



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM CARBONO PELO MÉTODO SOL-GEL

Yasmin H. C. Feitosa¹; Yago K. de S. França²; Kauê S. Pereira³; Vitor B. Marques⁴; Leticia S. de O. Ferreira⁵; Danilo R. de Souza⁶

¹yasmin.f8247@ufob.edu.br; ²yago.franca@ufob.edu.br; ³kaue.p1257@ufob.edu.br; ⁴vitor.m0682@ufob.edu.br; ⁵leticia.ferreira@ufob.edu.br; ⁶danilo.souza@ufob.edu.br

Palavras-Chave: C-TiO₂, doping, fotocatalise.

Introdução

A expansão acelerada e muitas vezes descontrolada dos grandes centros urbanos tem levado a impactos ambientais cada vez mais alarmantes. Esses impactos são causados principalmente pelo descarte de substâncias prejudiciais através de vias aquáticas e terrestres. Entre essas substâncias, destacam-se os contaminantes emergentes (CE's), que representam riscos significativos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública, uma vez que podem causar alterações adversas nos ecossistemas e afetar negativamente a saúde humana. Os CE's incluem medicamentos, hormônios, cosméticos, pesticidas e detergentes, que contêm componentes liberados no meio ambiente principalmente por efluentes domésticos e industriais (Mehrdad et al., 2018). Estes componentes muitas vezes não são eficientemente tratados pelas estações de tratamento de água convencionais, representando um desafio para a sustentabilidade ambiental e a proteção da saúde humana (Ferreira; Daniel, 2004).

A eliminação de CE's em águas residuais pode ser efetivamente realizada através da aplicação de processos oxidativos avançados, em que se destaca a fotocatalise heterogênea (FH). Estes métodos envolvem o uso de um fotocatalisador, como o dióxido de titânio (TiO₂), que sob a influência da incidência de fótons em meio aquoso, contribui para a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO's), como os radicais hidroxila. Essas espécies, altamente reativas, interagem com os contaminantes presentes na água, promovendo a sua mineralização completa ou convertendo-as em substâncias menos nocivas (Montanheiro, 2022).

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material cerâmico semicondutor que possui três fases cristalinas distintas: brookita, anatase e rutilo. A fase brookita é metaestável e tende a se converter em outras fases mais estáveis, especialmente sob condições de aquecimento, e por isso, mais difícil de ser encontrada, motivo pelo qual as fases anatase e rutilo são as mais estudadas. A formação da anatase ocorre em temperatura de calcinação aproximadamente à 400 °C, e ao ser submetida a temperaturas mais elevadas, a anatase é convertida irreversivelmente em rutilo (Sansiviero; Faria, 2015). Para a obtenção de nanoestruturas de TiO₂, diversos métodos de síntese podem ser aplicados, com destaque para o método sol-gel. Este processo envolve a formação de uma solução coloidal, onde partículas amorfas do material são suspensas em um meio líquido, seguido pela formação de um gel através da agregação dessas partículas. Após essa etapa, o gel passa por um processo de envelhecimento e secagem, durante o qual ocorre a evaporação dos solventes, seguido de um tratamento térmico onde é obtido o nanomaterial cristalino. Este método é amplamente reconhecido por sua eficácia na produção de materiais homogêneos com alta pureza, além de permitir o controle das propriedades físico-químicas das nanoestruturas resultantes (Parashar; Shukla; Singh, 2020).

A eficiência do TiO₂ para aplicações em processos de FH por vezes é limitada por suas características intrínsecas como curto intervalo de absorção no espectro eletromagnético, ou energia de bandgap, predominantemente na região ultravioleta, (onde a fase rutilo é ≈ 3.02

eV, enquanto a fase anatase é ≈ 3.20 eV) além da tendência à rápida recombinação de elétrons e buracos (e-, h+) (Falsetti, 2022) Embora a fase rutilo apresente uma energia de bandgap inferior, é a fase anatase que oferece uma maior área superficial, resultando em uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção, o que se traduz em uma performance fotocatalítica superior. Assim, para otimizar a atividade fotocatalítica, é vantajoso que a proporção de anatase no material seja maior que a de rutilo (Guo et al., 2019). Atingir essa preferência estrutural pode ser viabilizado através da manipulação cuidadosa de parâmetros de síntese, como o ajuste do tratamento térmico aplicado, bem como a alteração da proporção molar dos precursores utilizados na síntese do material (Ronconi et al., 2008; Silva; Alves, 2021).

Para superar as limitações existentes, diversas estratégias estão sendo investigadas. Entre elas, a técnica de síntese com dopagem tem se mostrado particularmente promissora. Essa técnica envolve a inserção de impurezas na estrutura cristalina dos materiais, com o objetivo de modificar suas propriedades eletrônicas e melhorar a atividade fotocatalítica. Entre as opções, elementos metálicos (Fe, Ag e Cu) e não metálicos (C, N e S) têm sido utilizados, seja de forma isolada ou em combinação, para alcançar esse propósito (Rauf; Meetani; Hisaindee, 2011)

Este estudo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos pela síntese e caracterização de TiO_2 dopado com carbono usando o método sol-gel, além de avaliar a sua atividade fotocatalítica proporcionada pela dopagem.

Materiais

● **Reagentes**

- Tetraaisopropóxido de titânio
- Ácido acético
- Álcool isopropílico
- Ácido nítrico
- Ácido oxálico dihidratado
- Água deionizada
- Dióxido de titânio P25; Evonik®

● **Vidrarias**

- Béqueres;
- Cadinho de Porcelana;
- Pistilo;
- Pipetas automáticas;
- Eppendorf;
- Termômetro de Mercúrio;
- Lâmpada (vapor Hg média pressão 125w).

● **Equipamentos**

- Balança Analítica (SHIMADZU);
- Bomba de água;
- Agitador Magnético - Fisatom – 752^a;
- Sonicador
- pHmetro digital;
- Centrífuga
- Reator fotocatalítico

- Mufla (FDG 3P-S).
- Estufa
- Agitador mecânico Hélice 3 pás

Metodologia

a. Síntese de TiO₂ pelo método Sol-Gel

Neste estudo, foram sintetizadas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) pelo método sol-gel. Inicialmente, misturou-se isopropóxido de titânio com ácido acético, seguido pela adição de álcool isopropílico e agitação por 1 hora. Para o *doping* com 5% de carbono, adicionou-se ácido oxálico. Separadamente, misturou-se água deionizada com ácido nítrico, que depois foi combinada lentamente com a primeira solução, agitando-se por mais 2 horas. A mistura resultante foi envelhecida e seca em estufa a 55 °C por 48 horas e a 100 °C por 24 horas. O produto seco foi então calcinado a temperaturas crescentes de 200 °C, 400 °C e 600 °C, cada estágio com duração específica.

A síntese do TiO₂ com e sem doping é apresentada na figura 1.

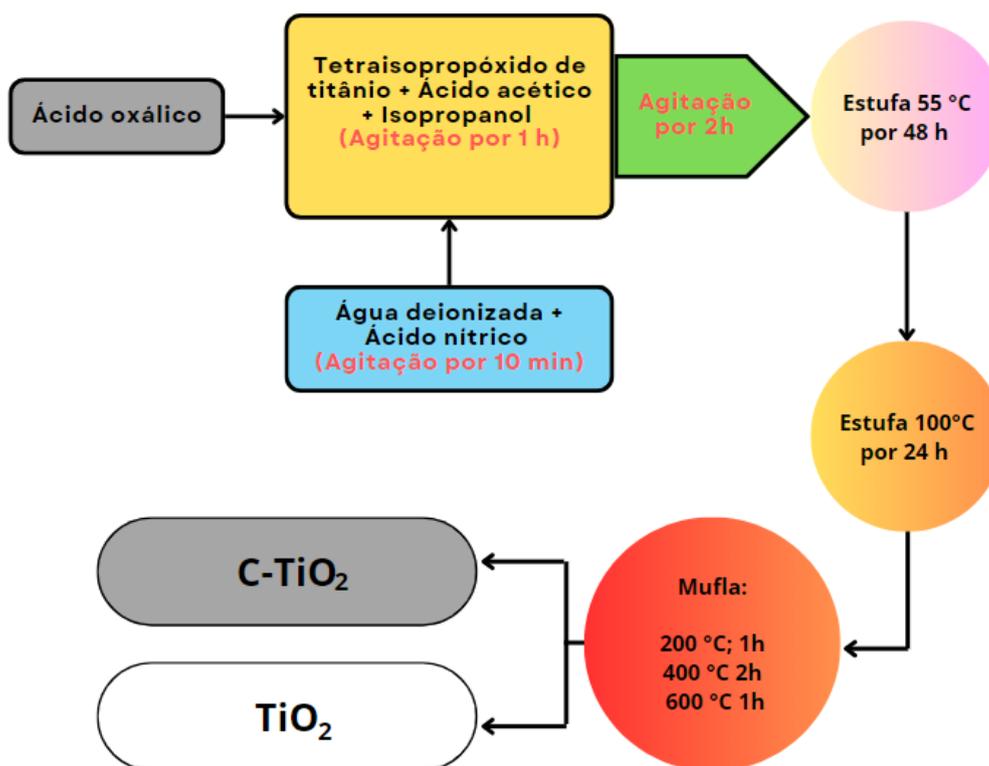


Figura 1 - Rota sintética para obtenção do TiO₂ e C-TiO₂.

b. Caracterização por difração de raios-X (DRX)

Os ensaios realizados foram empregados para caracterizar a estrutura cristalina das amostras obtidas. Foi possível identificar as fases cristalinas existentes, quantificar suas proporções e detectar alterações estruturais nas amostras. A varredura foi realizada entre 10 e

100° na velocidade de 1.5° por minuto. O TiO₂ Evonik foi adotado como padrão de referência para comparar com as amostras sintetizadas.

c. Análise de desempenho fotocatalítico

Os ensaios foram conduzidos para se estimar o desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas comparando-se com o TiO₂ Evonik. O volume de solução utilizado foi de 750 mL de azul de metileno (AM) em um reator, em seguida foi adicionado 0,075 g de fotocatalisador.

Um reator fotocatalítico com solução de AM foi usado em conjunto com um agitador magnético e resfriado por fluxo de água em uma caixa térmica com bomba d'água. Uma amostra inicial foi coletada sem catalisador. Durante a fotólise, adicionou-se o catalisador e ligou-se a lâmpada de mercúrio. Amostras foram coletadas em 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, em seguida foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm para precipitar o catalisador, seguido de uma análise de fotodegradação usando um espectrofotômetro de radiação ultravioleta e visível. A Figura 2 mostra o esquema do reator (a) e o reator sendo utilizado (b).

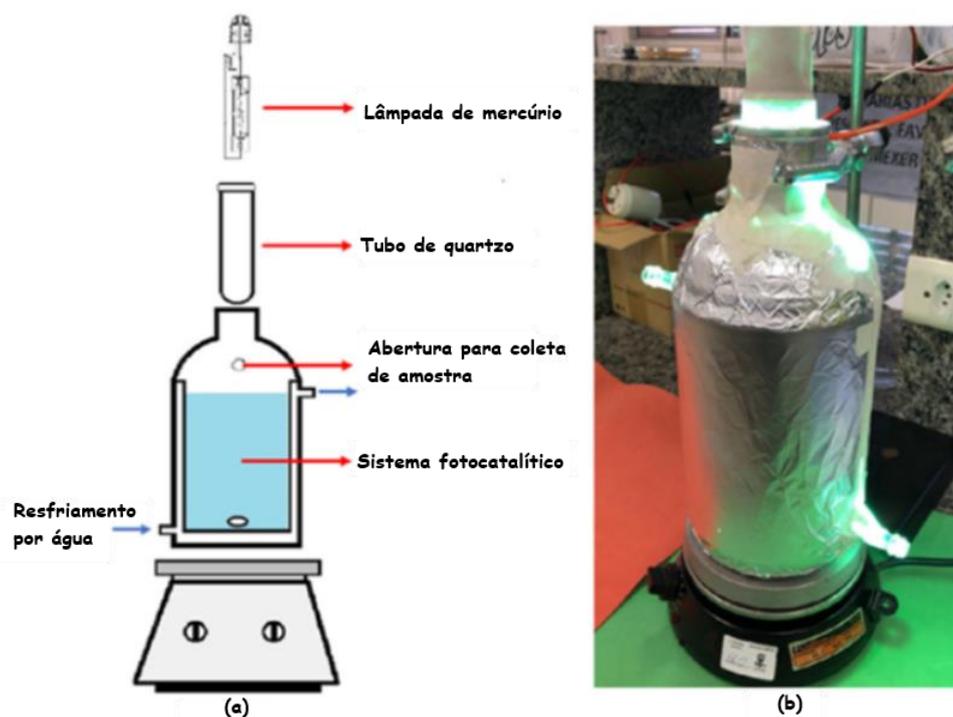


Figura 2 - Reator de fotocátalise

Resultados e discussão

A figura 3 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas e o material de referência.

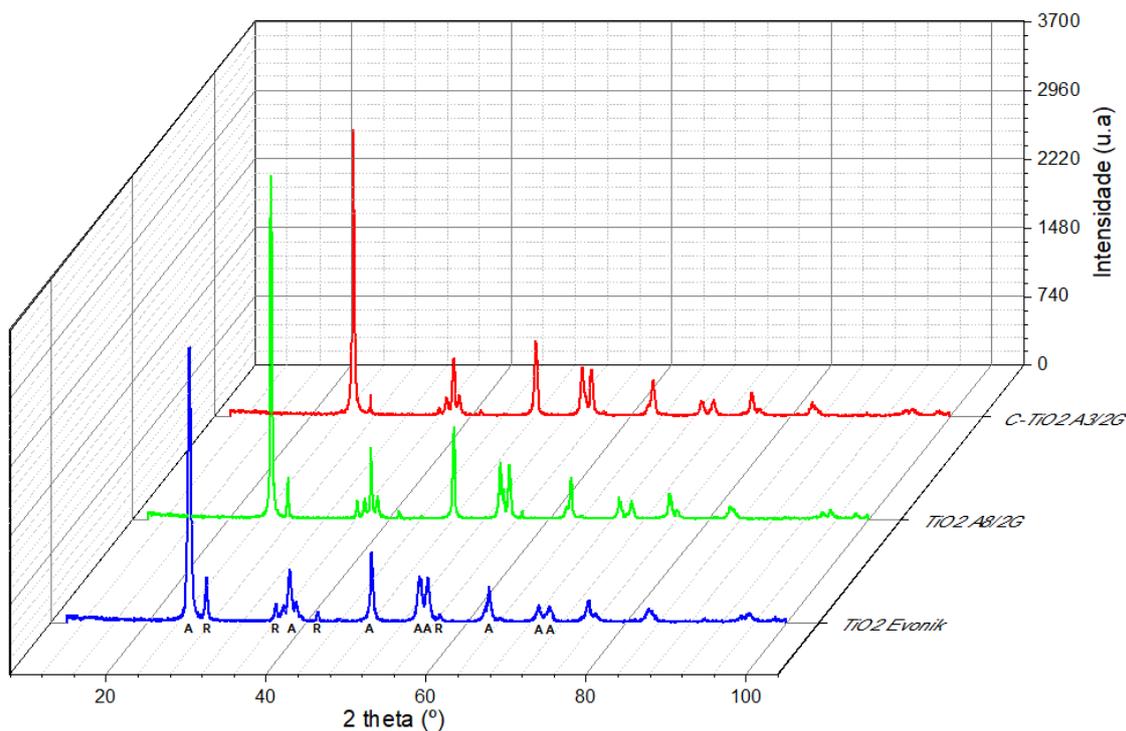


Figura 3 - Difratoograma 3D das amostras sintetizadas e do TiO₂ de referência.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 3 permite inferir que a fase cristalina anatase predomina no material de referência. Esta característica é mantida nas amostras sintetizadas, entretanto, verifica-se que na amostra dopada com carbono, há uma diminuição na intensidade nos picos referentes à fase rutilo.

Tabela 1 – Estimativa de parâmetros cristalinos obtidos por DRX.

TiO ₂	Porcentagem de fase cristalina A:R (%)	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetros de rede (Å) a=b≠c	
				Anatase	Rutilo
Evonik	72:28	82	18,43	3,78/9,53	4,58/2,95
C-TiO ₂ A3/2G	90:10	67	27,57	3,78/9,51	4,60/2,96
TiO ₂ A8/2G	57:43	69	29,31	3,78/9,51	4,62/2,98

Os dados cristalográficos obtidos mostram uma predominância significativa da fase anatase na amostra dopada com carbono em comparação com a amostra não dopada, o que pode ter ocorrido através do *doping* com carbono. A inserção do elemento dopante alterou os

parâmetros de rede do material ao passo que favoreceu a formação da fase anatase nas mesmas condições de tratamento térmico. Observa-se também uma pequena redução no tamanho médio dos cristallitos, embora o material de referência apresente valores substancialmente inferiores neste parâmetro, sugerindo uma maior área superficial. Ademais, a cristalinidade observada nas amostras, dopada e não dopada, é consideravelmente inferior àquela do material de referência.

A Figura 4 e a tabela 2 apresentam o desempenho fotocatalítico através dos gráficos que mostram a cinética de degradação e as constantes de velocidade.

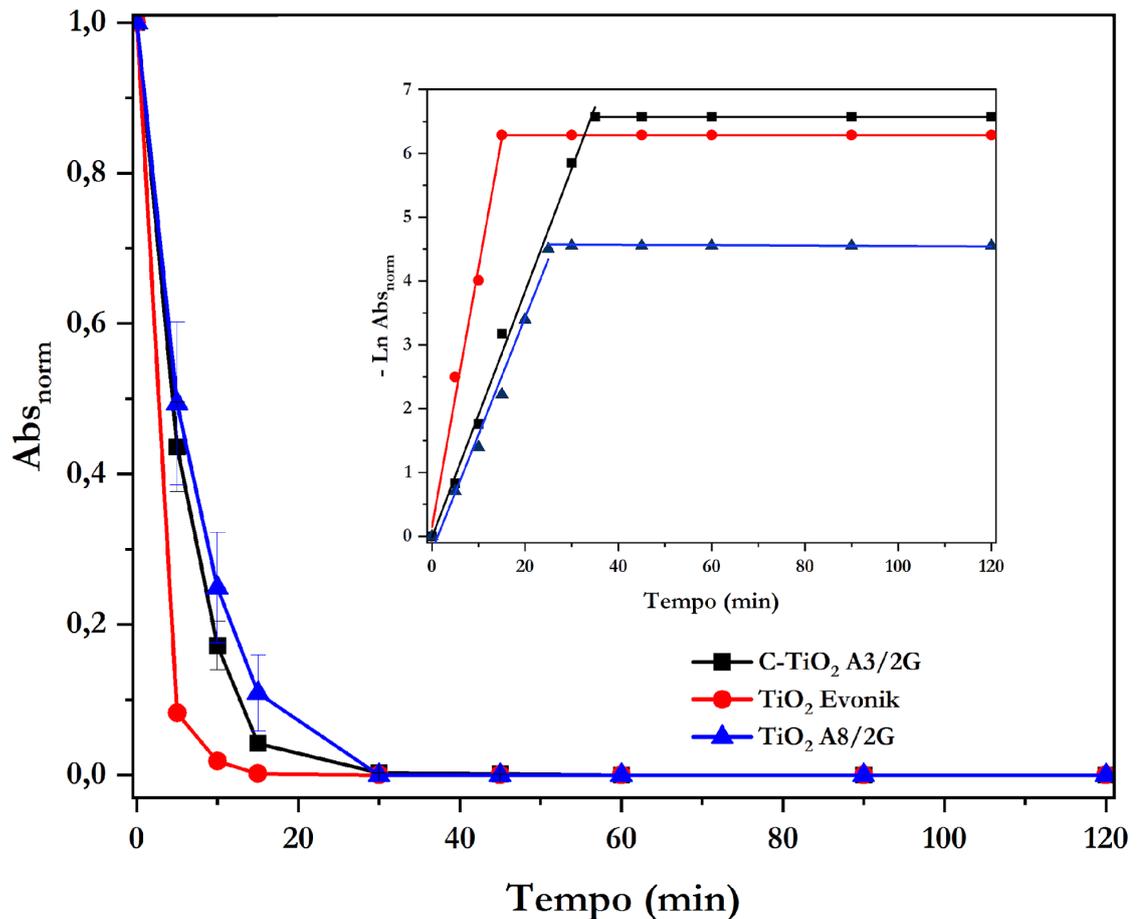


Figura 4 - Monitoramento de fotodegradação de AM. Inset: Estimativa de cinética de fotodegradação.

Os resultados obtidos da figura 4 mostram que os fotocatalisadores, tanto dopado quanto não dopado, apresentaram eficiência comparável ao material de referência. Contudo, o fotocatalisador C-TiO₂ obteve um desempenho ligeiramente superior, o que pode ser explicado pelo menor tamanho de seus cristallitos, conforme indicado na tabela 1. Este aspecto contribui para uma maior área superficial e, conseqüentemente, uma maior interação com o meio reacional. Adicionalmente, a incorporação do carbono na estrutura cristalina pode ter modificado as propriedades eletrônicas do material, potencialmente reduzindo o *bandgap* e o tempo de recombinação de pares e⁻/h⁺ (Zhao; Zhang; Zang, 2020).

Tabela 2 – Estimativa de parâmetros cinéticos obtidos por desempenho fotocatalítico.

TiO ₂	k _{ap} 0 - 15 min x 10 ⁻² (min ⁻¹)	k _{ap} 30 - 120 min x 10 ⁻² (min ⁻¹)	fotodescoloração (%)
Evonik	40,753	—	100
C-TiO ₂ A3/2G	14,709	—	100
TiO ₂ A8/2G	20,927	0,541	100

Os resultados apresentados na tabela 2, indicam que embora todos os fotocatalisadores tenham alcançado 100% de descoloração, o TiO₂ Evonik apresentou a maior constante de velocidade inicial, seguido pelo TiO₂ e pelo C-TiO₂ A3/2G. Os fotocatalisadores sintetizados obtiveram desempenhos diferentes em dois intervalos de tempo. Esses resultados indicam que, embora ambos os materiais tenham atingido a descoloração completa, o TiO₂ A8/2G apresentou uma constante de velocidade inicial maior do que o C-TiO₂ A3/2G, sugerindo uma eficiência inicial superior na fotodegradação do azul de metileno.

Conclusões

Em resumo, a pesquisa realizada sobre TiO₂ dopado com carbono, sintetizado pelo método sol-gel, obteve bons resultados. A incorporação de carbono favoreceu a formação da fase anatase, como evidenciado pelos difratogramas. Essa adição não apenas promoveu a estabilidade da fase anatase, mas também aumentou sua predominância em detrimento da fase rutilo. Adicionalmente, observou-se uma diminuição no tamanho médio dos cristalitos. Os ensaios fotocatalíticos confirmaram que o TiO₂ dopado exibiu uma atividade fotocatalítica superior à do TiO₂ não dopado, validando a dopagem com carbono como uma estratégia eficaz para potencializar a eficiência fotocatalítica do material.

Agradecimentos

PIBIC, PIBITI, UFOB, CNPQ, FAPESB, Grupo de Pesquisa Cangaço (UFOB), GPCMF (UFOB), LABCAT (UFBA), LPMC (UFU Pontal) - INFR13 01.13.0371.00, INFR13 01.14.0371.00 e Evonik.

Referências

Falsetti, Paulo Henrique Eleuterio. **Desenvolvimento de nanoestruturas de TiO₂ com superfície modificada pela presença de espécies de Fe e a avaliação da sua performance fotocatalítica.** Dissertação (Mestrado em física aplicada). Universidade Federal de São Carlos . 2022.

Ferreira, I. V. L., & Daniel, L. A. (2004). Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária E Ambiental**, 9(4), 335–342. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400011>

Guo Q., Zhou C., Ma Z., Yang X., Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Adv. Mater.** 2019, 31, 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>



Mehrdad T.; Mitra N; Satinder K. B.; Mausam V.; Surampalli R.Y., Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!, **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Volume 10, 2018, Pages 122-126, ISSN 2215-1532, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>.

Montanheiro, Maykon André. **Síntese, caracterização e aplicação de microtubos de TiO₂-ag em águas contaminadas por coliformes totais e E. coli.** 139. 2022. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais). Universidade Estadual Paulista. 2022.

Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 31, 3729-3749.

Rauf, M. A., Meetani, M. A., & Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, 276(1-3), 13-27.

Ronconi C. M., Ribeiro C., Bulhoes O.S., Pereira E. C., Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 466, Issues 1–2, 2008, Pages 435-438, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.060>.

Sansiviero, M. T. C., & Faria, D. L. A. de .. (2015). INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NO NANOCOMPÓSITO FOTOCATALISADOR ZnO/TiO₂. **Química Nova**, 38(1), 55–59.

Silva, Luana Góes Soares & Alves, Annelise. (2021). INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE FIBRAS DE TiO₂. **Engenharias: Metodologias e Práticas de Caráter Multidisciplinar** 4 (pp.179-188), DOI:10.22533/at.ed.89221100315

Yang, Xueming; et al. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, 18 ago. 2019.

Zhao, X.; Zhang, G.; Zhang, Z. TiO₂-based catalysts for photocatalytic reduction of aqueous oxyanions: State-of-the-art and future prospects. **Environment International**, v. 136, n. December 2019, 2020.