo-se assim um número diferente de camadas nas paredes. Bavikin *et al.*<sup>3</sup> ressaltaram que o número de camadas pode variar de duas a dez. Quando calcinados, parte da morfologia dos NTT é alterada.

### Área superficial específica, diâmetro e volume de poros

Os resultados da determinação da estrutura de poros dos nanotubos estão listados na Tabela 2. A partir do valor do diâmetro dos poros conclui-se que os nanotubos apresentam mesoporos.

É evidente o acréscimo no valor da área específica e no volume dos poros dos nanotubos em relação ao seu precursor P25. Além disso, observa-se que a amostra não calcinada, NTT-4, apresenta uma área quase três vezes maior que a amostra calcinada, NTT-4-600. Logo,



**Figura 2.** Imagem de MET de NTT-7 com aumento de 400 k

**Tabela 2.** Dados estruturais dos fotocatalisadores

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (nm)
P25 Degussa	56	0,07	4,85
NTT-4	280	0,46	5,35
NTT-4-600	101	0,18	6,25
NTT-7-600	68	0,10	5,50
NTT-4-600/Ureia <sup>II</sup>	58	0,07	4,6
NTT-4-600/Tioureia <sup>I</sup>	65	0,11	6,0
NTT-4-600/NH <sub>3</sub> <sup>III</sup>	131	0,18	5,2

pode-se associar a diminuição do valor da área específica e do volume dos poros ao tratamento térmico empregado após a síntese. A calcinação, ao mesmo tempo em que favorece a atividade fotocatalítica, aumentando a concentração da fase cristalina anatase, é prejudicial a algumas características físicas, como área superficial específica e volume de poros, pois leva ao colapso da estrutura tubular.<sup>25</sup>

Segundo Lee *et al.*<sup>26</sup> a remoção do íon sódio na etapa de lavagem proporciona o aumento da área específica. Isto pode ser observado neste trabalho, quando se comparam as amostras NTT-4 e NTT-7, ambas calcinadas a 600 °C, pois um menor valor de pH da solução de lavagem leva a uma menor quantidade de sódio na estrutura do NTT.

Quando se comparam as amostras dopadas NTT-4-600/Ureia<sup>II</sup> e NTT-4-600/Tioureia<sup>I</sup> com a não dopada (NTT-4-600), observa-se que ureia e tioureia provocam uma redução na área específica, diferente do que acontece com a amostra dopada com amônia.

### Determinação da energia de *band gap*

A Figura 3 mostra o espectro de absorção no UV-Vis de algumas das amostras dopadas e do precursor P25. Observa-se que a calcinação favorece o deslocamento da zona de máxima inclinação da curva de absorção para comprimentos de onda maiores. Ou seja, a amostra não calcinada, NTT-4, apresenta o menor comprimento de onda característico.

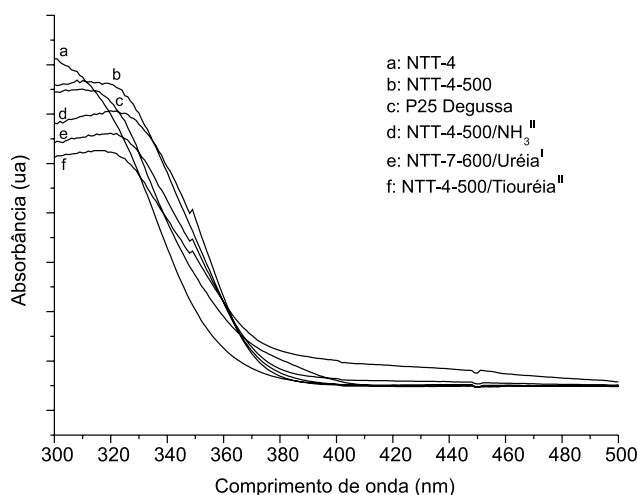
Para determinação de E<sub>g</sub>, traça-se uma reta tangente à região de máxima inclinação da curva de absorção obtendo-se, assim, o comprimento de onda característico do catalisador (λ<sub>g</sub>). Substituindo esse valor na Equação 1, determina-se o valor da energia de *band gap*. Nesta equação, *h* é a constante de Planck, *c* é a velocidade da luz, e os valores calculados para a E<sub>g</sub> das amostras dopadas são apresentados na Tabela 3.

$$E_g = hc\lambda_g^{-1} \quad (1)$$

**Tabela 3.** Valores de E<sub>g</sub> (eV) para NTT dopados

Ureia			Tioureia			Hid. amônio		
Amostra	Ti:Ureia	E <sub>g</sub>	Amostra	Ti:Tioureia	E <sub>g</sub>	Amostra	Ti:NH <sub>3</sub>	E <sub>g</sub>
I	1:18	3,24	I	1:10	2,92	I	6,2:1	2,98
II	1:10	3,04	II	1:8	3,21	II	6,2:1	3,27
III	1:5	nd	III	1:5	nd	III	1,8:1	3,11

nd = não determinada

**Figura 3.** Espectro de absorção UV/Visível para os catalisadores preparados

Comparando-se, nesta Tabela, os valores das amostras NTT-7-600/Tioureia<sup>I</sup> e NTT-4-500/Tioureia<sup>II</sup>, conclui-se que a diminuição de E<sub>g</sub> acompanha o aumento da razão molar de tioureia. A diminuição de E<sub>g</sub> com o aumento da concentração de tioureia também foi verificada no trabalho de Xiao e Ouyang,<sup>20</sup> que avaliaram razões molares tioureia:Ti de 0 a 7 nas amostras de NTT. No que se refere à dopagem realizada com ureia, observou-se que o aumento na concentração de dopante ocasiona o aumento no valor de E<sub>g</sub>. Não foi possível estabelecer uma relação clara entre concentração de dopante e energia de *band gap* para as amostras dopadas com amônia. O que se observou é que a amostra de pH 7, tratada em meio ácido e depois dopada com NH<sub>4</sub>OH, apresentou um valor menor de E<sub>g</sub> que as demais amostras dopadas com NH<sub>4</sub>OH.

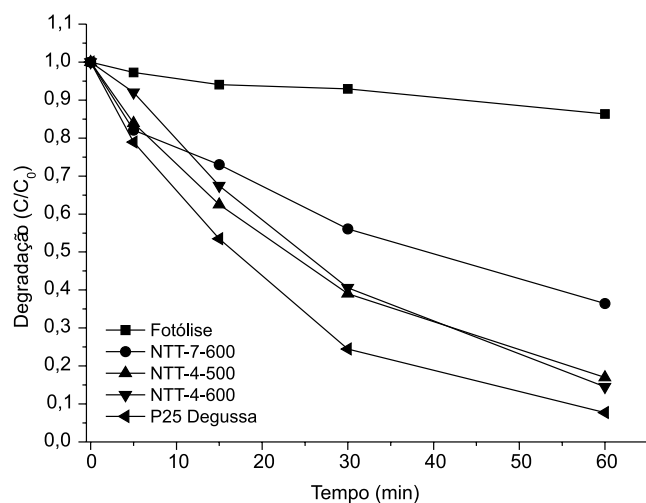
Muitos autores citam o surgimento de um tom amarelado nas amostras dopadas, o que também foi constatado neste trabalho, indicando que o material está absorvendo comprimentos de onda na região do visível.<sup>12,19,22</sup> Deve-se salientar, entretanto, que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica. Este fato pode estar relacionado à taxa de recombinação do par elétron-lacuna, que não permite que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas.<sup>27</sup>

### Atividade fotocatalítica

#### Atividade fotocatalítica sob radiação UV

A Figura 4 apresenta os resultados da degradação fotocatalítica da RB com os catalisadores não dopados e o catalisador comercial, P25, sob radiação UV. Observa-se que o P25 é capaz de degradar 92% de RB em 1 h de reação e que a fotólise é responsável por 14% de degradação.

Além disso, as amostras sintetizadas e tratadas até pH 4 foram as que apresentaram melhor desempenho sob radiação ultravioleta. A etapa de lavagem é necessária para remover o excesso de sódio através

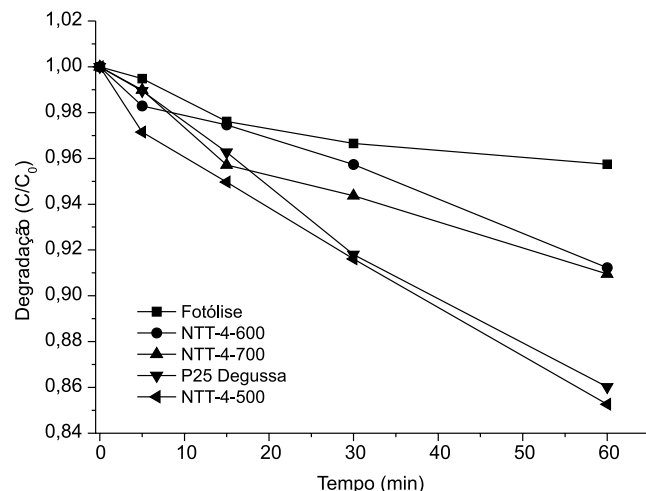
**Figura 4.** Degradação fotocatalítica de rodamina B com catalisadores não dopados sob radiação ultravioleta ( $C_{cat} = 0,7 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{RB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )

de uma troca iônica, pois este é prejudicial à atividade fotocatalítica. Porém, a remoção deste íon aumenta a área superficial específica e diminui a estabilidade térmica.<sup>25,26</sup> Deste modo, deve ser estabelecida uma relação adequada entre o pH da solução de lavagem e a temperatura de calcinação, a fim de se obter um material com características favoráveis para ser aplicado como fotocatalisador.

#### Atividade fotocatalítica sob radiação visível

A Figura 5 apresenta as curvas de degradação com radiação visível para os materiais não dopados. A fotólise para a degradação no visível é da ordem de 4%.

Observa-se na Figura 5, que o catalisador mais ativo sob radiação visível, entre os não dopados, é o NTT-4-500, com uma degradação de

**Figura 5.** Degradação fotocatalítica de rodamina B com catalisadores não dopados sob radiação visível ( $C_{cat} = 0,7 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{RB} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )



15%, muito próxima da obtida com o precursor P25 (14%). Quando dopados, Figura 6, os melhores resultados obtidos foram para as amostras NTT-7-600/ $\text{NH}_3^{\text{I}}$  (40%) e NTT-4-500/Tioureia<sup>II</sup> (30%), o que representa um aumento na degradação fotocatalítica de 30 e 16% em relação ao NTT-7-600 e NTT-4-500 não dopados, respectivamente.

De acordo com Geng *et al.*,<sup>22</sup> a dopagem com nitrogênio pode introduzir, além de uma banda isolada acima do limite da banda de valência do  $\text{TiO}_2$ , um novo conjunto de estados abaixo do limite da

banda de condução. Este último atua como um centro de recombinação elétron-lacuna. Quando a concentração de dopante aumenta, há um aumento no número de átomos de nitrogênio na rede de  $\text{TiO}_2$ , provocando um aumento das vacâncias de oxigênio e  $\text{Ti}^{3+}$ , ocasionando um aumento na atividade fotocatalítica. Entretanto, o aumento contínuo da concentração de dopante faz com que essas vacâncias atuem como centros recombinantes, diminuindo a atividade fotocatalítica. É importante lembrar que o oxigênio dissolvido, proveniente da aeração, atua como receptor de elétrons e também evita a recombinação das espécies fotogeradas.

A degradação fotocatalítica da RB segue uma cinética de pseudoprimera ordem e os valores da constante cinética aparente ( $k_{\text{ap}}$ ), para radiações UV e visível, são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de velocidade específica sob radiações UV e visível

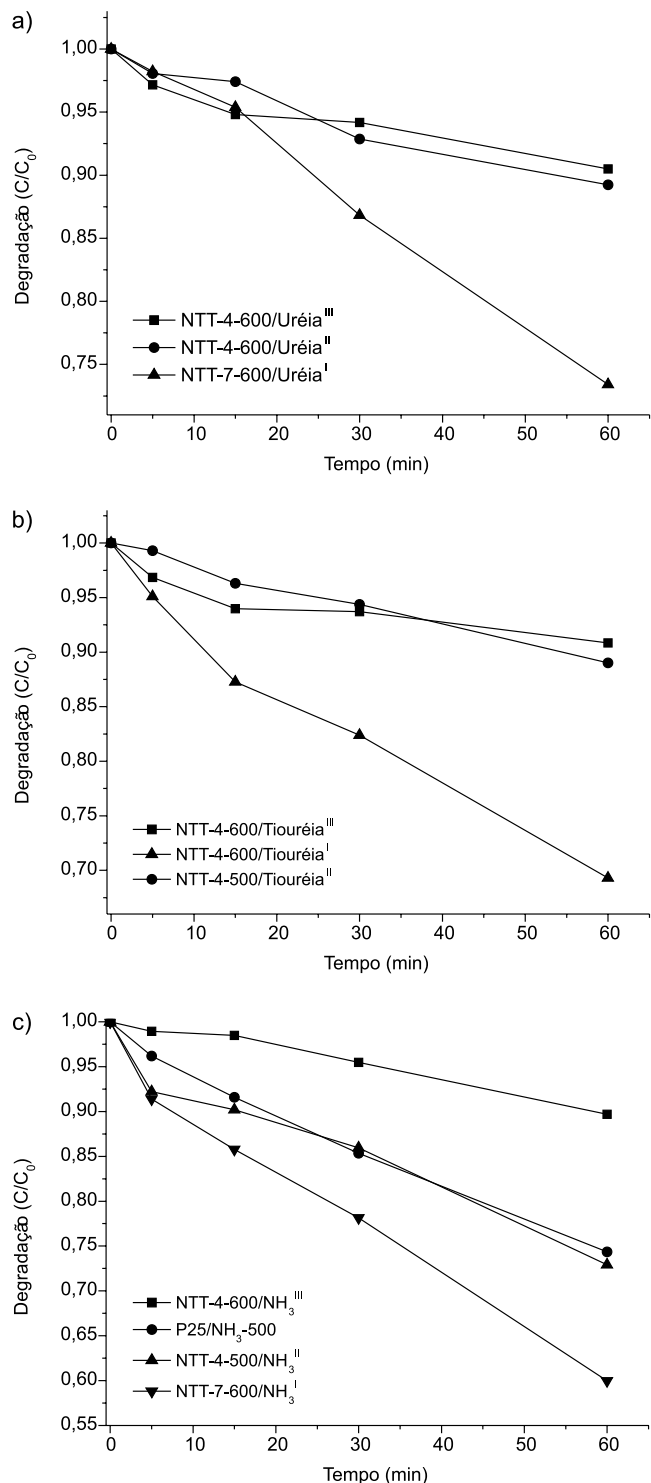
Catalisador	$k_{\text{ap}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) UV	$k_{\text{ap}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) vis	$k_{\text{ap UV}}/k_{\text{ap VIS}}$
P25	0,0434	0,0026	16,7
P25/ $\text{NH}_3$ -500	0,0363	0,0051	7,1
NTT-5-400	0,0300	0,0028	10,7
NTT-4-500/Tioureia <sup>II</sup>	0,0238	0,0063	3,8
NTT-4-500/ $\text{NH}_3^{\text{II}}$	0,0257	0,0054	4,8
NTT-4-600	0,0314	0,0015	20,9
NTT-4-600/Ureia <sup>II</sup>	0,0116	0,0020	5,8
NTT-4-600/Ureia <sup>III</sup>	0,0163	0,0018	9,0
NTT-4-600/Tioureia <sup>I</sup>	0,0179	0,0019	9,4
NTT-4-600/Tioureia <sup>II</sup>	0,0205	0,0020	10,2
NTT-4-600/ $\text{NH}_3^{\text{III}}$	0,0428	0,0017	25,2
NTT-7-600	0,0176	0,0017	10,4
NTT-7-600/Ureia <sup>I</sup>	0,0269	0,0050	5,4
NTT-7-600/ $\text{NH}_3^{\text{I}}$	0,0256	0,0086	3,0

Esta Tabela mostra que, sob radiação UV, o catalisador comercial é o mais efetivo e que a simples obtenção de nanotubos a partir do catalisador comercial não produz materiais mais ativos. Sob radiação visível, na série NTT-4-500, os catalisadores dopados levaram a um  $k_{\text{ap}}$  equivalente ao dobro daquele obtido com os não dopados e com o catalisador comercial.

Os melhores resultados sob radiação visível, no entanto, foram obtidos com os catalisadores da série NTT-7-600, na qual a amostra NTT-7-600/Ureia<sup>I</sup> triplicou a constante cinética aparente da não dopada e a amostra NTT-7-600/ $\text{NH}_3^{\text{I}}$  proporcionou um  $k_{\text{ap}}$  cinco vezes maior que aquele obtido com a amostra não dopada. Além disso, estes catalisadores duplicaram e triplicaram, respectivamente, a  $k_{\text{ap}}$  obtida com o catalisador comercial nas mesmas condições. Salienta-se que o catalisador NTT-7-600/ $\text{NH}_3^{\text{I}}$ , quando usado por 1 h a 40 °C sob radiação visível, reduz em 40% a quantidade inicial de contaminante presente na solução.

Como mostra a Tabela 2, a dopagem com amônia é a que provoca a menor redução na área específica do catalisador, fator determinante para a atividade fotocatalítica do material, juntamente com a fase cristalina e a quantidade de nitrogênio dopada.<sup>22</sup>

De maneira geral, os catalisadores são mais ativos sob radiação UV do que sob radiação visível; para o P25, por exemplo, a relação  $k_{\text{ap UV}}/k_{\text{ap VIS}}$  é 16,7. A sua dopagem com amônia praticamente não altera a  $k_{\text{ap UV}}$ , mas aumenta a  $k_{\text{ap VIS}}$ , de tal maneira que a relação  $k_{\text{ap UV}}/k_{\text{ap VIS}}$  passa a ser 7,1. O catalisador NTT-7-600/ $\text{NH}_3^{\text{I}}$ , através da elevação do  $k_{\text{ap VIS}}$  deixou a relação  $k_{\text{ap UV}}/k_{\text{ap VIS}}$  em apenas 3,0.



**Figura 6.** Degradação da rodamina B sob irradiação de luz visível. a) NTT dopados com ureia. b) NTT dopados com tioureia. c) NTT dopados com hidróxido de amônio ( $C_{\text{cat}} = 0,7 \text{ g L}^{-1}$  e  $C_{\text{RB}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )

Embora tenha sido citada a possibilidade de reutilização dos nanotubos, a vida útil dos mesmos não foi estudada.<sup>4,6</sup>

## CONCLUSÕES

A dopagem de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com compostos nitrogenados levou a um deslocamento no espectro de absorção para a região do visível, com consequente crescimento da atividade fotocatalítica. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras dopadas com tioureia (NTT-4-500/Tioureia<sup>II</sup>) e amônia (NTT-7-600/NH<sub>3</sub><sup>I</sup>), que levaram a um aumento na fotodegradação, sob radiação visível, de 16 e 30%, em relação às amostras de nanotubos não dopadas. Dentre as metodologias adotadas, foi possível constatar que o tratamento ácido seguido da dopagem dos NTT com hidróxido de amônio é a melhor técnica para obter catalisadores com boa atividade fotocatalítica sob radiação visível. A determinação da área superficial específica indicou que a dopagem com hidróxido de amônio possibilita a manutenção de uma grande parte desta área, favorecendo adsorção das moléculas orgânicas na superfície do catalisador.

Em suma, a obtenção de nanotubos de titanatos e sua posterior dopagem com nitrogênio é uma técnica que pode permitir a aplicação destes materiais como fotocatalisadores para atuar sob radiação visível, pois os custos envolvidos poderiam ser reduzidos através do aproveitamento da energia solar. No entanto, ainda se faz necessária uma avaliação do tempo de vida útil destes catalisadores.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre. O aparato experimental, Figura 1S, é composto por uma caixa de madeira com o interior revestido de papel alumínio, ventiladores nas laterais, lâmpada e reator de vidro borossilicato de 50 mL, imerso em banho termostático (T = 40 °C), com aeração.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida para realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2181.
- Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F.; *Cerâmica* **2010**, *56*, 162.
- Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C.; *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.
- Li, H.; Duan, X.; Liu, G.; Li, L.; *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1971.
- Yanyuan, W.; Hanming, D.; *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 36.
- Costa, L. L.; Prado, A. G. S.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *201*, 45.
- Maruska, H. P.; Ghosh, A. K.; *Solar Energy Mater.* **1979**, *1*, 237.
- Claverie, J.; Verniolle, J.; Campet, G.; Dourmec, J. P.; Hagenmuller, P.; *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1019.
- Malati, M. A.; Wong, W. K.; *Surf. Technol.* **1984**, *22*, 305.
- Wong, W. K.; Malati, M. A.; *Solar Energy* **1986**, *36*, 163.
- Lin, D.; Guo-Xi, C.; Ying, M.; Xia-Lin, J.; Guo-Tian, Y.; Shao-Kang, G.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, *19*, 1583.
- Huang, L. H.; Sun, C.; Liu, Y. L.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7029.
- Liu, H.; Liu, G.; Xie, G.; Zhang, M.; Hou, Z.; He, Z.; *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 3728.
- Ghikov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P.; *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1080.
- Vitiello, R. P.; Macak, J. M.; Ghikov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 544.
- Feng, C.; Wang, Y.; Jin, Z.; Zhang, J.; Zhang, S.; Wu, Z.; Zhang, Z.; *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1038.
- Wang, Y.; Feng, C.; Zhang, M.; Yang, J.; Zhang, Z.; *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 84.
- Shokuhfar, T.; Gao, Q.; Ashtana, A.; Walzack, K.; Heiden, P.; Friedrich, C. S.; *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 1.
- Jiang, Z.; Yang, F.; Luo, N.; Chu, B. T. T.; Sun, D.; Shi, H.; Xiao, T.; Edwards, P. P.; *Chem. Commun.* **2008**, 6372.
- Xiao, Q.; Ouyang, L.; *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 39.
- Dong, F.; Zhao, W.; Wu, Z.; Guo, S.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 763.
- Geng, J.; Yang, D.; Zhu, J.; Chen, D.; Jiang, Z.; *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 146.
- Soares, E. T.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 29.
- Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
- Ou, H. H.; Lo, S. L.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58*, 179.
- Lee, C. K.; Wang, C. C.; Lyu, M. D.; Juang, L. C.; Liu, S. S.; Hung, S. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 562.
- In, S.; Orlov, A.; Garcia, F.; Tikhov, M.; Wright, D. S.; Lambert, R. M.; *Chem. Commun.* **2006**, 4236.