

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Ceará, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, ao CNPq e à Embrapa.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810-3: 2006: Chapas de madeira aglomerada Parte 3: Métodos de ensaio: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

British Standards institution. BS EN 322:1993 Wood-based panels. Determination of moisture content. British Standards Institution, 1993.

Halvarsson, S. Manufacture of straw MDF and fibreboards. 92p. 2010. Doctoral dissertation. Department of Natural Sciences, Engineering and Mathematics, Mid Sweden University, Sweden, 2010.

HASHIM, R. et al. Properties of binderless particleboard panels manufactured from oil palm biomass, *BioResources*, Raleigh, v. 7, n. 1, p. 1352-1365, 2012.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE| downloads| estatísticas. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/2013/lspa_201301.pdf>, Acesso em 15.03.2014.

International Agency for Research on Cancer, IARC monographs. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/>, 05, 03, 2014.

LAEMSAK, N.; OKUMA, M.; Development of boards made from oil palm frond II: properties of binderless boards from steam-exploded fibers of oil palm frond. *Journal of Wood Science*, Berlim, v. 46, n. 4, p. 322-326, 2000.

MACEDO, J. S.; OTUBO, L.; FERREIRA, O. P. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 107, n. 3, p. 276-285, 2008.

Nonaka, S.; Umemura, K.; Kawai, S. Characterization of bagasse binderless particleboard manufactured in high-temperature range. *Journal of Wood Science*, Berlim, v.59, n.1, p. 50-56, 2013.

Okuda, N.; SATO, M. Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core. *Journal of Wood Science*, Berlim, v.50, n.1, p.53-61, 2004.

VAN DAM, J. E. G.; OEVER, M. J. A.; TEUNISSEN, W.; KEIJERS, E. R. P.; PERALTA, A. G. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 19, n.3, p. 207-216, 2004.

Yang, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, Amsterdam, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

RELAÇÃO IDEAL ENTRE Ti:N NO PROCESSO DE DOPAGEM DE TiO₂ COM N PARA MELHORIA DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Gabriela Byzynski Soares^{1*}; Caue Ribeiro de Oliveira², Elson Longo¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ² Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*gabi.byzynski@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de $\text{TiO}_2:\text{N}$ para determinação da relação ideal $\text{Ti}:\text{N}$, assim como o impacto do processo de dopagem TiO_2 com N, na atividade fotocatalítica das nanopartículas. As partículas sintetizadas foram caracterizadas por DRX, apresentando como fase cristalina principal anatase, e através da técnica de DRS, os valores de *band gap* foram obtidos. Os resultados de DRX das amostras juntamente com o deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima observado na DRS é um indicativo de que o nitrogênio foi incorporado na rede cristalina do TiO_2 e, notou-se que a energia de *band-gap* alterou significativamente entre as amostras. Na análise da atividade fotocatalítica, a porcentagem ideal de dopagem de N apresentou-se entre 1 e 3%, tanto sob iluminação UVC quanto sob iluminação visível, sendo influenciados pela área superficial e valor de *band gap* das nanopartículas.

Palavras-chave: TiO_2 ; $\text{TiO}_2:\text{N}$; Fotocatálise.

IDEAL RELATION BETWEEN $\text{Ti}:\text{N}$ IN TiO_2 DOPING PROCESS WITH N TO IMPROVE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Abstract

The main goal of this paper is the synthesis of $\text{TiO}_2:\text{N}$ nanoparticles with ideal relation determination between $\text{Ti}:\text{N}$, and also the doping process effect on photocatalytic activity results. The synthesized nanoparticles were characterized by DRX, showing anatase as principal crystalline phase, and by DRS technique, obtaining the band gap values of nanoparticles. The DRX results with the absorption maximum wavelength modification obtained by DRS are suggestions that N was incorporated in TiO_2 lattice and, the band gap value significantly modified between the samples. In photocatalytic activity analysis, the ideal percentage of N doping presented between 1 and 3%, as in UVC as visible irradiation, being influenced by superficial area and band gap values of nanoparticles.

Keywords: TiO_2 ; $\text{TiO}_2:\text{N}$, Photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas finas de semicondutor TiO_2 na fase anatase são fotocatalisadores ideais devido à sua estabilidade química, não-toxicidade e alta reatividade catalítica na eliminação de poluentes do ar e da água [1]. A efetividade do efeito fotocatalítico, assim como das características estruturais desse material, está ligada ao processo de síntese. Dependendo do tamanho e da forma da nanopartículas, características como cristalinidade, área superficial e até mesmo mudança da coordenação de átomos ligantes podem ocorrer, afetando assim a efetividade fotocatalítica. Entretanto, o TiO_2 somente é ativado sob irradiação UV de comprimento de onda menor do 387 nm devido ao seu alto valor de *band gap* (3,2 eV). Para esse problema, a utilização de dopantes não-metálicos como N, C, S e Bi mostrou ser eficiente para promover a excitação do TiO_2 , sob luz visível [2]. Porém, somente dopagens baixas de N foi mostrado apresentar atividade fotocatalítica maior na região do visível e, sendo um dos principais motivos para realização da dopagem, somente esses materiais são priorizados para a caracterização.

Assim, o objetivo central deste trabalho consiste na determinação da relação ideal $\text{Ti}:\text{N}$, assim como o impacto do processo de dopagem TiO_2 com N, na atividade fotocatalítica das nanopartículas. Poucos trabalhos apresentam a porcentagem de N utilizado na dopagem de TiO_2 , utilizando geralmente dopagens baixas [1,2,3]. Para atingir esse objetivo, foram, primeiramente, sintetizadas as nanopartículas pelos processos dos precursores poliméricos. Posteriormente, as mesmas foram caracterizadas por BET; difração de raio-X, para confirmação da síntese da fase cristalina anatase e espectroscopia de reflectância difusa, para determinação do valor de *band gap* das nanopartículas. Finalmente, a atividade fotocatalítica das nanopartículas foram analisadas por ensaios de fotodegradação do corante Rodamina-B com iluminação UV-vis e visível.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese das nanopartículas de TiO_2 e dopagem do material com nitrogênio

As resinas de Ti^{4+} foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos como descrito por Soares et al.[2]. Resumidamente, tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) é dissolvido em solução aquosa de ácido cítrico (Merck) a 75 °C em uma razão molar de 1:3. Após a completa dissolução, etilenoglicol

é adicionado em uma razão molar de 60:40 em relação ao ácido cítrico para efetiva polimerização. A resina dopada com N foi obtida pelo método semelhante adicionando quantidades diferentes de uréia antes do tratamento térmico de 150 °C para promover a pirólise nas amostras em uma mufla convencional por 2 horas e 450 °C/ 2h para produzir nanopartículas cristalinas de TiO₂. As amostras dopadas foram designadas pelas porcentagens molares inicialmente adicionadas: 1% de N = SAM 02, 3 % de N = SAM 03, 5 % de N = SAM 04, 7 % de N= SAM 05, 10 % de N = SAM 06. SAM 01 é referente a amostra inicial sem dopagem TiO₂.

A caracterização das nanopartículas dopadas e não dopada sintetizadas foi feita em diversas análises. Para avaliar a estrutura cristalina e tamanho do cristalito foi utilizado dispersão de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos com ânodo de Cu ($\lambda_{Cu-K\alpha}$, = 0.154 nm), no intervalo de $2\theta = 25-75^\circ$ a 2° min^{-1} . A área superficial das nanopartículas sintetizadas foi medida através da adsorção de nitrogênio pela equação de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Com intuito de determinar a energia de *band gap* para as amostras, foram executadas medidas de refletância difusa no UV-Vis. A energia de *band gap* foi calculada através da equação de *Tauc*. Análise de fotoluminescência dos pós de TiO₂ e N:TiO₂ foram realizadas nas amostras sólidas utilizando um laser de excitação de kriptônio (350 nm).

A fotodegradação da Rodamina B foi analisada sob influência de radiação UVC e visível. Foi adicionado 2 mg de cada amostra em béqueres contendo 20 mL de uma solução aquosa de 2,5 mg L⁻¹ de Rodamina. Conduziu-se então a fotodegradação num reator a 18 °C, iluminado por seis lâmpadas emissoras de radiação UVC e submetendo as amostras a agitação magnética constante. A análise sob irradiação visível foi realizada separadamente, utilizando-se seis lâmpadas fluorescentes emissoras de radiação visível. A reação foi monitorada através de espectroscopia UV-Vis em diferentes tempos de exposição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas das nanopartículas de TiO₂ e TiO₂:N são mostrados na Figura 1. Para todas as nanopartículas é possível observar a presença de fases anatase e rutilo, mesmo quando a porcentagem de N apresenta-se elevada. Porém, quando a mesma aumenta, a fase anatase torna-se predominante, ou seja, a presença de N causa o efeito de retenção da fase anatase pelo processo de dopagem [2]. Pode ser também confirmado que a presença do elemento dopante não altera a estrutura básica de anatase e rutilo e não foi identificado nenhuma presença de TiN nas amostras, confirmando a efetividade do processo de dopagem. O tamanho do cristalito das nanopartículas foram obtidas pelos picos de difração de raio-X utilizando a fórmula de *Scherrer* [4] em pelo menos três diferentes picos de cada amostra e são apresentados na Tabela 1, assim como a área superficial das nanopartículas estimada por fisiosorção de N₂ utilizando o método de BET. É possível observar que o tamanho do cristalito diminui com o aumento da dopagem devido a retenção da fase TiO₂ anatase, processo que pode afetar a redução da mobilidade nas fronteiras [2]. O comportamento da área superficial é semelhante ao comportamento do tamanho do cristalito, ou seja, conforme a porcentagem de N aumenta no processo de dopagem, ocorre a diminuição da área superficial.

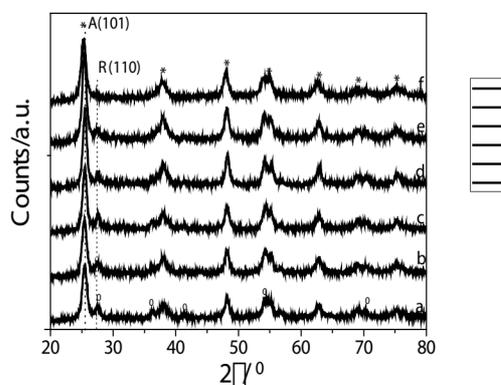


Figura 1. Difratogramas de raio-X com picos referentes a fase TiO₂ anatase (A, *) e rutilo (R, °) entre 20 a 80 °, 0,02°/min. a) SAM 01, b) SAM 02, c) SAM 03, d) SAM 04, e) SAM 05, f) SAM 06.

Tabela 1. Tamanho do cristalito para as amostras de ZnO dopadas e não dopada

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	Area Superficial (m ² /g)	Energia de <i>band gap</i> (eV)
SAM 01	11	44	2,94
SAM 02	11	46	2,93
SAM 03	10	30	2,86
SAM 04	10	28	2,89
SAM 05	10	39	2,82
SAM 06	9	34	2,82

3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

A Figura 2A apresenta os espectros de reflectância difusa UV-vis (DRS) das amostras sintetizadas. O comportamento de absorção é notoriamente diferente após o processo de dopagem conforme aumenta a porcentagem de N das amostras, ocorrendo maior interferência do N na absorção das amostras mais dopadas (SAM 03, 04 e 05). O valor de *band gap* para as amostras foi calculado a partir do modelo de *Tauc* assim como mostra a Figura 2B. O processo de dopagem altera o valor da energia de *band gap* das amostras de uma forma linear, exceto pela amostra SAM 03, como apresentado na Tabela 1. A amostra de TiO₂ (SAM 01) apresenta o maior valor de *band gap* (2,94 eV) entre as amostras e as amostras TiO₂:N(7%) (SAM 05) e TiO₂:N(10%) (SAM 06) apresentam o menor valor (2,82 eV).

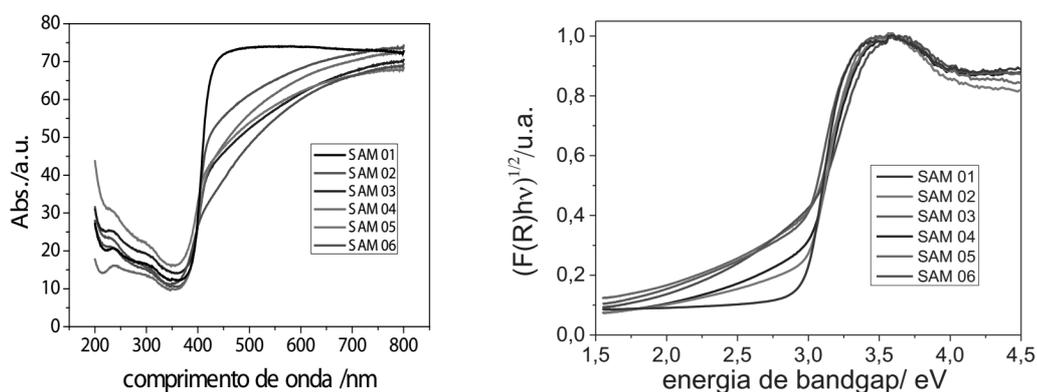


Figura 2. A) Espectros de reflectância difusa no UV-Vis. para as amostras de TiO₂ e TiO₂:N sintetizadas. B) Modelo de *Tauc*.

3.3 Atividade fotocatalítica na região do UVC e Visível

Na avaliação da atividade fotocatalítica das nanopartículas, sob irradiação UVC assim como apresenta a Figura 3A, foi observado que, de maneira geral, todas as amostras apresentam atividade fotocatalítica elevada, até mesmo para as amostras dopadas, sendo que as amostras mais ativas, na região do UVC, são as amostras SAM 01 ($k = 7,10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e SAM 05 ($k = 6,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), degradando aproximadamente 70% da concentração inicial após 150 minutos. A atividade fotocatalítica o UVC pode ser relacionada com a área superficial, ou seja, geralmente nanopartículas com AS maiores apresentam melhor atividade fotocatalítica. Sob irradiação visível, a atividade fotocatalítica das amostras é menor quando comparada com a radiação UVC e as amostras dopadas não apresentaram uma atividade maior do que o TiO₂. A cinética de degradação do corante foi avaliada como sendo de primeira ordem em relação a concentração do corante. A atividade fotocatalítica no visível está relacionada não somente com a AS das nanopartículas, mas também o valor do *band gap* das nanopartículas pode alterar a atividade fotocatalítica no visível. Surpreendentemente, as duas amostras com maiores valores de *band gap* (SAM 01 e SAM 02) apresentam maiores atividades fotocatalíticas no visível, contrariamente ao apresentado na literatura. Tanto na degradação com iluminação UVC tanto quanto sob iluminação visível, o proces-

so de dopagem em porcentagens relativamente maiores do que apresentados na literatura [1,2,3] inibem a atividade fotocatalítica das nanopartículas. Pode-se observar que a porcentagem ideal para uma melhor eficiência na degradação da Rodamina, tanto em iluminação UVC quanto em iluminação visível, varia entre 1 a 3% de N.

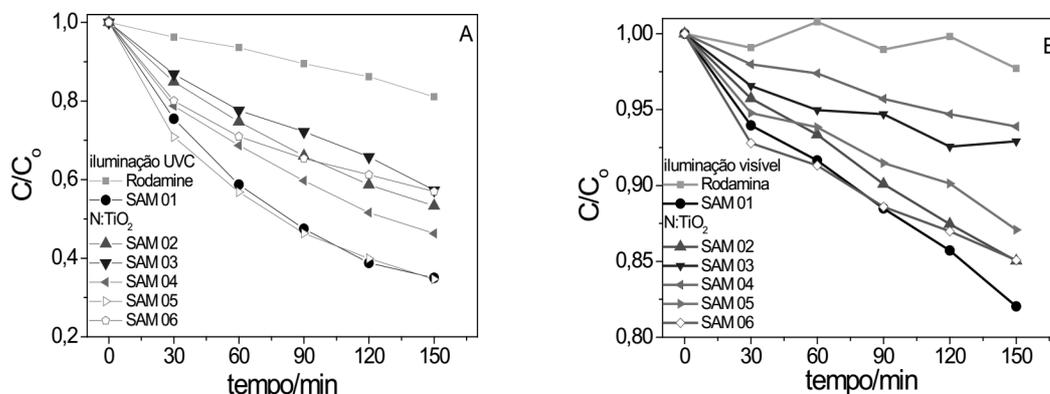


Figura 3. Perfil de fotodegradação da Rod-B Rod-B com as nanopartículas em diferentes tipos de radiação. A) UVC e B) Visível.

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o método desenvolvido é adequado para a síntese de nanopartículas de TiO_2 dopadas com N em diferentes porcentagens Ti:N. Os da atividade fotocatalítica, tanto com iluminação UVC quanto visível, apresentam valores ideais de dopagem de TiO_2 com N entre 1 e 3%. Valores maiores de N inibem a atividade fotocatalítica na região UVC e visível, podendo ser relacionada com a AS das nanopartículas e valores de *band gap*. Esse último, apresenta uma influência contrária ao apresentado na literatura na atividade fotocatalítica no visível, sendo necessário estudos mais aprofundados sobre mecanismos de degradação (em andamento) da Rodamina.

AGRADECIMENTOS

CNPq (Processo 500589/2013-5), Capes, Finep e Embrapa Instrumentação.

REFERÊNCIAS

- [1] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES Jr, T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735-758, 1995.
- [2] SOARES, G. B.; BRAVIN B.; VAZ, C.M.P.; RIBEIRO, C. Facile synthesis of N-doped TiO_2 nanoparticle by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties, *Applied Catalysis B.*, 106, 287-294, 2011.
- [3] DAWSON, M.; SOARES, G.B.; Ribeiro, C. Preparation and photocatalytical performance of TiO_2 - SiO_2 nanocomposites produced by the polymeric precursors method. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, 5126-5133, 2013.
- [4] CULLITY, B.D., STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, Inc. New Jersey, 2001, 664p.