

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO₂ DOPADOS COM METAIS

William Leonardo da Silva e Marla Azário Lansarin

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

Celso Camilo Moro*

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

Recebido em 18/4/12; aceito em 9/10/12; publicado na web em 18/2/13

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANOSTRUCTURED TiO₂ CATALYSTS DOPED WITH METALS. Titanium dioxide nanostructured catalysts (nanotubes) doped with different metals (silver, gold, copper, palladium and zinc) were synthesized by the hydrothermal method in order to promote an increase in their photocatalytic activity under visible light. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy, transmission electron microscopy and specific area and pore volume determination. The materials' photocatalytic activity was evaluated by rhodamine B decomposition in a glass batch reactor. Under UV radiation, only nanotubes doped with palladium were more active than the TiO₂ P25, but the samples doped with silver, palladium and gold exhibited better results than the undoped samples under visible light.

Keywords: photocatalysis; TiO₂ nanotubes; metal doped TiO₂.

INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm atraindo interesse por apresentarem simplicidade operacional e elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, características importantes para o tratamento de efluentes industriais.¹ Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação que ocorrem na superfície de semicondutores, vem sendo amplamente estudada.²⁻⁴

O catalisador mais empregado para o estudo e desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO₂), na forma de anatase. Apesar de suas inúmeras vantagens, o TiO₂ apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, o que faz com que seja eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível. Para aumentar seu campo de aplicação, é possível utilizá-lo na forma de nanocompostos, associado a outros semicondutores,⁵⁻⁷ ou dopado com metais.⁸⁻¹⁰ Também pode ser empregado na forma de nanotubos, que podem ser mais facilmente recuperados quando estão em solução. Além disso, em alguns casos, os NTTs podem ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos.¹¹

A síntese de NTTs pode ser feita por diferentes métodos, dentre os quais se destacam o molde químico, a oxidação anódica eletroquímica e o tratamento hidrotérmico.^{7,12-15} Os dopantes podem ser introduzidos através de impregnação, coprecipitação e dopagem ou processo sol-gel. A escolha da rota desempenha um papel significativo na atividade fotocatalítica, pois é possível que uma amostra dopada tenha boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica.¹⁶

Embora a literatura apresente vários trabalhos estudando diferentes tipos de catalisadores dopados,¹⁷⁻²² ainda se faz necessário um estudo que mostre as relações entre as variáveis de preparação do catalisador na forma de nanotubos e a sua atividade fotocatalítica, considerando não somente o efeito do metal dopante, mas a forma de preparação do material base, no caso os nanotubos de titânio. Assim, o objetivo deste

trabalho foi elevar a atividade fotocatalítica, na região do visível, de nanocompostos de dióxido de titânio através da dopagem com metais (Au, Ag, Zn, Pd e Cu) e relacionar a atividade catalítica com a estrutura morfológica dos mesmos e com os tratamentos realizados após a síntese (pH de lavagem e temperatura de calcinação).

PARTE EXPERIMENTAL

Nanotubos de TiO₂

Os catalisadores nanoestruturados de TiO₂ (NTTs) foram sintetizados via método hidrotérmico, descrito por Kasuga *et al.*¹⁴ Inicialmente, 80 g de NaOH foram dissolvidos em 200 mL de água destilada e deionizada e mantidos sob agitação até dissociação completa do sólido, obtendo-se uma solução de concentração 10 mol L⁻¹. Após, 6 g de TiO₂ foram adicionados a esta solução, que foi mantida sob agitação por 60 min na faixa de temperatura de 50-60 °C, formando uma suspensão. Em seguida, esta suspensão foi transferida para um banho ultrassônico por 30 min e, após, distribuída igualmente em autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno. As autoclaves foram colocadas em uma estufa a 140 °C por 72 h. O material coletado das autoclaves foi transferido para um béquer e lavado com água destilada e HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ até que a solução de lavagem apresentasse o valor de pH desejado, o qual passou a ser denominado pH de síntese. Finalmente, o material foi filtrado e secado em uma estufa a 80 °C por 15 h.

Esses materiais foram submetidos à calcinação em diferentes temperaturas para a conversão em anatase. A denominação dos catalisadores assim obtidos foi NTT-x-y onde "x" é o pH de síntese e "y" a temperatura de calcinação.

Dopagem com metais

Foram preparados 7 catalisadores nanoestruturados dopados com metais, sendo utilizados cobre (Cu), prata (Ag), ouro (Au), zinco (Zn) e paládio (Pd).

*e-mail: celso@iq.ufrgs.br

O procedimento utilizado para dopagem com Cu foi uma adaptação do método empregado por Han e colaboradores¹⁷ e consistiu em adicionar os nanotubos (NTT-4) em uma solução de sulfato de cobre (CuSO₄·5H₂O) com HNO₃ 0,3 mol L⁻¹. Em seguida, se deixou a solução em repouso por 15 h para facilitar o contato entre os reagentes. Após, o material foi filtrado a vácuo, secado por 24 h a 80 °C e calcinado por 90 min a 600 °C. O catalisador foi denominado NTT-4-600/Cu.

Para a dopagem com prata foram usados dois métodos de síntese. No primeiro, similar ao trabalho de Sahoo e colaboradores,¹⁸ adicionou-se 1 g de NTT-4 em 1,3 mL de AgNO₃ 0,073 mol L⁻¹, completando com água deionizada até 5 mL e deixando-se a solução no escuro por 24 h. Em seguida, a solução foi seca por cerca de 24 h a 80 °C e o material obtido foi calcinando a 600 °C por 90 min. Este catalisador foi denominado NTT-4-600/Ag+escuro. O segundo procedimento se assemelha ao primeiro, está baseado no trabalho de Ko e colaboradores,¹⁹ porém a solução de nanotubos e AgNO₃ foi deixada por 60 min sob agitação magnética em um reator batelada encamisado irradiado por uma lâmpada emitindo na região do ultravioleta para promover a redução da prata. Ao final, filtrou-se a vácuo, secando e calcinando nas mesmas condições do primeiro procedimento. O catalisador assim obtido foi denominado NTT-4-600/Ag+UV.

Dois catalisadores foram dopados com nanopartículas de ouro conforme procedimento análogo ao de Zhu e colaboradores.²⁰ No primeiro procedimento, adicionou-se 0,750 g de NTT-4 em 4 mL de uma solução de ouro coloidal na concentração de 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. A suspensão foi sonicada por 30 min e lavada com água destilada. O material resultante foi seco em estufa (24 h a 80 °C), separado em duas partes sendo que uma destas foi calcinada (120 min a 500 °C), resultando no catalisador NTT-4-500/Au^I. No segundo procedimento, adicionou-se 0,500 g de NTT-4-500 em 2,5 mL da mesma solução coloidal de ouro resultando no catalisador NTT-4-500/Au^{II}. O material foi submetido ao mesmo procedimento que o anterior até a etapa de secagem. A diferença entre os métodos é que no primeiro procedimento uma parte da amostra seca foi separada e calcinada após dopagem (500 °C por 120 min), enquanto que no segundo não houve calcinação após a dopagem.

A síntese do catalisador dopado com Zn baseou-se no trabalho de Liu e colaboradores.²¹ Para isso, 0,5 g de acetato de zinco foram dissolvidos em 100 mL de etanol absoluto, sob agitação magnética, por 30 min e na temperatura ambiente, para formação de uma suspensão transparente. Em seguida, os nanotubos foram adicionados sob forte agitação magnética. Então, distribuiu-se a suspensão obtida em 3 autoclaves de aço inoxidável revestidas com politetrafluoretileno e colocadas em estufa por 120 min a 130 °C. Após, filtrou-se a vácuo e lavou-se com água destilada. Ao final, secou-se por 24 h a 80 °C e calcinou-se a 600 °C por 120 min, produzindo o catalisador NTT-4-600/Zn.

Na dopagem com nanopartículas de paládio empregou-se a mesma metodologia que a do ouro. Adicionaram-se os nanotubos (NTT-4) em 2,5 mL de uma solução de nanopartículas de paládio na concentração de 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹. A suspensão foi sonicada por 30 min e deixada em repouso por 48 h. O material resultante foi seco em estufa (24 h a 80 °C) e finalmente calcinado (120 min a 500 °C). O catalisador preparado foi denominado NTT-4-500/Pd.

Caracterização

A estrutura cristalina das amostras foi analisada através de difração de raios X, medida em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação CuK_α. As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 10° a 70°, com uma tensão de aceleração de corrente aplicada de 30 kV e 10 mA, respectivamente. A área superficial foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) em

equipamento TriStar® II 3020 da Micrometrics®. A energia de *band gap* foi determinada utilizando-se dados de espectroscopia de refletância difusa, medidas em um espectrofotômetro UV-Visível Cary 100 Scan Spectrophotometer, Varian, com um assessorio para medidas de refletância difusa, na faixa de comprimento de onda de 200-600 nm usando-se, posteriormente, a função Kubelka-Munk.

Atividade fotocatalítica

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados em um reator de 50 mL, imerso em banho termostático para manter a temperatura em 30 °C. A fonte de luz visível foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W associada a um filtro de policarbonato para barrar os comprimentos de onda inferiores a 385 nm. Para luz ultravioleta foi utilizada uma lâmpada similar, porém com o bulbo modificado. A concentração de catalisador foi de 0,7 g L⁻¹, adicionado a 25 mL de rodamina B 20 mg L⁻¹. Optou-se por realizar os experimentos em pH natural da RhB (4,3), pois a adição de novos íons na solução, necessários para ajuste de pH, poderia interferir nos resultados. A suspensão, inicialmente, foi mantida no escuro, sob agitação magnética e aeração por 60 min para se atingir o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a suspensão foi exposta à radiação por 60 min. As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa e cateter e armazenadas em *ependorfs* protegidos da luz. Para remoção do catalisador, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 5000 rpm. Para determinação da concentração de rodamina B foi realizada leitura em espectrofotômetro Varian Cary 100 a 553 nm, sendo que as amostras foram diluídas 10 vezes. Os ensaios foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Energia de *band gap* (E_g)

A Tabela 1 apresenta os valores de E_g e os valores dos comprimentos de onda a partir dos quais não ocorre absorção de radiação pelo material. É possível verificar que, para um mesmo pH de síntese, o aumento da temperatura de calcinação foi acompanhado por uma redução da E_g. Nos fotocatalisadores dopados foi possível verificar que o metal dopante promove uma redução na energia de *band gap* e, assim, um aumento na atividade fotocatalítica, conforme esperado.¹² Todos os catalisadores sintetizados, exceto os não calcinados, apresentaram um valor de E_g menor ou igual ao precursor P-25 Degussa. Entretanto, a absorção de radiação em comprimentos de onda na região do visível, por si só, não assegura um aumento na atividade fotocatalítica, pois esta depende, dentre outros fatores, da taxa de recombinação das espécies fotogeradas.

Área superficial e volume de poros

A área superficial (S_{BET}), o diâmetro e o volume de poros das amostras foram determinados por meio do método BET. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 2 e ilustrados nas Figuras 1 e 2.

Na Tabela 2 verifica-se um aumento significativo da área específica e do volume de poros dos nanotubos (antes da dopagem e da calcinação) quando comparados com o catalisador comercial P-25 Degussa. Além disso, o aumento na temperatura de calcinação promove uma sinterização dos microporos, o que leva a uma diminuição nos volumes totais de poros, a um aumento no diâmetro médio dos mesmos e a uma diminuição da área superficial. A respeito do pH de síntese, Lee e colaboradores²³ citam que a remoção do íon sódio na etapa de lavagem proporciona o aumento da área específica, o que pode ser observado nas amostras NTT-4 e NTT-7, ambas calcinadas a 600 °C.

Tabela 1. Energias de *band gap* determinadas pelos espectros de absorção UV-Visível com os respectivos comprimentos de onda

Catalisador	E_g (eV)	λ (nm)
P-25 Degussa	3,34	371,25
NTT-4	3,41	363,63
NTT-4-500	3,29	376,89
NTT-4-600	3,19	388,71
NTT-7	3,49	355,29
NTT-7-500	3,33	372,36
NTT-7-600	3,15	393,64
NTT-4-600/Zn	3,13	396,16
NTT-4-600/Cu	3,11	398,70
NTT-4-500/Pd	3,15	393,64
NTT-4-600/Ag+escuro	3,16	392,40
NTT-4-600/Ag+UV	3,18	389,90
NTT-4-500/Au ^I	3,23	383,89
NTT-4-500/Au ^{II}	3,27	379,20

Tabela 2. Área superficial, diâmetro e volume de poros dos NTTs e fotocatalisadores dopados

Catalisador	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Dp (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)
P-25 Degussa	56	4,8	0,07
NTT-4	280	5,3	0,45
NTT-4-500	150	5,5	0,21
NTT-4-600	101	6,3	0,18
NTT-7	287	4,8	0,41
NTT-7-500	90	5,3	0,15
NTT-7-600	68	5,5	0,10
NTT-4-600/Zn	59	5,8	0,09
NTT-4-600/Cu	89	7,2	0,18
NTT-4-500/Pd	168	6,0	0,24
NTT-4-600/Ag+escuro	117	5,6	0,17
NTT-4-600/Ag+UV	84	5,4	0,12
NTT-4-500/Au ^I	141	6,5	0,23
NTT-4-500/Au ^{II}	95	6,3	0,17

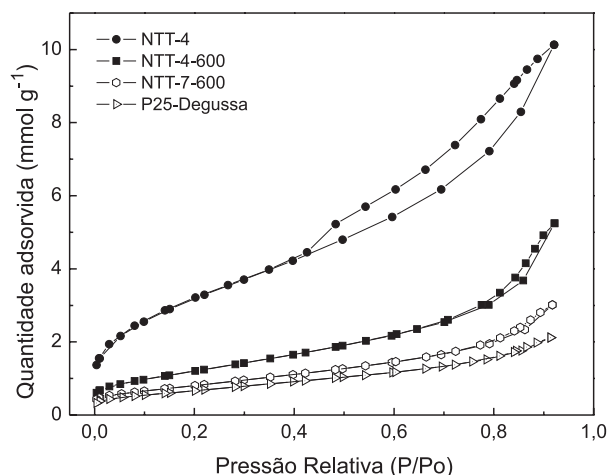
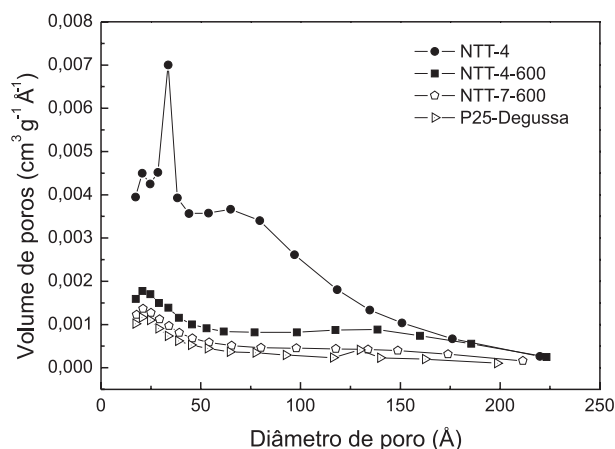
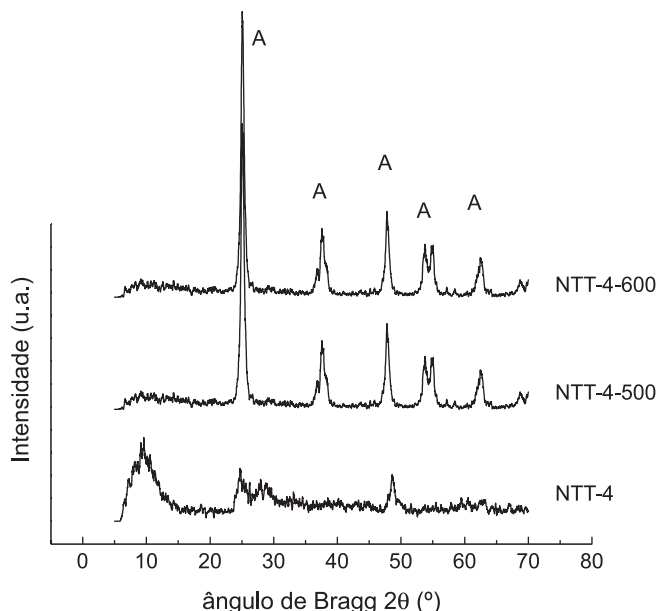
Em relação à dopagem, observa-se que as amostras dopadas com zinco (NTT-4-600/Zn), cobre (NTT-4-600/Cu), prata (um dos procedimentos, NTT-4-600/Ag+UV) e com ouro (NTT-4-500/Au^I e NTT-4-500/Au^{II}) provocam uma diminuição no valor da área específica em relação à amostra não dopada, diferente do que acontece com a amostra dopada com paládio (NTT-4-500/Pd) e outro procedimento com prata (NTT-4-600/Ag+escuro).

As Figuras 1 e 2 mostram as isotermas de adsorção e a distribuição de volume e diâmetro dos poros de alguns dos precursores obtidos. Embora todas as amostras tenham sido caracterizadas, são apresentados apenas os perfis das amostras não dopadas, como exemplo, pois como mostra a Tabela 2, a presença do metal dopante pouco alterou as características do precursor.

As isotermas são do tipo IV com curvas de histerese H3, de acordo com a classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), e a distribuição de diâmetro de poros permite afirmar que são estruturas com mesoporos (de acordo com a União Internacional de Química Aplicada – IUPAC).

Análises de DRX

A Figura 3 apresenta as análises de difração raios X realizadas para as amostras do NTT-4, NTT-4-500 e NTT-4-600. Observa-se

**Figura 1.** Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores P-25 Degussa, NTT-4, NTT-4-600 e NTT-7-600**Figura 2.** Distribuição de poros dos catalisadores P-25 Degussa, NTT-4, NTT-4-600 e NTT-7-600**Figura 3.** Difratogramas de raios X dos catalisadores NTT-4-600, NTT-4-500 e NTT-4 (A = anatase)

que o difratograma da amostra que não foi calcinada, NTT-4, é típico para material amorfo, o que prova a necessidade da calcinação para ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina. Além disso, quanto maior a temperatura de calcinação, mais definidos são os picos, o que evidencia um aumento da cristalinidade do material. Nas temperaturas estudadas não houve formação de rutilo, o que indica que, nesse caso, é necessária uma temperatura superior a 600 °C para que haja a conversão de anatase para rutilo.

O processo de dopagem nos nanotubos de TiO₂ não promove a formação de novos picos, conforme pode ser visto na Figura 4, que apresenta difratogramas de alguns dos catalisadores dopados. Os difratogramas dos catalisadores dopados com Au, Pd e Cu também não apresentaram picos característicos desses metais e optou-se por não incluí-los na figura.

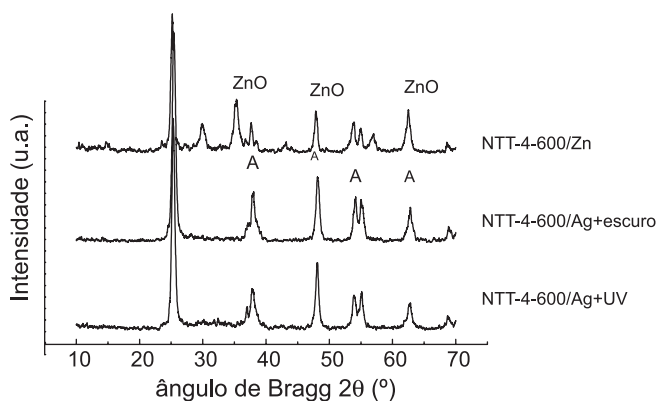


Figura 4. Difratogramas de raios X dos catalisadores NTT-4-500/Zn, NTT-4-600/Ag+escuro (A = anatase)

Resultado semelhante foi obtido por Chai e colaboradores,²⁴ que avaliaram o efeito da variação da temperatura de calcinação (400 a 700 °C) nas características de NTTs dopados com prata. Destaca-se que apenas no difratograma da amostra dopada com zinco é possível verificar pico de ZnO na amostra, entendendo-se que as nanopartículas estão aglomeradas.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 5 apresenta a imagem das nanopartículas de ouro depositadas sobre os NTTs antes da calcinação. Nessa figura pode-se observar a estrutura dos nanotubos com diâmetros em torno de 10 nm, bem como a presença de nanoesferas de ouro.

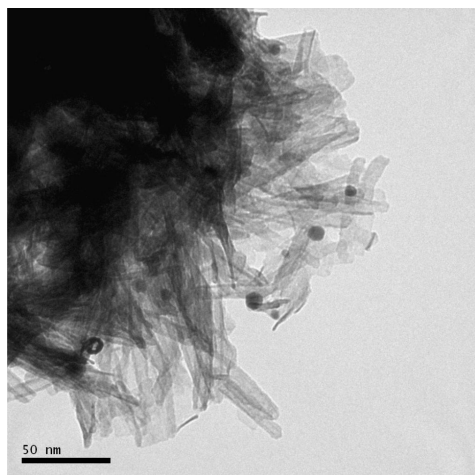


Figura 5. Imagens da MET de NTT-4 dopado com Au. Aumento 500 K

A figura em questão exemplifica o que ocorre com os demais catalisadores dopados. Imagens apresentando nanopartículas de Au, nanotubos sintetizados, nanopartículas de Pd sobre nanotubos não calcinados e o catalisador NTT-4-500/Au^I podem ser observadas nas Figuras 1S a 5S, material suplementar.

Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi avaliada comparando-se a velocidade específica de reação (k) obtida na degradação de rodamin B e, também, pelo percentual total de degradação alcançado após 60 min de reação. O valor de k foi calculado assumindo-se que a reação seja de pseudo-primeira ordem, com base em estudos anteriores.²⁵ Foram realizados ensaios preliminares para se estabelecer as concentrações de catalisador e substrato que maximizam o percentual de degradação quando a reação ocorre no aparato experimental empregado no presente trabalho.

Os ensaios de degradação sob radiação UV foram realizados nas seguintes condições: concentração do catalisador 0,70 g L⁻¹, concentração de RhB de 20 mg L⁻¹, temperatura de operação de 30 °C, pH 4,3 e radiação UV de 54 W m⁻².

Em testes realizados na ausência de catalisador, observou-se que após 60 min de reação, sob radiação UV, o valor de C/C₀ caiu para 0,86, o que indica que 14% do corante foi degradado por fotólise UV. Nos experimentos realizados sob radiação visível, a fotólise ocasionou 4% de degradação após 60 min de reação. Os resultados que passam a ser apresentados se referem à degradação total (fotólise e fotocatalise). A Tabela 3 mostra os respectivos valores da velocidade específica de reação (k) dos catalisadores estudados e a Figura 6 apresenta o percentual de degradação do corante após 60 min de reação sob radiação UV.

Tabela 3. Velocidades específicas de reação dos ensaios sob radiação UV e Visível*

Catalisador	k _{UV} x 10 ³ (min ⁻¹)	k _{Vis} x 10 ³ (min ⁻¹)	k _{UV} /k _{Vis}
P-25 Degussa	43,4	2,6	16,69
NTT-4-500	30,0	2,8	10,71
NTT-4-600	31,4	1,5	20,93
NTT-4-600/Zn	10,2	1,5	6,80
NTT-4-600/Cu	10,8	2,3	4,70
NTT-4-500/Pd	49,5	3,0	16,50
NTT-4-600/Ag+escuro	21,8	4,6	4,74
NTT-4-600/Ag+UV	10,6	3,3	3,21
NTT-4-500/Au ^I	12,7	4,3	2,95
NTT-4-500/Au ^{II}	9,5	1,5	6,33

*C_{cat} = 0,70 g L⁻¹, C_{RhB} = 20 mg L⁻¹, T = 30 °C, pH = 4,3, I_{rad UV} = 54 W m⁻² e I_{rad Vis} = 120 W m⁻²

A amostra dopada com paládio apresentou um bom desempenho em comparação com as demais amostras dopadas. O valor encontrado de k foi de 49,5 x 10⁻³ min⁻¹, muito próximo do catalisador comercial P-25, que é de 43,4 x 10⁻³ min⁻¹, e superior ao da amostra não dopada NTT-4-600 que apresenta um k de 31,4 x 10⁻³ min⁻¹, proporcionando uma degradação de 93% do corante em 60 min de ensaio fotocatalítico. As demais amostras dopadas apresentaram valores inferiores da velocidade específica de reação em relação à amostra de nanotubos não dopada e ao catalisador comercial.

Os ensaios de degradação sob radiação visível foram realizados nas mesmas condições que os ensaios sob UV, porém com intensidade de radiação de 120 W m⁻². A Figura 7 apresenta o percentual de degradação do corante após 60 min de reação.

Dentre as amostras dopadas, as que apresentaram os melhores resultados foram NTT-4-500/Pd, com uma velocidade específica de

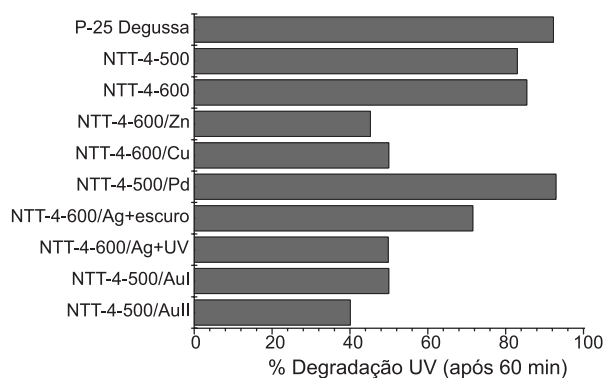


Figura 6. Percentual de degradação do corante sob a radiação UV após 60 min de reação ($C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{rhb} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,3$ e $I_{rad} = 54 \text{ W m}^{-2}$)

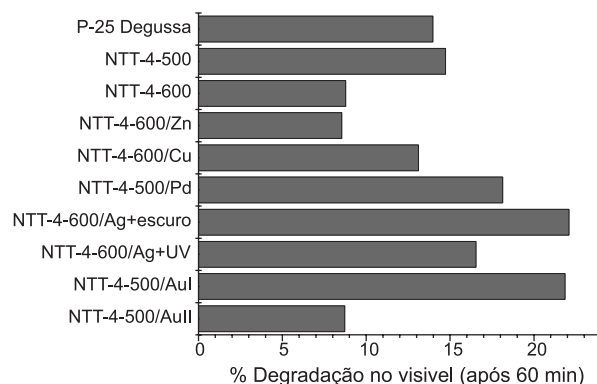


Figura 7. Percentual de degradação do corante sob a radiação visível após 60 min de reação ($C_{cat} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$, $C_{rhb} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,3$ e $I_{rad} = 120 \text{ W m}^{-2}$)

reação para radiação visível de $3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, NTT-4-600/Ag+escuro ($k = 4,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), NTT-4-500/AuI ($k = 4,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e NTT-4-600/Ag+UV com $k = 3,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

De maneira geral, os catalisadores são mais ativos sob radiação UV do que sob radiação visível; para o P-25, por exemplo, a relação k_{UV}/k_{VIS} é 16,7. A dopagem com prata proporcionou aumento do k_{VIS} para ambas as amostras, de tal maneira que a relação k_{UV}/k_{VIS} passa a ser de 4,74 (NTT-4-600/Ag+escuro) e 3,21 (NTT-4-600/Ag+UV). Segundo Ko e colaboradores,¹⁹ a modificação da superfície de TiO_2 com partículas de Ag proporciona um aumento na atividade fotocatalítica devido à inibição da recombinação dos pares elétron/vacância.

CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou relacionar a atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO_2 dopados com diferentes metais com o tratamento dado ao material após a síntese. Observou-se que: (i) uma síntese em pH levemente ácido (4,0) favorece a atividade fotocatalítica; (ii) o aumento da temperatura de calcinação proporciona a formação de uma fase mais cristalina (anatase), aumentando a atividade fotocatalítica, porém com a diminuição da área superficial específica e volume de poros; e também que: (iii) a dopagem com metais leva a valores de energia de *band gap* menores do que os das amostras não dopadas, indicativo de que podem ser ativadas com radiação de comprimentos de onda maiores.

O catalisador comercial P-25 Degussa apresentou o melhor desempenho sob radiação UV, degradando 93% de RhB em 60 min de reação. Sob radiação visível, entretanto, algumas amostras de nanotubos dopados apresentaram boa atividade fotocatalítica,

superando o precursor P-25. Dentre estas, as que apresentaram os melhores resultados foram NTT-4-500/Pd, NTT-4-600/Ag+escuro, NTT-4-500/AuI e NTT-4-600/Ag+UV.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que a dopagem com metais é um dos caminhos a ser percorrido na busca de materiais que apresentem boa atividade fotocatalítica sob radiação visível.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figuras 1S a 5S mostram fotografias obtidas com microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de TiO_2 (NTT-4 e NTT-7) bem como nanopartículas de Au e o catalisador NTT-4-500/AuI e nanopartículas de Pd depositadas sobre NTT-4. Essas figuras estão disponíveis em <http://quimicanova.sbj.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- Chiron, S.; Fernandes-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E.; *Water Res.* **2000**, *34*, 366.
- Chen, D.; Ray, A. K.; *Water Res.* **1998**, *32*, 3223.
- Prestes, T. H.; Gibbon, D. O.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 798.
- Nakamura, L. K. O.; Vaz, J. M.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1173.
- Yang, S. G.; Quan, X.; Li, X. Y.; Liu, Y. Z.; Chen, S.; Chen, G. H.; *Chem. Phys.* **2004**, *6*, 659.
- Guo, Y. F.; Quan, X.; Liu, N.; Zhao, H. M.; Chen, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4422.
- Chen, W.; Guo, X.; Zhang, S.; Jin, Z.; *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9*, 1173.
- Einaga, H.; Ibusuki, T.; Futamura, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 285.
- Kozlova, E. A.; Vorontsov, A. V.; *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 114.
- You, X. F.; Chen, F.; Zhang, J. L.; Anpo, M.; *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 247.
- Costa, L. L.; Prado, A. G. S.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *201*, 45.
- Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C.; *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.
- Ou, H.; Lo, S.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58*, 179.
- Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Niihara, K.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
- Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malaguiti, A. R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2181.
- In, S.; Orlov, A.; Garcia, F.; Tikhov, M.; Wright, D. S.; Lambert, R. M.; *Chem. Commun.* **2006**, *40*, 4236.
- Han, C.; Li, Z.; Shen, J.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 215.
- Sahoo, C.; Gupta, A. K.; Pal, A.; *Desalination* **2005**, *181*, 91.
- Ko, S.; Benerjee, C. K.; Sankar, J.; *Composites B: Eng.* **2011**, *42*, 579.
- Zhu, B.; Sui, Z.; Wang, S.; Chen, X.; Zhang, S.; Wu, S.; Huang, W.; *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1097.
- Liu, G.; Li, G.; Qiu, X.; Li, L.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *481*, 492.
- Wang, M.; Dao, G.; Hu, L.; *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1996.
- 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.
- Chai, L. Y.; Wei, S. W.; Peng, B.; Li, Z. Y.; *Trans. Nonf. Metals Soc. Chin.* **2008**, *18*, 980.
- Soares, E. T.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 29.