



PREPARAÇÃO DE FOTOCATALISADORES DE TiO_2 DOPADO COM NITROGÊNIO VIA ScCO_2 SENSÍVEIS A LUZ VISÍVEL

Geisa B. Bevilaqua¹ (PIBIC/CNPq-UEM), Elisangela P. Silva¹ (PG/CAPES), Lúcio Cardozo Filho² (PQ), Adley F. Rubira¹ (Co-Orientador), Marcos H. Kunita¹ (Orientador), e-mail: mkunita@gmail.com

¹Universidade Estadual de Maringá/CCE/Depto. Química/Maringá, PR.

²Universidade Estadual de Maringá/CTC/Depto. Eng. Química/Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento conforme tabela do [CNPq/CAPES](#)
Química / Físico-Química / Química de Materiais

Palavras-chave: Nitrogênio, CO_2 supercrítico, Dióxido de titânio.

Resumo:

Nesse trabalho nanocatalisadores a base de TiO_2 dopado com nitrogênio foram sintetizados utilizando o processo sol-gel associado com a expansão em antissolvente supercrítico (SAS) e posteriormente realizado o tratamento térmico nas temperaturas de 350, 450, 550 e 650 °C. Estudos estruturais mostraram que a incorporação do nitrogênio na rede cristalina do TiO_2 através da oxidação da amônia foi obtida após tratamento térmico. A incorporação de nitrogênio reduz o *band gap* do TiO_2 trazendo a absorção desse semicondutor para a região do visível. Entretanto altas temperaturas causam a volatilização dessas espécies incorporadas. O material sintetizado mostra-se bastante promissor para aplicações fotocatalíticas na região do visível e em sensoriamento.

Introdução

Óxidos metálicos em escala nanométrica são temas de grande interesse para os pesquisadores. As suas propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e químicas os tornam materiais empregados em muitas aplicações como catalisadores, sensores e dispositivos microeletrônicos para conversão de energia.¹ O TiO_2 destaca-se entre esses óxidos, por ser relativamente de baixo custo, baixa reatividade química e de fácil processamento, além de possuir alta eficiência fotocatalítica.² Uma grande desvantagem das partículas de TiO_2 é que seu uso é limitado a regiões do UV ($\lambda < 382$ nm), que compreende somente cerca de 5% do espectro, isso porque apresenta uma alta energia de band gap (3.2 eV).





Uma vez que a luz visível do espectro solar é considerada uma das principais fontes de energia sustentável,³ uma alternativa para aumentar o campo de aplicação do TiO_2 no visível é realizar sua dopagem com elementos não metálicos. Entre os elementos não metálicos, o nitrogênio (N) é o mais eficaz, devido ao seu tamanho atômico comparável com o oxigênio e por possuir pequena energia de ionização e estabilidade.¹ O método sol-gel tem sido o mais utilizado para a síntese de partículas de TiO_2 dopadas com N, por apresentar vantagens como baixo custo e facilidade para aplicação industrial. No entanto, uma desvantagem é que essa técnica utiliza solventes orgânicos, o que causa grande impacto ambiental. Assim, em busca de tecnologias eco amigáveis para síntese de novos materiais, um método alternativo tem sido a precipitação das partículas em antissolvente supercrítico (SAS), no caso Sc-CO_2 , o qual extrai eficientemente o solvente orgânico.

Materiais e métodos

O fotocatalisador ($\text{TiO}_2\text{-N}$) foi preparado em um equipamento Super Particle SAS, utilizando-se duas soluções: (i) 0,5 M de TIP em isopropanol sob atmosfera inerte e (ii) solução hidroalcolica contendo NH_4OH , fração molar $\text{NH}_4\text{OH}/\text{TIP}$ (N/T) de 1:2. Utilizou-se uma fração molar água/TIP de 1:24. As duas soluções foram injetadas simultaneamente no vaso de precipitação sob pressão de 150 bar com vazão constante de 5 mL min^{-1} , sendo a solução de TIP injetada através do tubo capilar e a solução hidroalcolica injetada através do tubo de aço inoxidável. A alimentação de CO_2 ao vaso de precipitação foi realizada de modo contínuo com vazão de 40 g min^{-1} a 40°C . A secagem das nanopartículas de TiO_2 dopadas foi realizada no próprio vaso de precipitação à temperatura de 40°C sob vazão de CO_2 igual a 20 g min^{-1} e pressão de 150 bar durante 240 min. Após o tempo de secagem o material dopado ($\text{TiO}_2\text{-N}$) foi calcinado num forno a 350, 450, 550 e 650°C , respectivamente, por 2 horas. As nanopartículas de TiO_2 foram preparadas com e sem a presença de NH_4OH . As amostras dopadas com N ($\text{TiO}_2\text{-N}$) e calcinadas foram identificadas como $\text{TiO}_2\text{-N350}$, $\text{TiO}_2\text{-N450}$, $\text{TiO}_2\text{-N550}$, $\text{TiO}_2\text{-N650}$.

Resultados e Discussão

As características das nanopartículas dopadas e calcinadas em várias temperaturas (350, 450, 550 e 650°C) estão sumarizadas na Tabela 01.





Tabela 1 - Características das nanopartículas de TiO_2 dopadas com N e calcinadas em diferentes temperaturas

Amostras	DRX	BET	DLS	Propriedade Óptica				
	Tamanho	Área	Diâmetro	Tamanho	λ_{g1} (nm)	E_{g1} (eV)	λ_{g2} (nm)	E_{g2} (eV)
	Cristalito (nm)	Superficial (m ² /g)	dos Poros (nm)	Aglomerados (nm)				
TiO ₂	Amorfo	449,5	2,40	316,7	351	3,53	-	-
TiO ₂ -N	Amorfo	97,37	3,18	384,7	342	3,62	-	-
TiO ₂ -N350	21,20	22,90	3,58	851,9	388	3,19	508	2,44
TiO ₂ -N450	23,10	22,0	3,61	1046,7	384	3,23	505	2,46
TiO ₂ -N550	33,40	14,31	3,59	1242,8	380	3,26	430	2,88
TiO ₂ -N650	38,60	11,43	3,99	2079,9	385	3,22	-	-

A estrutura cristalina das nanopartículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-N}$ foram acompanhadas por difração de raios-x. A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer. Os resultados de DRX (Tabela 01) revelam que a presença de nitrogênio e a temperatura de calcinação desempenham um papel significativo na estrutura cristalina e no tamanho dos cristalitos formados. Altas temperaturas favorecem o crescimento da fase rutilo e um maior tamanho de partícula.

As imagens de MET das amostras de TiO_2 dopadas com N e calcinadas permitiram observar partículas com tamanhos em escalas nanométricas e de formato esférico. No entanto, conforme a temperatura é elevada, uma quantidade maior de cristalitos é formada, e há uma maior aglomeração das partículas, pois em temperaturas elevadas ocorre o efeito de sinterização, o qual pode ser comprovado através dos resultados obtidos pela análise de DLS (Tabela 01) e corroboram com os resultados de DRX.

A área superficial (BET) e o diâmetro médio dos poros (BJH) foram calculadas para as amostras sintetizadas (Tabela 01). Observou-se que o aumento da temperatura de calcinação causa uma redução na área superficial e uma tendência no aumento do tamanho do poro dos catalisadores. Isso está relacionado ao colapso da estrutura mesoporosa devido às altas temperaturas de calcinação. Comparando as amostras antes e após a dopagem e sem calcinação, também observa-se que houve uma redução na área superficial após a dopagem com N, pois a dopagem





reduz a porosidade do material e menos N gasoso é adsorvido durante a análise.

O band gap (E_g) das amostras de TiO_2 dopados antes e após a calcinação foram calculados e são mostrados na Tabela 01. Os resultados revelam que a dopagem com N causa a formação de um novo estado eletrônico acima da banda de valência, o que reduz a fotoenergia para excitar os elétrons. Como resultado há um deslocamento da absorção para região do visível.

Conclusões

Foi possível verificar que o processo sol-gel associado com expansão em antissolvente supercrítico para a incorporação do nitrogênio na rede cristalina do TiO_2 fornece um material bastante atrativo para aplicações fotocatalíticas na região do visível, além do mais, é uma metodologia limpa. Foi verificado que a temperatura de calcinação é um fator crucial para a obtenção de um material com boas atividades fotocatalíticas, uma vez que conforme aumenta-se a temperatura tem-se um efeito de sinterização e há a volatilização do nitrogênio, o que leva a uma perda de absorção na região do visível.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Maringá, à CAPES, à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] SUI, R.; CHARPENTIER, P. Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol-Gel Chemistry in Supercritical Fluids. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 3057-3082, 2012;
- [2] JAGADALE, T. C.; TAKALE, S. P.; SONOWANE, R. S.; JOSHI, H. M.; PATIL, S. I.; KALE, B.B.; OGALE, S. B. N-Doped TiO_2 Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. **J. Phys. Chem. C**, v.112, p. 14595-14602, 2008;
- [3] KUN, R.; TARJÁN, S.; OSZKÓ, A.; SEEMANN, T.; ZOLLMER, V.; BUSSE, M.; DÉKÁNY, I. Preparation and characterization of mesoporous N-doped and sulfuric acid treated anatase TiO_2 catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination. **J. Solid State Chem.**, v. 182, p. 3076–3084, 2009.

