



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Estudo de Nanopartículas de TiO_2 dopadas com V: Avaliação da Eficiência Catalítica

Caio Tabox de Freitas

Orientador: Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender

Exame de Defesa apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS

Agosto/2022

Dedico este trabalho aos meus professores,
pelos conhecimentos partilhados, pela paciência e
carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me proporcionado esta chance de poder aprender mais e participar deste projeto que agrega mais à minha vida acadêmica.

Sou grato à minha mãe que acreditou que eu seria capaz de continuar meus estudos e superar os obstáculos.

Agradeço ao meu orientador André Luís de Jesus Pereira por confiar em mim e podermos trabalhar em equipe foi sensacional, grato pelo aprendizado que recebi.

Agradeço ao meu co-orientador e atual coordenador Heberton Wender por ter proporcionado o local onde realizei as pesquisas e abrir meu entendimento.

Agradeço ao professor Samuel por participar da minha banca ajudar a melhorar este trabalho.

Agradeço à professora Marcilene Cristina Gomes pela síntese das amostras, por participar da banca e auxiliar à melhoria deste trabalho.

Agradeço ao professor Argemiro Soares da Silva Sobrinho por participar da banca auxiliando os trabalhos que foram feitos.

Agradeço a cada aluno que me auxiliou durante o período de testes no laboratório da UFMS.

Grato ao grupo de materiais fotônicos e energia renovável Mafer da UFGD, por disponibilizar o ambiente de pesquisa favorável para realização deste trabalho,

Agradeço profundamente ao grupo de pesquisa Nanophoton e à instituição UFMS, que possibilitou portas abertas em todo o período de estudo que tive.

Agradeço à CNPQ (conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico) por disponibilizar esta vaga de pesquisa onde pude melhorar e muito meus conhecimentos e apreciar a linha de pesquisa da qual fiz parte.

Estudo de Nanopartículas de TiO₂ dopadas com V: Avaliação da Eficiência catalítica

Resumo

Atualmente muitos pesquisadores têm como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam harmônicas com o meio ambiente, ecologicamente limpas, seguras e sustentáveis. A degradação de contaminantes orgânicos por meio dos processos catalíticos de adsorção que utilizam reações de semicondutores dopados com elevada área superficial que interagem com o adsorvato tem sido bastante estudada. Dentre os óxidos semicondutores, o dióxido de titânio TiO₂ tem sido o catalisador mais estudado para a degradação de diferentes corantes. No entanto, devido as grandes limitações do TiO₂ como catalisador na oxidação de corantes, outros meios podem ser utilizados para melhorar sua eficiência. Assim, a busca por novos materiais que apresentam boa atividade catalítica para adsorver e degradar contaminantes está aumentando. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo preparar nanoestruturas dopadas com TiO₂ dopadas com diferentes concentrações de vanádio (V) para estudar suas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas e, conseqüentemente, sua eficiência nos processos de degradação de corantes orgânicos. As nanoestruturas de TiO₂, que foram preparadas utilizando o método dos precursores poliméricos, foram dopadas com as seguintes porcentagens de concentrações teóricas em mol de V em relação à concentração de Ti 0,0% (amostra pura), 0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3,0%. A caracterização das amostras foi realizada por meio de medidas de difração de raios X (DRX), espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os resultados indicam que as amostras cristalizam majoritariamente na fase anatase independente da concentração de V incorporado. Além disso, há um indicativo de que o vanádio incorpora de maneira substitucional ao Ti na rede do TiO₂. Foram realizados testes de adsorção (no escuro) de azul de metileno e foi constatado que o aumento da concentração de V incorporado promove um aumento significativo da adsorção do azul de metileno (AM) pelas nanopartículas e, ao mesmo tempo, o aumento da concentração de V promove uma diminuição de eficiência catalítica das nanopartículas.

Study of V-doped TiO₂ Nanoparticles: Evaluation of Catalytic Efficiency

Abstract

Currently, many researchers aim to contribute to the development of new technologies that are harmonic with the environment, ecologically clean, safe and sustainable. The degradation of organic contaminants by catalytic process, which uses reactions of doped semiconductors with high surface area that interacts with adsorbate. Among the semiconductor oxides, titanium dioxide (TiO₂) has been the most studied catalyst used for the degradation of different dyes. However, due a great limitation of TiO₂ as catalyst in order to oxides dyes another ways may be used to improve their efficiency. Thus, the search for new materials that present a good catalytic activity to adsorb and degrade contaminants is increasing. In this context, this work aimed to prepare nanostructures of TiO₂ doped with different concentrations of vanadium (V), To study their structural, vibrational, optical and electronic properties and, consequently, their efficiency in the degradation processes of organic dyes. The TiO₂ nanostructures, which were prepared using the polymeric precursor method, were doped with the following theoretical concentrations of V respect to the Ti: 0.0% (pure sample), 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0% and 3.0%. The characterization was carried out through X-ray diffraction (XRD), Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Adsorption tests (in the dark) of the methylene blue dye were carried out and where found that the increase in the incorporated V concentration promotes a significant increase in the adsorption of MB by the nanoparticles. At the same time, the increase of the V concentration promotes a decrease in the catalytic efficiency of the nanoparticles.

Sumário

1	Introdução.....	10
2	Objetivos	14
3	Revisão Bibliográfica.....	15
3.1	Adsorção	15
3.2	Dióxido de Titânio	19
4	Materiais e Métodos.....	21
4.1	Síntese das Nanopartículas de TiO_2	21
4.2	Síntese das Nanopartículas de Ti(V)O_2	24
4.3	Caracterização das Amostras	26
5	Resultados e Discussões.....	28
5.1	Caracterização das Nanopartículas de Ti(V)O_2	28
5.2	Testes de Adsorção e Fotodegradação	41
6	Conclusões	44
7	Trabalhos Futuros.....	45
8	Referências Bibliográficas	46
9	ANEXO A.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mecanismo geral da adsorção e dessorção (AMERI et al., 2020).....	15
Figura 2- Representação entre a superfície do substrato e as moléculas do adsorvato para a fisissorção e quimissorção (KENNEDY; MASEKA; MBULO, 2018).	16
Figura 3 - Fases cristalinas mais comuns do TiO ₂ : a) anatase, b) rutila, c) brookita. As esferas cinza clara representam os átomos de Ti e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.	20
Figura 4 – Representação da cadeia orgânica do (a) isopropóxido de Ti(IV) (“Titanium(IV) isopropoxide 99.999% trace metals basis Tetraisopropyl orthotitanate Sigma-Aldrich”, [s.d.]) (b) ácido cítrico anidro (“Citric acid monohydrate, ACS reagent, ≥99.0% HOC(COOH)(CH ₂ COOH) ₂ Sigma-Aldrich”, [s.d.]) e (c) citrato de titânio (MADRIZ et al., 2016).....	21
Figura 5 – Etapas da síntese das nanopartículas de TiO ₂ pelo método dos precursores poliméricos. Todas as etapas de síntese foram realizadas no laboratório de pesquisa do MaFER-UFGD em colaboração com a Prof ^a . Dr ^a . Marcilene Cristina Gomes – IFSP/São José dos Campos e com o Prof. Dr. Luis Fernando da Silva – UFSCar/São Carlos.	23
Figura 6 – Etapas da síntese das nanopartículas de Ti(V)O ₂ pelo método dos precursores poliméricos.	25
Figura 7 – Concentração de V efetivamente incorporado em função da concentração teórica. A linha vermelha corresponde ao ajuste linear realizado sobre os pontos experimentais.....	28
Figura 8 – Imagens de MEV das amostras de Ti(V)O ₂ dopadas com diferentes concentrações de V.	29
Figura 9 - Medidas de DRX das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com diferentes concentrações de V. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos relacionados à fase anatase do TiO ₂	31
Figura 10 – Evolução dos (a) parâmetros de rede e (b) tamanho médio dos cristalitos, (c) Strain e (d) Área Superficial Específica com o aumento da concentração de V incorporado nas nanopartículas de TiO ₂ . Estes resultados foram obtidos por meio do refinamento Rietveld realizado nas medidas de DRX.....	32
Figura 11 - Medidas de espalhamento Raman das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com diferentes concentrações de V. O <i>insert</i> representa a evolução do pico principal E _g da fase anatase em função da concentração de V incorporado.....	35
Figura 12- Influência da concentração de V na a) largura a meia altura e b) na área do modo vibracional E _g em 149 cm ⁻¹	35

Figura 13 – Espectros <i>survey</i> das medidas de XPS das nanopartículas de TiO ₂ dopadas com diferentes concentrações de V.	36
Figura 14 - Medidas de XPS de alta resolução do (a) Ti 2p e (b) O 1s. (c) e (d) representam a evolução da energia de ligação do Ti2p e O1s , respectivamente, em função da concentração de V incorporado. O <i>insert</i> da figura d represente a evolução da concentração dos radicais OH e/ou VO na superfície das nanopartículas.	38
Figura 15 - Medidas de XPS de alta resolução (a) da região correspondente ao V 2p e (b) do topo da banda de valência das amostras de Ti(V)O ₂ . No <i>insert</i> da figura (a) e (b) apresentamos a evolução das energias de ligação das componentes do pico correspondente ao V 2p e da energia de <i>bandgap</i> em função da concentração de V incorporado, respectivamente.	39
Figura 16 – Curva de calibração de AM.	41
Figura 17 – Curvas de adsorção do AM pelas nanopartículas de TiO ₂ dopadas com V. C ₀ representa a concentração de AM inicial e C e concentração medida após o tempo correspondente.	42
Figura 18 – Quantidade (em mg) de AM adsorvido por grama de Ti(V)O ₂ para as amostras dopadas com diferentes concentrações de V.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição das técnicas de caracterização das nanopartículas de TiO_2 puro e dopados com V.	27
Tabela 2 – Compilação das propriedades estruturais das nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V obtidas por meio do refinamento Rietveld.	32

1 Introdução

Após a revolução industrial do século XVIII, muitos produtos químicos começaram a ser consumidos na agricultura, frigoríficos e de corantes em geral. Impulsionados pela alta demanda de consumos, tais eventos desencadearam um grande descarte de resíduos orgânicos e inorgânicos em efluentes (LAYSANDRA et al., 2017; JAWAD et al., 2016).

Estes adventos ocasionam muitos problemas ambientais e riscos à saúde humana. Existem atualmente, mais de 100,000 corantes e ao todo são produzidos cerca de 7×10^5 toneladas por ano. O consumo de corantes no mundo todo ultrapassa 10×10^3 toneladas por ano e são despejados em lençóis freáticos cerca de 100 toneladas por ano (JAWAD et al., 2016; YAGUB et al., 2014a).

Desta forma, um dos corantes que vem sendo investigado em muitas pesquisas científicas e que vale destacar devido seu fácil manuseio em testes de adsorção é o azul de metileno, pois é um corante básico e catiônico, ionizável em água e de estrutura molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ tratando-se de um composto orgânico, aromático e heterocíclico, utilizado em indústrias têxteis e de papel. O contato com este corante pode causar irritações nos olhos, falta de ar, sensação de queimadura na língua, vômitos, náusea, confusão mental etc. Corantes básicos são originados de nitrogênios carregados positivamente e átomos de enxofre em sua estrutura (FREITAS, RODRIGO MARLIÉRE DE, 2018; JAWAD et al., 2016 LAYSANDRA et al., 2017).

A adsorção é uma técnica promissora de amplo uso para tratamento de águas residuais, além de possuir um excelente custo-benefício utiliza reações químicas naturais para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (LAYSANDRA et al., 2017; JAWAD et al., 2016; YAGUB et al., 2014a).

Encontrar um adsorvente de baixo custo vem sendo um desafio para a comunidade científica atual, pois o adsorvente necessita atender os requisitos de eficiência no processo de adsorção (LAYSANDRA et al., 2017; JAWAD et al., 2016).

Atualmente, são feitos diversos testes de eficiência de adsorção com muitos materiais, mas além desses quesitos, ainda resta encontrar um adsorvente que seja harmônico ao meio ambiente e abundante para uso (LAYSANDRA et al., 2017; JAWAD et al., 2016).

O TiO_2 é um semicondutor quimicamente estável e biocompatível, muito utilizado em coloração de tintas, testes de foto catálise e que desperta o interesse nas pesquisas de adsorção. Um material promissor e abundante na natureza que, se for sintetizado em nanopartículas, adquire elevada área de superfície dependendo de sua fase, o que pode ser muito interessante

para pesquisas do tipo que envolvem reações catalíticas (JARAMILLO-FIERRO; GAONA; VALAREZO, 2022).

Os metais de transição têm um significado muito importante para a dopagem no TiO_2 por promoverem sítios ativos e reações redox. Um dos materiais que vem se destacando para dopar o TiO_2 apropriadamente é o Vanádio, que recebe um destaque como um catalisador seletivo por sua capacidade de conversão de compostos orgânicos em indústrias de petróleo, químicas e de meio ambiente (TAK et al., 2022; GANNOUN et al., 2019).

Quando o TiO_2 é dopado com vanádio, já foi observado que este apresenta a propriedade de melhorar a capacidade de gerar vacâncias de oxigênio (TAK et al., 2022; BUSCA; ELMI; FORZATTI, 1987). Um bom adsorvente é caracterizado por possuir alta seletividade e grande capacidade de adsorção (KOH et al., 2020; BUSCA; ELMI; FORZATTI, 1987).

O TiO_2 na forma de pó nanométrico pode ser sintetizado com adsorventes porosos em sua estrutura e não utiliza reagentes tóxicos, possui maior área de superfície fazendo que a adsorção seja um método mais rápido e eficiente que a foto catálise (SCRIMIERI et al., 2020; MIARALIPOUR et al., 2018).

Há quatro fatores a se observar no TiO_2 para ser adequado à realização de testes, leva-se em consideração sua composição química, tamanho da partícula, morfologia e porosidade (MOHAMED; AL-ESAIMI, 2006).

Devido a melhora significativa relativa da adsorção ser referente a porosidade do material adsorvente, determinar o tamanho dos poros impacta no resultado catalítico definindo três tipos de porosidades, como a microporosa, mesoporosa e macroporosa (MIARALIPOUR et al., 2018).

Das porosidades citadas acima, cada uma afeta de diferentes formas no processo de adsorção, por cada uma possuir características diferentes de tamanhos e controles químicos em suas estruturas (MIARALIPOUR et al., 2018).

Aquecer o TiO_2 dopado com Vanádio em temperaturas de até 500 °C melhora a eficiência catalítica da amostra e evita a troca de fase do dióxido de Titânio de Anatase para a Rutila, contribuindo para uma adsorção mais eficiente (KHAKPASH; SIMCHI; JAFARI, 2012; TAK et al., 2022).

Dopar o TiO_2 com Vanádio possibilita gerar grupos funcionais tais como os radicais hidroxilas com baixos níveis de energia. Desta forma, CHANG et al. (2020) verificou que dopar o TiO_2 com certa quantidade de Vanádio pode influenciar a melhora da performance catalítica da amostra, devido ao aumento da superfície de área e diminuição do tamanho do grão criando

mais sítios ativos na superfície e possibilitando maior degradação de corantes (CHANG et al., 2020;SHAO et al., 2016;GANNOUN et al., 2019).

O TiO_2 tem sido obtido por diferentes métodos de síntese, como a reação de estado sólido, oxidação direta, deposição de vapores químicos, eletrodeposição, método sonoquímico, sol-gel, hidrotermal convencional, solvotermal e *sputtering* (MALEKSHAHI BYRANVAND et al., 2013). Dentre estes, métodos baseados em sínteses químicas apresentam-se promissores, pois possibilitam a obtenção de materiais nanoestruturados de uma forma controlada no que diz respeito a sua morfologia e composição química (MALEKSHAHI BYRANVAND et al., 2013 ;SCZANCOSKI, 2011).

A busca de materiais com novas morfologias e tamanhos de partículas ajudou a popularizar o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini que, apesar de já serem amplamente utilizados, ainda possuem diversos parâmetros a serem explorados. O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química por permitir o uso de diferentes temperaturas e concentrações de ácido cítrico e cátions metálicos, permitindo o controle da estequiometria e da morfologia das partículas, uma melhor homogeneidade composicional e uma baixa toxicidade na preparação de pós nanométricos (PECHINI, 1967;DING et al., 2008;GAMA et al., 2009).

Na técnica de Pechini as reações químicas são hidrolíticas e produzem um polímero que, após a calcinação, forma um óxido. O método envolve basicamente duas reações químicas: a formação do quelato complexo constituído de ácido carboxílico, o agente quelante e a matriz metálica, seguida por sua poliestерificação com excesso de polialcool (ZAKI; KABEL; HASSAN, 2012). Os reagentes normalmente usados nessa aplicação são o ácido cítrico e o etilenoglicol (XU et al., 2005). Uma das características dos pós preparados por esta técnica é o tamanho nanométrico das partículas (RIBEIRO et al., 2018), o que os torna interessantes para aplicação na adsorção.

Considerando o que foi exposto acima, este trabalho teve como principal objetivo a síntese de nanopartículas de TiO_2 puras e dopadas com vanádio (V) utilizando o método dos precursores poliméricos modificado (PPM). Inicialmente, fizemos testes de síntese do TiO_2 puro utilizando o método PPM utilizando concentrações de ácido cítrico (AC) e isopropóxido de titânio (IT) nas proporções de 2:1, 3:1 e 4:1 e diferentes temperaturas de calcinação. Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de V (0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0% e 5,0% em mol) utilizando concentrações de AC:IT de 2:1. As amostras obtidas foram caracterizadas por meio de medidas de difração de raios X (DRX), espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG), espectroscopia de

raios X por dispersão em energia (EDX), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Além disso, foram feitos testes de degradação do azul de metileno (AM) utilizando as nanopartículas puras e dopadas como catalisadores.

2 Objetivos

2.1. Objetivos gerais

O objetivo geral desta dissertação consiste em estudar as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e eletrônicas de nanopartículas TiO_2 puras e dopadas com V (Ti(V)O_2), visando sua aplicação na degradação de contaminantes orgânicos. Espera-se que o trabalho contribua para um melhor entendimento de como as diferentes concentrações de dopantes afetam as propriedades do TiO_2 e como estas estão relacionadas com a eficiência catalítica do mesmo.

2.2. Objetivos específicos

Para atingir os objetivos gerais, é possível destacar os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização estrutural, morfológica e óptica das nanopartículas de Ti(V)O_2 ;
- ii) Avaliar a influência da incorporação de diferentes concentrações de dopantes nas propriedades das nanopartículas;
- iii) Investigação das propriedades catalíticas dos materiais na degradação do corante azul de metileno (AM).

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Adsorção

O Mecanismo da adsorção, concentra o aumento da massa de uma solução de um componente em particular na superfície ou entre a interface de duas fases. A nível molecular, ocorre um desequilíbrio de forças de atração normais, que agem, tanto em líquidos como em sólidos para a superfície do plano (D. FAUST; M. ALY, 1987; HEALY, 1974; TIEN, 2018).

Portanto, o componente ou substância que se concentra na superfície de um sólido é chamado de adsorvato, a superfície ou plano que atrai o adsorvato para sua interface é chamada de adsorvente (YAGUB et al., 2014b).

O mecanismo de adsorção geral é apresentado pela figura 1.

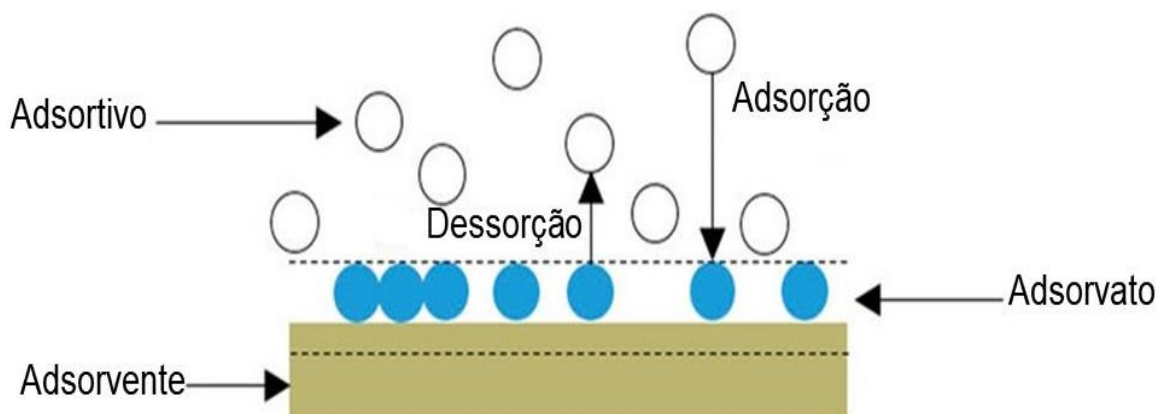


Figura 1- Mecanismo geral da adsorção e dessorção (AMERI et al., 2020)

O impacto na eficiência da adsorção ocorre através da melhora significativa do processo, em fatores como a frequência de colisão, o aumento de sítios ativos que podem afetar significativamente a adsorção, aumento da concentração de gradiente entre líquido e sólido e o aumento da transferência de massa (GUSAIN; BUX, 2021).

As ligações fracas decorrentes da adsorção são chamadas de fisissorção, pois envolvem apenas forças intermoleculares ou forças de van der Waals, enquanto as ligações consistentes são chamadas de quimissorção, processo em que há a formação de ligações químicas entre a molécula ou átomo do adsorvato e a superfície do adsorvente (D. FAUST; M. ALY, 1987; D. FAUST; M. ALY, 1987 ; YAGUB et al., 2014b).

A Fisissorção não gera compartilhamento ou transferência de elétrons, permite ocorrer dessorção na mesma temperatura. Este processo pode ser reversível e lento devido aos efeitos da difusão dos elementos, diferente da Quimissorção que é baseada em ligações químicas pelas

trocas ou compartilhamento de elétrons se tornando um processo irreversível (D. FAUST; M. ALY, 1987).

A **figura 2** mostra a diferença entre Quimissorção e Fisissorção:

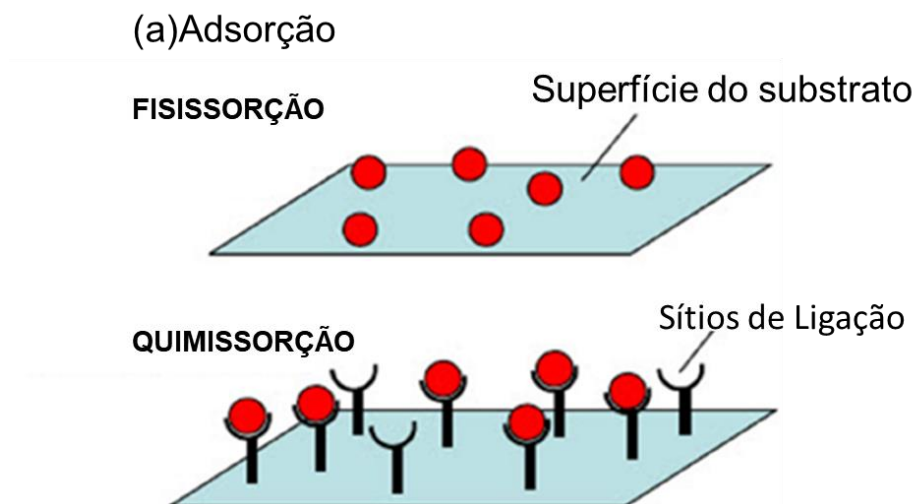


Figura 2- Representação entre a superfície do substrato e as moléculas do adsorvato para a fisissorção e quimissorção (KENNEDY; MASEKA; MBULO, 2018).

Os grupos funcionais tais como os radicais hidroxila quando estão presentes e em concentrações na superfície do catalisador desempenham um papel importante na capacidade de influenciar no mecanismo de adsorção (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; KOH et al., 2020). Para um processo eficiente de adsorção é necessário levar alguns fatores em consideração como o Ph, área de superfície, tempo de agitação, concentração inicial de corante e temperatura da solução (YAGUB et al., 2014a; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007).

A energia de adsorção entre o TiO_2 na fase anatase no plano (101) e as moléculas do azul de metileno, tem sido objeto de estudo na literatura científica. De acordo com os dados relatados, essa energia de adsorção é de -0.12 eV e o valor foi calculado pela equação $E_{ads} = E_{AM/Oxido} - E_{Óxido} - E_{AM}$ onde o E_{AM} é a energia do super sistema formada pelas energias de moléculas adsorvidas na superfície (eV), $E_{Óxido}$ é a energia limpa dos óxidos dada em eV e E_{AM} são as energias de moléculas isoladas no vácuo, também dadas em eV. É importante ressaltar que a energia negativa indica que o processo de adsorção é exotérmico, ou seja, ocorre liberação de calor durante a interação das moléculas do corante com a superfície do TiO_2 . Ainda de acordo com essas pesquisas, dois átomos de hidrogênio no grupo de metil do azul de metileno estabelecem conexões com um átomo de oxigênio em cada superfície, aumentando a estabilidade do corante com a superfície do TiO_2 quando há a presença de ligações de hidrogênio. Portanto, a adsorção fica mais estável quando a energia negativa é maior (JARAMILLO-FIERRO et al., 2021).

Jawad H. A. et al. (2016) relatou que em valores de Ph mais alcalinos, é possível existir a presença de cargas negativas sobre a superfície do adsorvente, o que contribui para a melhora da atração eletrostática com as cargas positivas do corante, demonstrando obter os melhores resultados na adsorção. (FARUQI; OKUDA; WILLIAMSON, 1967; PAL et al., 2018).

Em síntese, uma monocamada é formada sobre uma superfície geralmente sólida, quando moléculas orgânicas se organizam sobre ela (PARENTE, 2007).

Estruturas porosas melhoram a capacidade e seletividade da adsorção e o material adsorvente pode ser de três tipos microporosa, mesoporosa e macroporosa (MIARALIPOUR et al., 2018).

Em uma pesquisa de formação de monocamadas, Sellers et al. relatou a adsorção do enxofre com vários átomos de ouro, verificando que a superfície do ouro possui coordenadas irregulares a nível molecular, devido a posição da distribuição de seus átomos que derivam sítios de adsorção, conhecidos como “clusters” posicionados tanto em regiões mais elevadas quanto as menos elevadas (PARENTE, 2007).

O corante azul de metileno vem sendo usado como o principal agente nas reações de adsorção e absorção para identificar comportamentos de substâncias nocivas ao solo. O comportamento catiônico deste corante influencia na dissociação de sua substância por ligação química, evidenciando a troca de elétrons e consequente atração para a superfície do adsorvente (BARROSO, 1996).

Pal, Kamalesh et al. dopou o TiO_2 com o vanádio nas proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 100%. Apresentando área superficial específica de $\sim 174 \frac{m^2}{g}$ a amostra de 10% caracteriza o ponto de equilíbrio dos resultados obtidos (PAL et al., 2018).

Em um estudo realizado de catálise do sulfeto de difenil Radko, M. et al dopou o TiO_2 com 0,1 % de vanádio utilizando o método de impregnação e a amostra dopada aumentou gradualmente o efeito catalítico levando à maior oxidação do Ph_2S para Ph_2SO . Entretanto, o tratamento térmico alterou a fase do material da anatase para rutila em algumas amostras ocasionando mudanças no resultado e dentre outros metais que foram utilizados o TiO_2 dopado com o Vanádio superou outras amostras dopadas em sua performance catalítica possuindo área de superfície igual a $38 \frac{m^2}{g}$ (RADKO et al., 2020).

Após dopar o TiO_2 com 10% de vanádio (CHANG et al., 2020) verificou que a amostra exibiu a maior taxa de degradação de corantes e que esta possui melhor performance catalítica devido a sua extensa área de superfície de $96 \frac{m^2}{g}$ (CHANG et al., 2020).

Piewnuan et al. (2014) dopou o TiO_2 com o vanádio nas taxas de 2%, 20% e 30%, onde foi possível verificar que a amostra dopada superou a taxa de degradação do azul de metileno comparado a amostra de TiO_2 não dopado (PIEWNUAN et al., 2014).

Com 1% de Vanádio na estrutura do TiO_2 Si et al. (2020) utilizou o método de impregnação para realizar a dopagem dos materiais apresentando área de superfície de $79 \frac{m^2}{g}$ e volume de poro de $0,296 \frac{cm^3}{g}$ e com isso, alcançou maiores atividades catalíticas de conversão (SI et al., 2020).

Para a remoção de químicos orgânicos tóxicos TAK et al. (2022) realizou testes de dopagem do TiO_2 com o Vanádio através de Sol gel com 4% de dopagem de Vanádio na rede do TiO_2 . Íons substitucionais de V^{+5} na rede do Ti^{+4} foram substituídos e o material dopado apresentou eficiência de ~58% de degradação com tamanho de partícula de 90 a 15.8 nm e sua área de superfície chegou a $343.8 \frac{m^2}{g}$ (TAK et al., 2022).

Após dopar o TiO_2 com o Vanádio Koh et al. (2020) verificou que dez por cento de vanádio incorporado na rede do dióxido de titânio significou 68 % de adsorção do corante azul de metileno após 2 horas e 95% de adsorção após 24 horas.

3.2 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, tem sido extensamente estudado devido as suas propriedades físicas e químicas únicas, como alto índice de refração ($n = 2,7$), excelente transmitância óptica na faixa do visível e infravermelho próximo (*bandgap* $\sim 3,2$ eV) e alta constante dielétrica (a 1 MHz ~ 80) (PENG et al., 2004; MOR et al., 2006). Por esses e outros motivos, os estudos envolvendo o TiO_2 são hoje responsáveis por mais de 140 mil publicações na base ISI. Dentre os trabalhos mais citados, a maioria está relacionado com a utilização do TiO_2 na fotocatalise.

Renz (1921) publicou o primeiro estudo que relatou a redução parcial do TiO_2 durante a exposição à luz solar na presença de um composto orgânico, como o glicerol (LIU; HU; CHEN, 2012). Apesar do TiO_2 ter sido o primeiro, o ZnO foi por muito tempo, considerado a melhor opção de fotocatalisador. Entretanto, um problema associado com a fotodissolução do ZnO, atraiu a atenção dos pesquisadores para TiO_2 novamente (GAYA, 2014a). Em 1969, Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972) fizeram uma descoberta pioneira na fotoeletrólise das moléculas da água usando um anodo de TiO_2 rutila tipo n contra um cátodo de platina. Essa descoberta atraiu a atenção de todos na época resultando em uma grande quantidade de pesquisas no campo da conversão da energia dos fótons em uma fonte de energia alternativa. Hoje em dia, o TiO_2 e os materiais baseados em TiO_2 são de longe os mais atrativos para aplicação na fotocatalise (GAYA, 2014b).

O TiO_2 pode ser encontrado na natureza com três tipos distintos de estrutura cristalográfica: rutila, anatase e brookita (**Figura 3**) (MATSUMOTO et al., 2019). Entretanto, a maioria dos estudos é realizada sobre as fases anatase e rutila. Estas fases são compostas por íons de Ti ocupando a coordenada octaedral. A rutila é a fase termodinamicamente mais estável e conseqüentemente a fase mais abundante na natureza. A célula unitária da rutila possui dois átomos de Ti e quatro de O. Já a fase anatase é uma fase rara de se encontrar na natureza, embora TiO_2 de tamanho nanométrico tenha a tendência de formar esta estrutura. A célula unitária possui quatro átomos de Ti e oito de O. A brookita, que é uma fase metaestável do TiO_2 , possui a estrutura cristalina mais complexa e, por possuir uma aplicação muito limitada, poucos estudos foram realizados sobre esta estrutura. Foram realizados diversos esforços para entender a transformação irreversível de TiO_2 anatase para rutila que ocorre a alta temperatura, uma vez que uma ou outra fase é mais vantajosa dependendo da aplicação. Na fotocatalise é preferencialmente utilizado o TiO_2 anatase devido a sua alta fotoreatividade (SCLAFANI; PALMISANO; DAVÌ, 1991) enquanto TiO_2 rutila é bastante utilizado em pigmentos devido a

sua eficiência no espalhamento de luz (BRAUN, 1997). Esta transformação de fase depende de vários fatores, tais como tamanho das partículas (RANADE et al., 2002), concentração de dopantes (ARBIOL et al., 2002) atmosfera de reação, etc (SO et al., 2001). Foi demonstrado que rutila macrocristalina é mais estável que anatase macrocristalina. Porém ocorre uma inversão nesta estabilidade quando o tamanho das partículas se torna menor que 14 nm (GAMBOA; PASQUEVICH, 1992). A dependência da fase cristalina em função do dopante é uma área da pesquisa ainda aberta (JANISCH; GOPAL; SPALDIN, 2005) e como objetivo intermediário deste projeto, espera-se contribuir para um melhor entendimento destas transformações em nanopartículas dopadas com metais de transição.

Além da importância das propriedades do TiO_2 , há de se destacar o fato deste material poder ser produzido por técnicas relativamente simples e de baixo custo. Dentre estas técnicas, pode-se citar o método PPM, a qual apresenta como principais vantagens: excelente reprodutibilidade; obtenção de nanopartículas de alta pureza química; facilidade de dopagem com elementos diversos; entre outras. Desta forma, e de acordo com recentes trabalhos (YU et al., 2019; EL JABBAR et al., 2019), as nanopartículas de TiO_2 preparadas por PPM e voltados a aplicação em fotocatalise apresentam grande potencial para desenvolvimento e otimização.

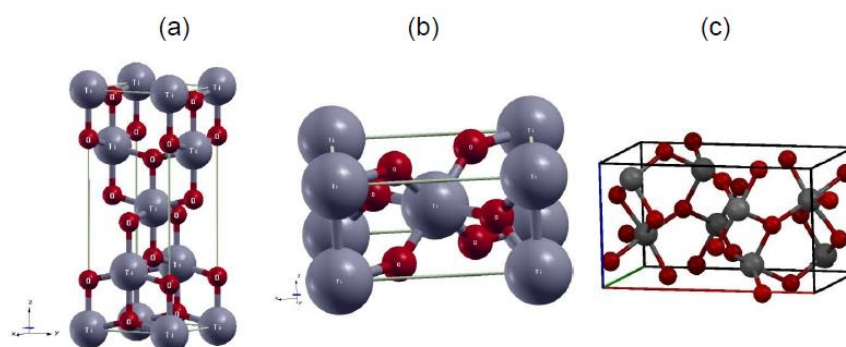


Figura 3 - Fases cristalinas mais comuns do TiO_2 : a) anatase, b) rutila, c) brookita. As esferas cinza clara representam os átomos de Ti e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.

4 Materiais e Métodos

4.1 Síntese das Nanopartículas de TiO₂

Para a síntese das nanopartículas, o precursor base de TiO₂ foi o isopropóxido de titânio IV (abreviaremos para IT), Ti[OCH(CH₃)₂]₄ 97% P.A. (Alfa Aesar). Este composto é um alcoóxido metálico formado por uma cadeia orgânica, onde os oxigênios com carga parcial negativa estão ligados covalentemente ao átomo de Ti, com carga parcial positiva, formando uma estrutura tetraédrica como representado na 4a. Além disso, foi usado o ácido cítrico anidro (abreviaremos para AC) (C₆H₈O₇.H₂O) PA-A.C.S. (Synth) como agente quelante. Este ácido é o mais utilizado porque o íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil (Figura 44b).

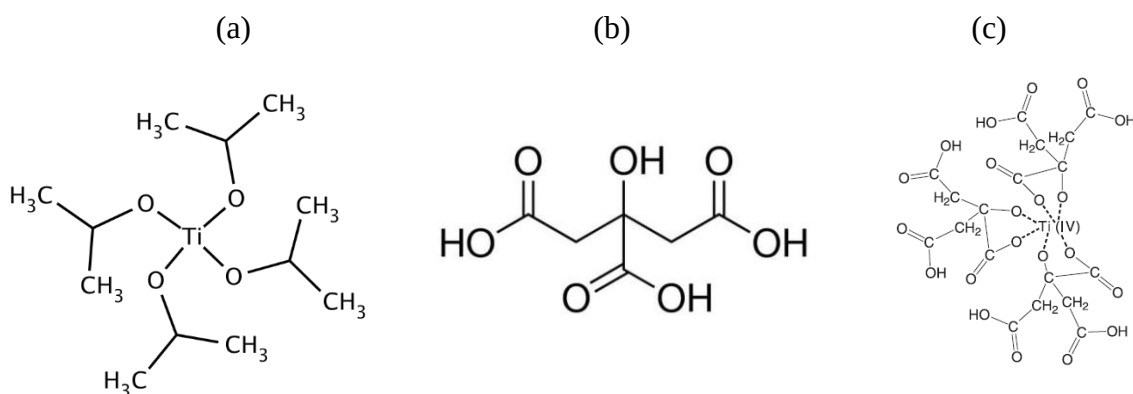


Figura 4 – Representação da cadeia orgânica do (a) isopropóxido de Ti(IV) (“Titanium(IV) isopropoxide 99.999% trace metals basis | Tetraisopropyl orthotitanate | Sigma-Aldrich”, [s.d.]) (b) ácido cítrico anidro (“Citric acid monohydrate, ACS reagent, ≥99.0% | HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ | Sigma-Aldrich”, [s.d.]) e (c) citrato de titânio (MADRIZ et al., 2016).

O citrato de titânio foi preparado pesando o AC em um béquer de 100 ml que, em seguida, foi transferido para um béquer de 1000 ml com água destilada. A solução foi colocada sobre uma placa aquecedora com agitação constante a 70°C. Após a homogeneização completa da solução foi adicionado lentamente o IT. Foi utilizada a razão molar de 2:1 de AC:IT. A solução permaneceu na mesma temperatura (70°C) e agitação constante durante 24 h para favorecer a etapa de esterificação e a formação do citrato de titânio (CT) (Figura 44(c)). Após atingir a temperatura ambiente, o CT foi filtrado (com o intuito de eliminar qualquer resíduo sólido da solução) e armazenado em um frasco de reagente graduado.

Em seguida, foi realizado o processo de gravimetria. Para este procedimento, foi retirada uma alíquota do citrato de titânio e transferida para o cadinho de platina que foi levado para um forno mufla a 900°C por 2h a uma taxa de aquecimento e resfriamento (resfriamento em

temperatura ambiente) de 10°C/min. Para determinar a quantidade de TiO₂ resultante, realizamos o seguinte cálculo:

$$G = \frac{\text{Massa do cadinho após trat. térmico} - \text{Massa do cadinho inicial}}{\text{Massa do citrato}}$$

Equação 1

Este processo é fundamental para determinar a quantidade (em volume) de etileno glicol utilizado no processo de polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol (MOURÃO et al., 2009a). Uma parte do CT foi reservada para posterior dopagem e outra foi levada novamente à placa aquecedora sob agitação. Ao atingir a temperatura de 70 °C, foi adicionado lentamente o poliálcool etileno glicol (C₂H₆O₂ – Synth) e elevada a temperatura para 120 °C, mantendo sob agitação vigorosa até a obtenção de uma resina polimérica transparente. Em seguida, esta resina foi levada ao forno a 300 °C por 2h a fim de eliminar a água do sistema. O material resultante foi macerado e peneirado em uma peneira de 270 mesh e, em seguida, levada ao tratamento térmico a pressão atmosférica em um forno mufla a 500 °C por 2h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento (natural) espontâneo. Esta etapa é essencial para eliminar a matéria orgânica e obter as nanopartículas de TiO₂ (MOURÃO et al., 2009b). O pó resultante foi novamente macerado e peneirado e armazenado em *eppendorfs* para posterior caracterização. Todos os passos do processo estão apresentados na **Figura 5**.

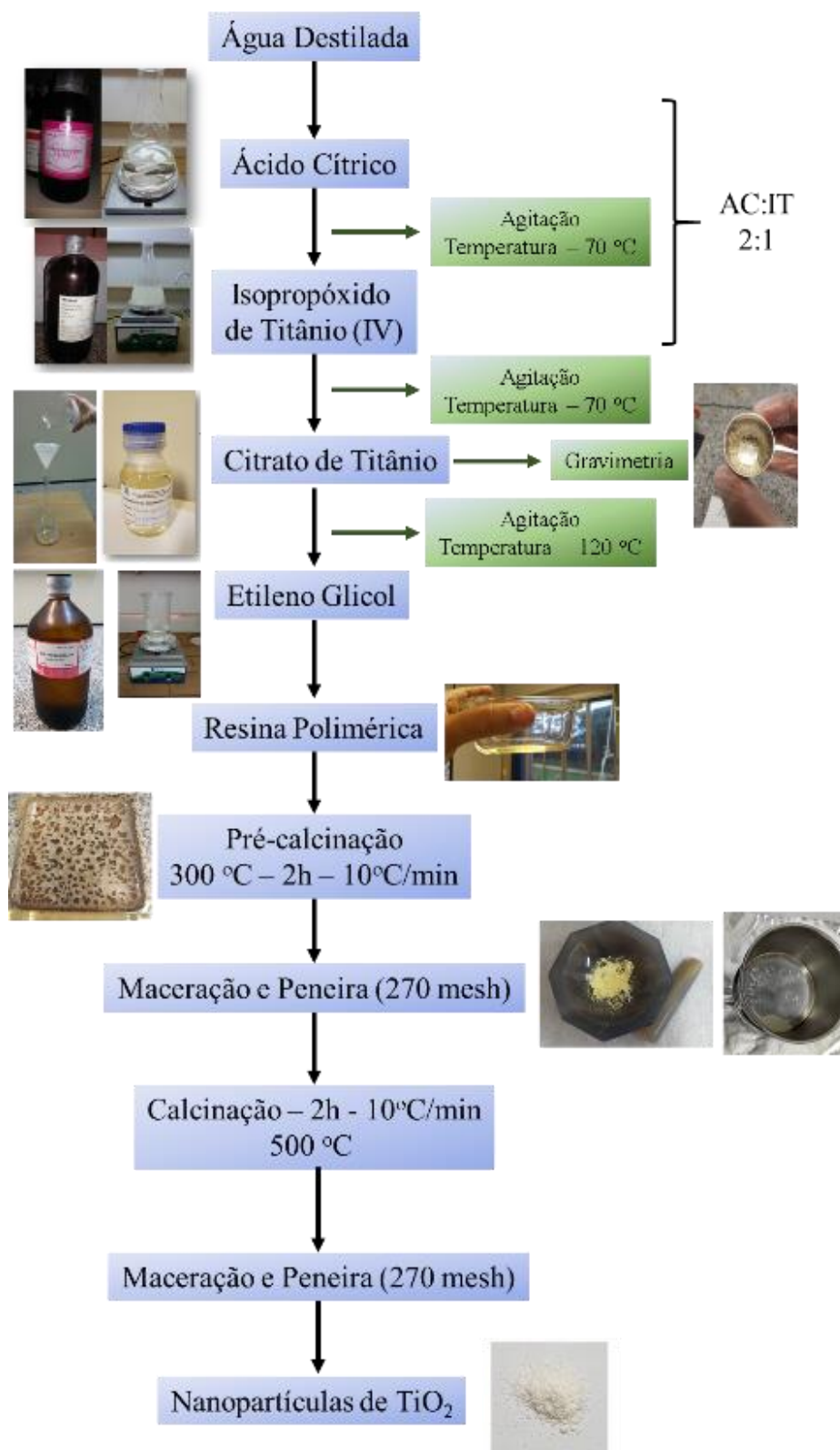


Figura 5 – Etapas da síntese das nanopartículas de TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos. Todas as etapas de síntese foram realizadas no laboratório de pesquisa do MaFER-UFGD em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Marcilene Cristina Gomes – IFSP/São José dos Campos e com o Prof. Dr. Luis Fernando da Silva – UFSCar/São Carlos.

4.2 Síntese das Nanopartículas de Ti(V)O_2

Após o processo de quelação foi adicionado ao CT o metavanadato de amônio (NH_4VO_3 – Anidrol) e Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - Synth) na razão 40%/60% em massa em relação ao AC, a fim de promover o processo de polimerização inorgânica e com isso obter uma resina de Ti(V)O_2 . As dopagens foram feitas nas seguintes concentrações: 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, e 3,0 % em mol de V. Em seguida, a resina passou por tratamentos térmicos que são feitos em duas etapas, sendo a primeira de pré-calcinação a 300 °C, por um período de 4 horas e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com o intuito de eliminar a maior parte de resíduos orgânico. O material pré-calcinado (que chamamos de “puff”) é macerado e peneirado, e assim levado à segunda etapa de calcinação à 500 °C, por um período de 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, o material foi novamente macerado e peneirado, sendo em seguida armazenado e identificado. A Figura 6 apresenta o processo de obtenção das nanopartículas de TiO_2 dopadas com V. Todos os passos do processo estão apresentados na **Figura 6**.

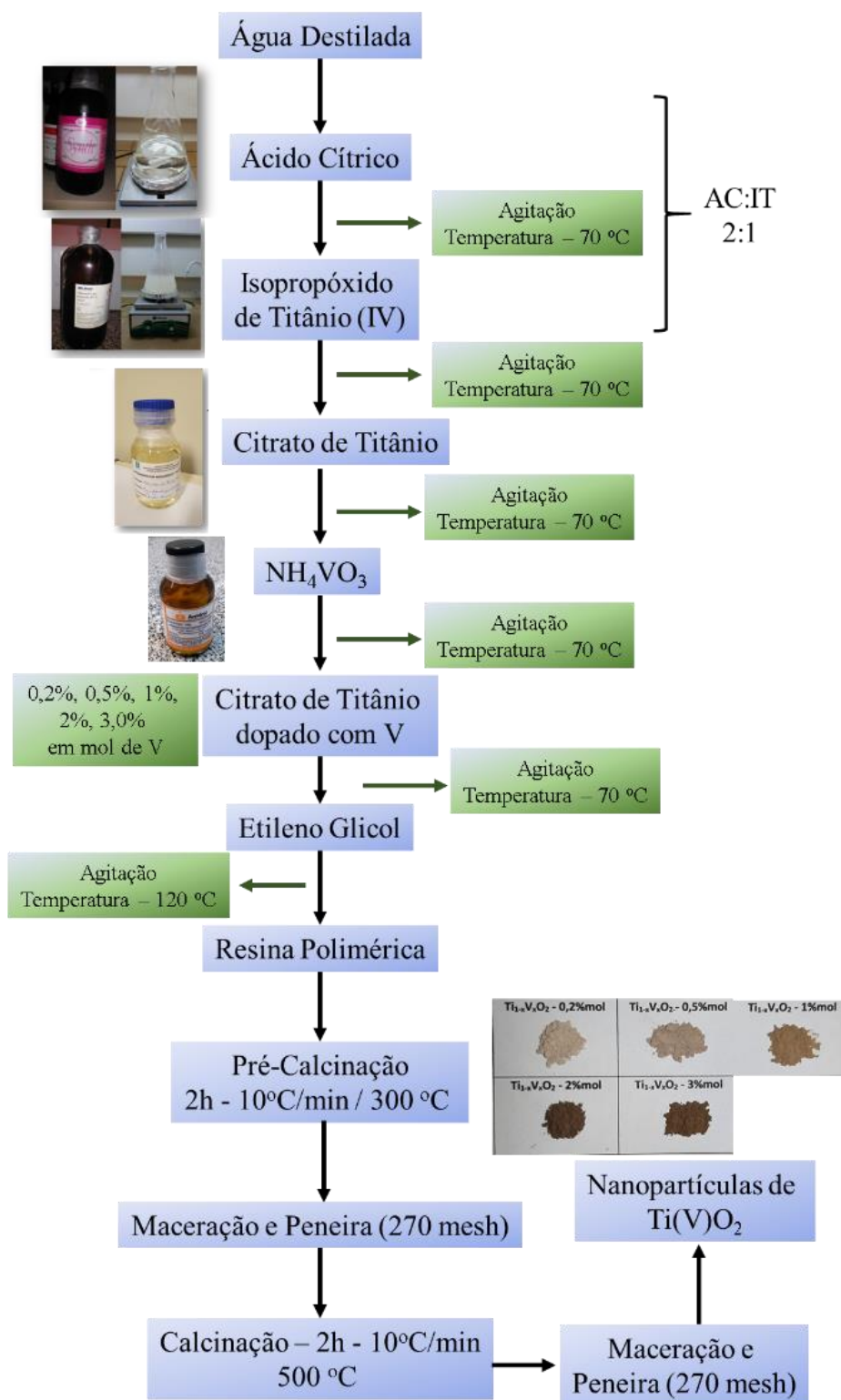


Figura 6 – Etapas da síntese das nanopartículas de Ti(V)O_2 pelo método dos precursores poliméricos.

4.3 Caracterização das Amostras

A caracterização estrutural básica das amostras foi realizada por meio de medidas de difração de raios X (XRD), espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As medidas foram realizadas por meio de colaborações estabelecidas com outros centros de pesquisa, como a Universidade Estadual Paulista (UNESP-Bauru), Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA- São José dos Campos), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-São José dos Campos) e Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM-Campinas).

As propriedades morfológicas das nanopartículas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Já as propriedades microestruturais foram analisadas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Informações a respeito da composição química e dos tipos de ligações químicas existentes nos filmes foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

A Tabela 1 apresenta resumidamente as técnicas, a marca e o modelo dos equipamentos utilizados, as características investigadas por cada técnica e o local onde os equipamentos utilizados se encontram. É importante ressaltar que as medidas de XPS foram realizadas no CNPEM em duas ocasiões via submissão de projeto (Proc. N° 16536 - Estudo dos efeitos da concentração de Ácido Cítrico e Isopropóxido de Ti na preparação de nanopartículas de TiO_2 dopadas com Mn pela técnica dos Precursores Poliméricos; Proc. No 18194 - Estudo da incorporação de diferentes concentrações de V em nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos).

Tabela 1 - Descrição das técnicas de caracterização das nanopartículas de TiO₂ puro e dopados com V.

Técnica de caracterização	Equipamento utilizado	Objetivo da análise	Modo de Operação	Laboratório
MEV - FEG	Mira 3 Tescan	Morfologia	Magnificação: 100kx; intensidade do feixe: 10 eV; detector no modo elétrons secundários.	LABAS - INPE
MEV/EDX	Oxford: VEGA 3 TESCAN XMU	Morfologia e composição química		LPP-ITA
DRX	PANalytical Empyrean	Análise microestrutural	Modo Theta-2Theta. Porta amostra em rotação de 16 rpm. Fonte de raios-X de cobre e monocromador para difração Cu K _α .	LPP-ITA
Espectroscopia Raman	Horiba Evolution	Análise microestrutural	Laser: 532 nm. Grade de difração: 600 linhas/mm. Tempo de aquisição: 30 segs. Acumulações: 2.	LPP-ITA
XPS	K-Alpha, da Thermo Scientific	Energia de ligação e composição química	Fonte de excitação: Al K _α (hν = 1486,69 eV). Operando em 120W.	CNPEM

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização das Nanopartículas de Ti(V)O_2

A concentração de V efetivamente incorporada às nanopartículas foi determinada por meio de medidas de EDX nos mesmos microscópios eletrônicos onde foram realizadas as medidas de MEV. As imagens das medidas podem ser encontradas no anexo A. Como pode ser observado na **Figura 7**, a concentração em %mol de V incorporado foi relativamente menor do que o esperado pelos cálculos estequiométricos realizados previamente às sínteses. Entretanto, observamos um comportamento praticamente linear da concentração de V incorporado. Estas perdas de vanádio estão ligadas ao método dos precursores poliméricos, utilizado na obtenção dos pós nanométricos por ser um processo em que ocorre perda de massa e formação de agregados durante a calcinação (BEZERRA, 2015). Fazendo um ajuste linear na concentração de V incorporado obtemos uma relação de $\sim 0,5$ % de V incorporado para cada 1% em mol calculado.

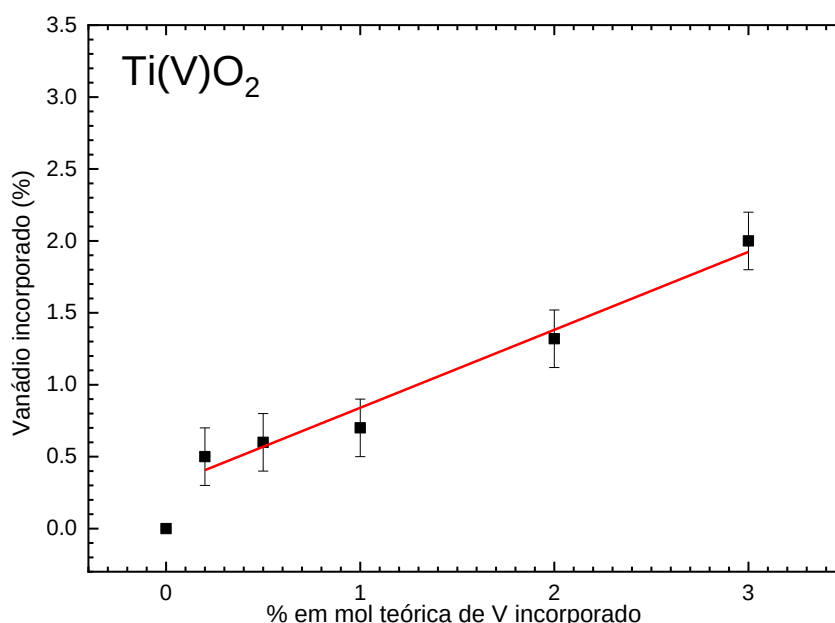


Figura 7 – Concentração de V efetivamente incorporado em função da concentração teórica. A linha vermelha corresponde ao ajuste linear realizado sobre os pontos experimentais.

A **Figura 8** apresenta as imagens apenas de MEV obtidas para as amostras de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V. Como pode ser observado, há uma tendência dessas nanopartículas se aglomerarem em partículas maiores, o que dificulta estimar seu real tamanho. Esta aglomeração fica mais evidente nas amostras dopadas com 0,5% e 0,6% de V, onde não foi feito nenhum tratamento prévio à caracterização. Para realizar as medidas nas

outras amostras, as mesmas foram diluídas em álcool e submetidas ao ultrassom por 15 min. Em seguida a solução foi gotejada no *stub* e seca em uma mufla a 60 °C. Todo este procedimento foi realizado imediatamente antes da medida ser realizada. Apesar disso, na **Figura 8** ainda é possível constatar a aglomeração das nanopartículas. Ainda assim, é possível identificar que os aglomerados são formados por partículas da ordem de 20 nm, independente da concentração de V incorporado.

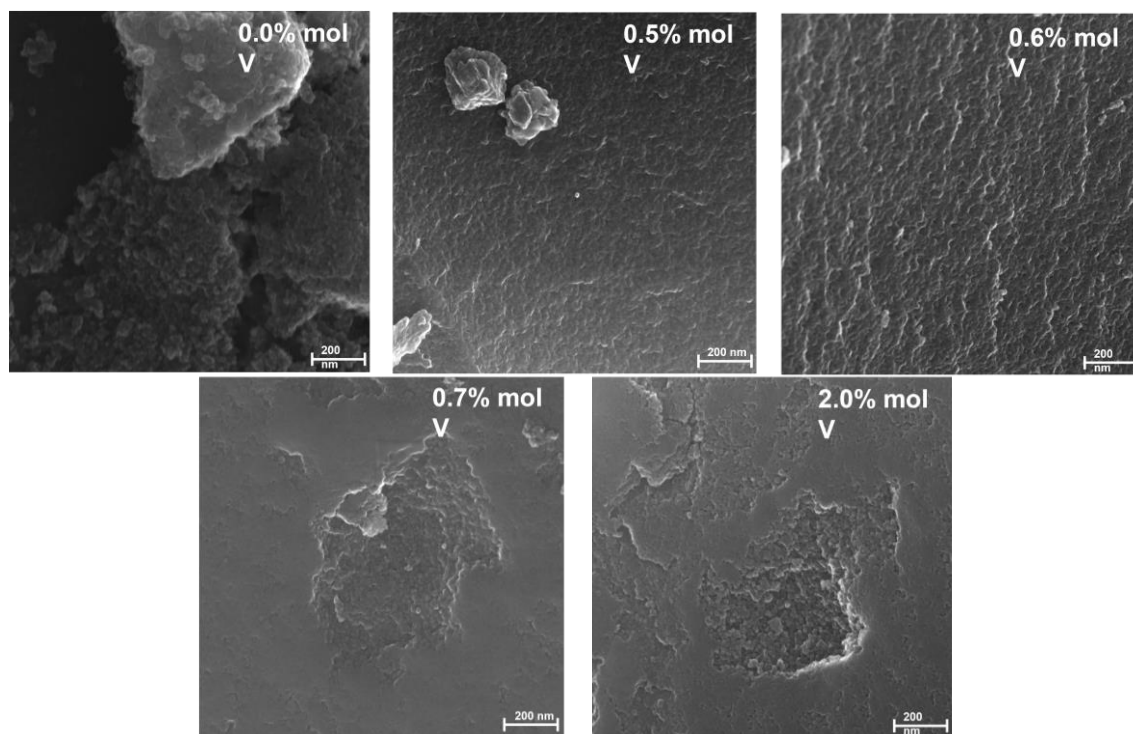


Figura 8 – Imagens de MEV das amostras de Ti(V)O_2 dopadas com diferentes concentrações de V.

Na **Figura 9** apresentamos as medidas de DRX das nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V. Como pode ser observado, todos os picos de difração observados correspondem à fase anatase do TiO_2 , independente da concentração de V incorporado. Não identificamos nenhum pico relacionado ao óxido de vanádio (V_2O_5 ou V_2O_4), indicando que todo o vanádio presente nas amostras foi incorporado na rede cristalina do TiO_2 . Caso haja uma fração de óxido de vanádio, este está presente em uma quantidade relativamente pequena e dispersa, de tal modo que pode ser desconsiderado. Estas medidas nos permitiram realizar um refinamento Rietveld utilizando o programa Highscore (DEGEN et al., 2014). Para a realização destes refinamentos, utilizamos apenas o arquivo cif (*Crystallographic Information Framework*) da fase anatase do TiO_2 (HORN; SCHWERDTFEGER; MEAGHER, 1972) e não alteramos as posições atômicas. Os principais resultados obtidos por meio do refinamento Rietveld estão apresentados na Tabela 2.

Na Figura 10a é mostrado o comportamento dos parâmetros de rede a e c da célula unitária da anatase em função da concentração de V incorporado. Primeiramente observamos que não houve variações significativas no parâmetro a em função da concentração de V, ficando em torno de 3,787(1) Å. Já o parâmetro c , até a concentração de 0,6% apresenta uma tendência de aumento, saindo de 9,502(1) Å da amostra de TiO₂ puro para 9,5143(5) Å da amostra dopada com 0,6% de V (aumento de 0,12%) este aumento é significativo, pois a estrutura da célula unitária em 0.6% é maior e teoricamente dificulta a proporção da taxa de adsorção devido a diminuição da área superficial, um dos fatores predominantes para o sucesso do processo químico de degradação, (todas as taxas de erros das medidas estão sobre o mesmo tamanho do símbolo). Entretanto, aumentando a concentração de V incorporado, observamos uma diminuição do parâmetro c para 9,505(1) Å e que permanece praticamente constante com o aumento da concentração de V. O refinamento Rietveld também nos permitiu estimar o tamanho médio dos cristalitos (TMC) utilizando a equação de Scherrer (PATTERSON, 1939) e Strain e os resultados estão apresentados na **Figura 10b** e 10c, respectivamente. Para a amostra pura, observamos um tamanho médio de cristalito de 11,1(6) nm e um Strain de 0,35(5) %. À medida que aumenta a concentração de V incorporado, o tamanho médio dos cristalitos (Strain) tende a aumentar (diminuir), chegando ao valor de 14,9(5) nm (0,094%) para a amostra dopada com 2,0% de V.

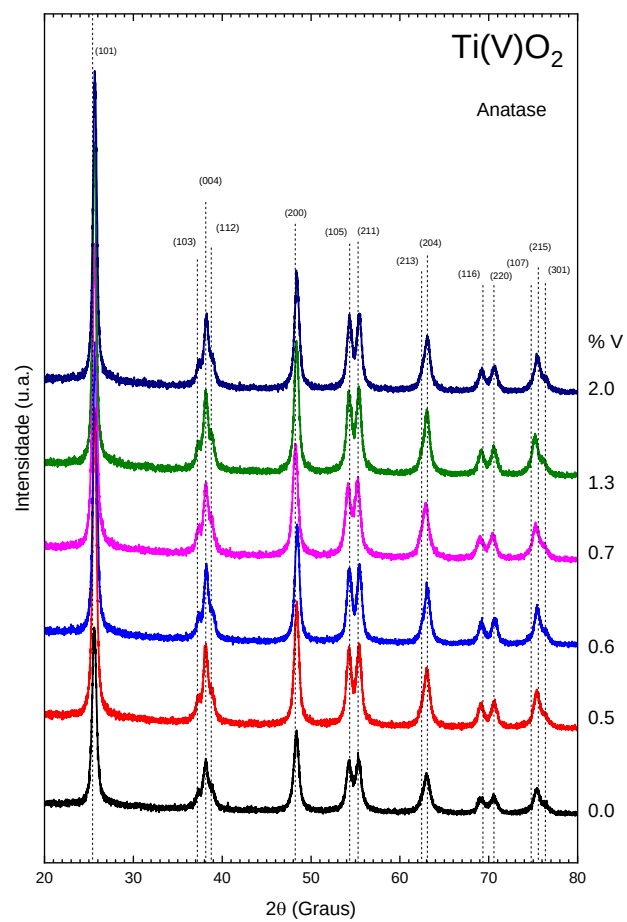


Figura 9 - Medidas de DRX das nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos relacionados à fase anatase do TiO_2 .

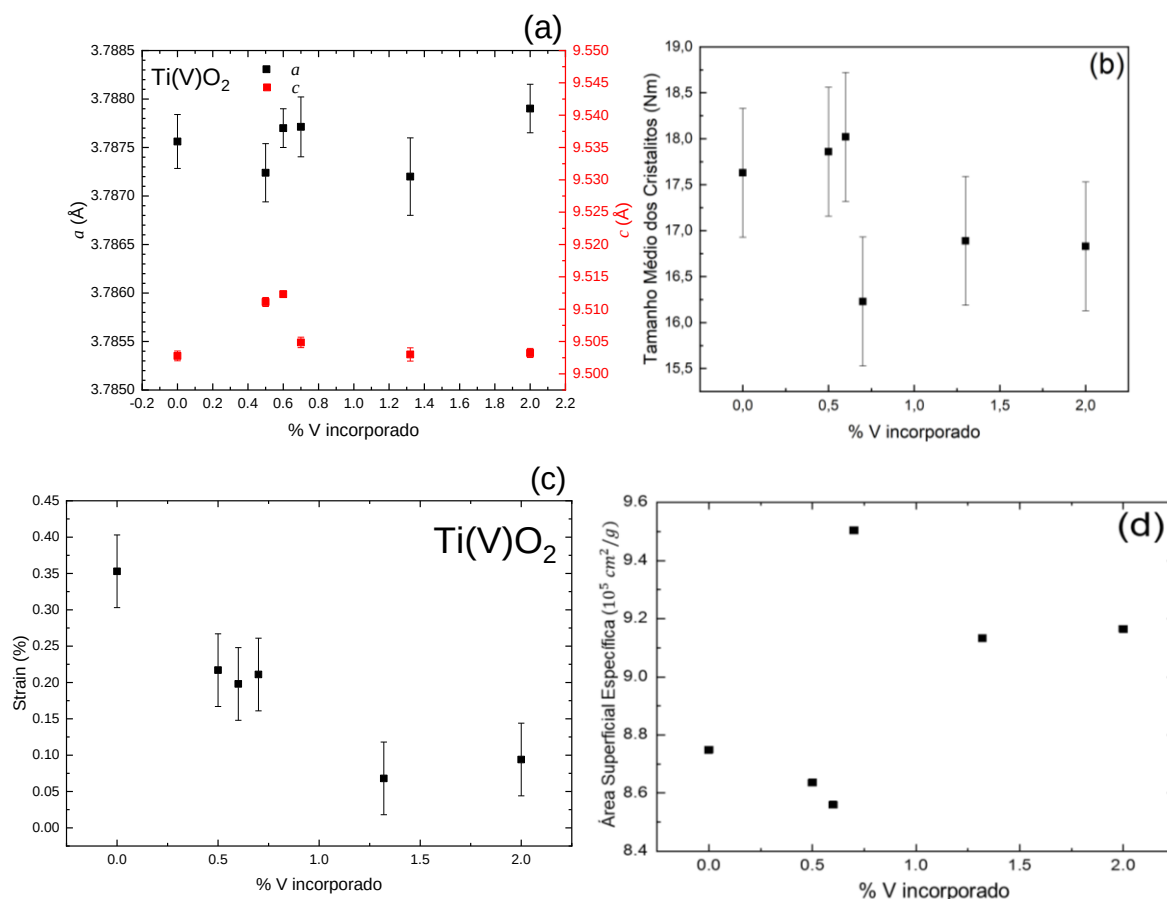


Figura 10 – Evolução dos (a) parâmetros de rede e (b) tamanho médio dos cristalitos, (c) Strain e (d) Área Superficial Específica com o aumento da concentração de V incorporado nas nanopartículas de TiO₂. Estes resultados foram obtidos por meio do refinamento Rietveld realizado nas medidas de DRX.

Tabela 2 – Compilação das propriedades estruturais das nanopartículas de TiO₂ dopadas com diferentes concentrações de V obtidas por meio do refinamento Rietveld.

Fórmula Química	a (Å)	c (Å)	TMC (Å)	Strain (%)	R _{exp} (%)	R _{wp} (%)	GoF
TiO ₂	3,786(2)	9,503(6)	176,3	0,353	9,47325	9,93028	1,09882
Ti _{0,995} V _{0,005} O ₂	3,787(1)	9,512(4)	178,6	0,217	8,43903	10,11004	1,43523
Ti _{0,994} V _{0,006} O ₂	3,787(1)	9,514(4)	180,2	0,198	8,75441	9,53916	1,18732
Ti _{0,993} V _{0,007} O ₂	3,787(2)	9,505(6)	162,3	0,211	7,03827	7,33577	1,08633
Ti _{0,987} V _{0,013} O ₂	3,787(3)	9,502(1)	168,9	0,068	7,74622	14,07766	3,30279
Ti _{0,98} V _{0,02} O ₂	3,787(2)	9,503(6)	168,3	0,094	8,51537	12,39012	2,11712

Referente às amostras dopadas da tabela 2, podemos notar alguns parâmetros conhecidos como R_{wp} e R_{exp} que são conhecidos como fatores de qualidade de refinamento (R) perfil ponderado e perfil esperado respectivamente, estes parâmetros possuem a finalidade de ajustar os valores no refinamento Rietveld. O fator de ponderação (R_{wp}) avalia o ajuste do peso amostral observado pelo programa, enquanto o fator de refinamento (R) esperado (R_{exp}) avalia o valor mais adequado ou o valor esperado. Ao comparar o R_{wp} e o R_{exp} , é possível determinar a melhor qualidade desse ajuste, expressa pela razão entre ambos, também conhecida como goodness of fit (GOF) que representa através deste cálculo uma estatística do quão bem as medidas foram feitas (YAHAYA; ABDULLAH; MOHAMAD, 2015; ZUÑIGA-IBARRA et al., 2019 ;SUTRISNO; ARISWAN; PURWANINGSIH, 2016). Essa relação entre os parâmetros R_{wp} e o R_{exp} permite avaliar se o modelo teórico é adequado para descrever os dados experimentais e indicam o quão bem as medidas se aproximam das previsões teóricas (KNAST J., 2000; TOBY, 2006; ZUÑIGA-IBARRA et al., 2019) .Os valores de densidade (ρ) para o material também puderam ser obtidos através do refinamento Rietveld. Foi obtido um valor de $\sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ através da razão entre a massa e o volume amostral, com isso, foi possível calcular uma estimativa da área superficial específica (S_a) para cada amostra, seguindo a Equação 2 (KAUR; SINGLA; SINGH, 2018).

$$S_a = \frac{6}{TMC * \rho}$$

Equação 2

onde TMC é o tamanho médio de cristalito e ρ é a densidade do material.

A Figura 10d mostra os valores de área superficial específica obtidos, em que a área superficial para o TiO_2 puro de $8.7 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ correspondendo a $87 \text{ m}^2/\text{g}$. Com o aumento da concentração de V incorporado, observamos uma diminuição da área superficial para as amostras com concentração de 0,5% e 0,6% $\sim 86 \text{ m}^2/\text{g}$ e $85 \text{ m}^2/\text{g}$ estes valores estão abaixo da área superficial do TiO_2 puro, porém ainda são maiores que 0.5% e 30% de dopagem de V feita por Chang, J. H., et. Al (2020) com valores de $51 \text{ m}^2/\text{g}$ e $79 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. TAK et al. (2022) relatou uma dopagem com 4 % de V e área superficial igual a $\sim 344 \text{ m}^2/\text{g}$, porém com temperatura de 400°C usada para calcinação devido o método de preparação que pode ter influenciado para aumentar significativamente a área superficial. Seguido de um aumento para a amostra de 0,7% e uma diminuição para as amostras de 1,3 e 2,0%, notando-se que para as amostras de 0,7, 1,3 e 2,0%, a área superficial é maior em relação ao material puro e com valores de $\sim 95, 91$ e $92 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, o que implicará diretamente na capacidade de adsorção

do material em relação ao AM apontando para uma melhora. Por métodos não convencionais Rodella B. C., Nunes O. A. L. (2002) doparam o TiO_2 com V nas concentrações de 3% à 9% e chegaram a valores baixos comparado aos outros estudos apresentados até então com área superficial de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ e $30 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente e são valores que seriam inviáveis de serem utilizados quando comparados com o resultado o qual apresentamos até o momento. Utilizando 0.3 mmol de V, Shao N. G. et al (2016) obteve área específica de $88 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondente a 0.03% em mol de dopagem, esse valor supera as concentrações de 0.5% e 0.6% deste estudo, porém com métodos diferentes.

RADKO et al. (2020) fez a dopagem com os valores de 2% em massa alcançando $33 \text{ m}^2/\text{g}$, com 5% chegou a $32 \text{ m}^2/\text{g}$ contudo, este estudo mostra um ganho significativo chegando a $92 \text{ m}^2/\text{g}$. Com 1 % de Vanádio. SI et al. (2020) dopou o TiO_2 e obteve área superficial de $79 \text{ m}^2/\text{g}$, já com um pouco mais que isso, com 1,3% a área superficial deste estudo chegou a $91 \text{ m}^2/\text{g}$ e alcançou maior rendimento mostrando ser um resultado mais eficiente.

Para complementar as caracterizações estruturais, foram realizadas medidas de espalhamento Raman que estão apresentadas na **Figura 11**. Como pode ser observado, os espectros apresentam apenas picos relacionados à fase anatase, corroborando com os resultados de DRX. Analisando o comportamento do pico E_g da fase anatase (*insert* da **Figura 11**), observamos que, com o aumento da concentração de V incorporado, há um deslocamento deste pico para menores frequências (*redshift*). Entretanto, acima da concentração de 0,6% de V incorporado, o pico principal E_g passa a sofrer um deslocamento para maiores frequências (*blueshift*), como pode ser observado no *insert* da **Figura 11**. Existe uma correlação entre a mudança de tamanho no parâmetro C e o deslocamento da banda do Raman com relação a posição original do Ti puro na **Figura 10a**.

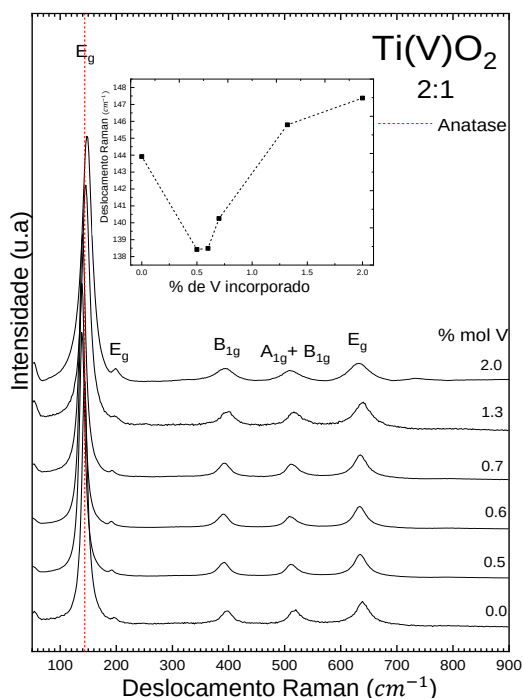


Figura 11 - Medidas de espalhamento Raman das nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V. O *insert* representa a evolução do pico principal E_g da fase anatase em função da concentração de V incorporado.

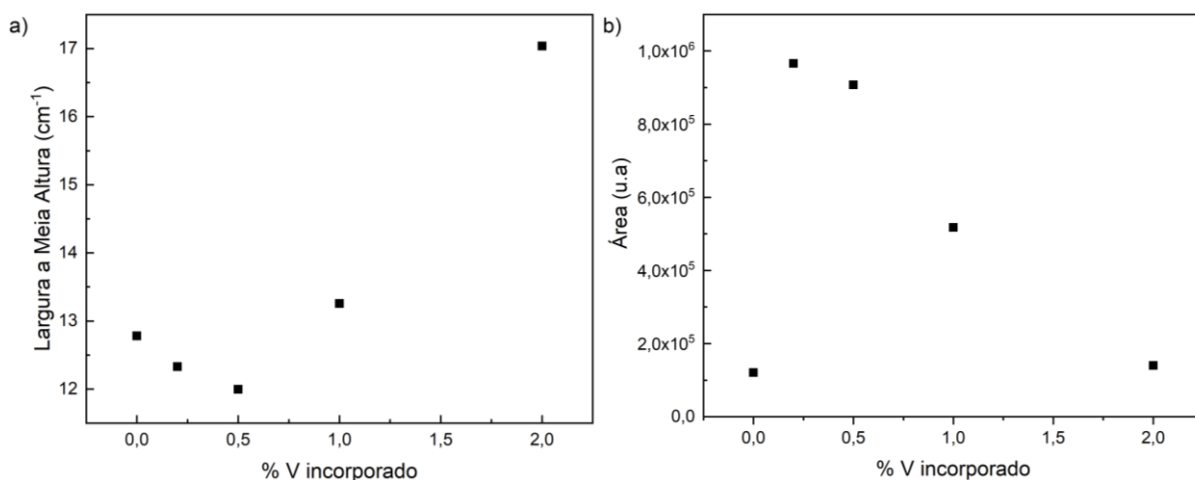


Figura 12- Influência da concentração de V na a) largura a meia altura e b) na área do modo vibracional E_g em 149 cm^{-1} .

Na **Figura 12** é possível notar os gráficos referentes à largura a meia altura do pico E_g no Raman que será apresentado a seguir. Observamos valores para baixas concentrações de vanádio até 0,5% em mol, diferente da amostra de TiO_2 pura que possui LMA (largura a meia altura dada em cm^{-1}) maior que as baixas concentrações. Quando observamos as amostras dopadas acima de 0,5% de vanádio ocorre um aumento de aproximadamente $13,5 \text{ cm}^{-1}$ na amostra de 1% para 17 cm^{-1} na amostra de 2% isso indica que conforme a concentração de

dopante aumenta, a área da largura a meia altura do pico diminui. D. Lu et al (2015) relatou valores de $12,86 \text{ cm}^{-1}$ com 1%, $13,01 \text{ cm}^{-1}$ com 0,5%, e $12,78 \text{ cm}^{-1}$ com 2% de dopagem com V. A literatura relaciona os resultados da largura a meia altura ao tamanho do grão, quando o tamanho do grão diminui ocorre o aumento da largura a meia altura do pico e vice e versa. Conforme já indicamos, a área dos picos com 0,2% de V tem um aumento significativo e conforme aumenta a concentração de V, começa a diminuir consideravelmente (ALI et al., 2013; LU et al., 2015).

Para determinar os estados químicos dos principais componentes das nanopartículas, foram realizadas medidas de XPS. A partir das medidas *survey* (**Figura 13**) ficou evidente a presença de quatro elementos na superfície das nanopartículas: Ti, O, V (nas dopadas) e C. O sinal dos elementos Ti, O e V vêm da própria amostra. Já o C pode estar relacionado principalmente à fita utilizada para sustentar as amostras. O pico do C 1s em $\sim 250 \text{ eV}$ foi utilizado como referência para calibrar as medidas (DE et al., 2020). As medidas foram realizadas em três pontos distintos da mesma amostra para comprovar a homogeneidade da distribuição dos elementos. Foram realizadas medidas de alta resolução de regiões onde é possível encontrar as energias de ligação do Ti 2p ($\sim 460 \text{ eV}$), O 1s ($\sim 530 \text{ eV}$) e V 2p ($\sim 516 \text{ eV}$). Além disso, foram realizadas medidas de alta resolução de 10-0 eV para avaliarmos os efeitos do V no topo da banda de valência (BV) e estimar os valores de energia de *bandgap*.

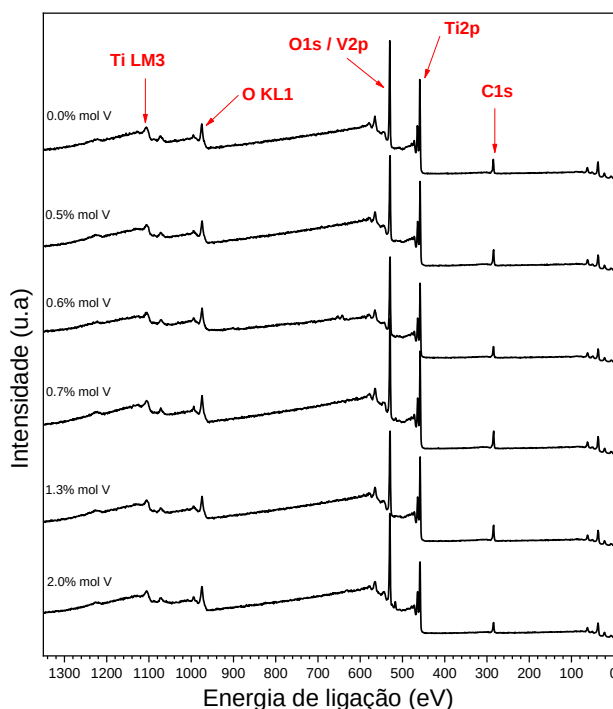


Figura 13 – Espectros *survey* das medidas de XPS das nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações de V.

Na **Figura 14a** são apresentados os espectros de alta resolução relacionada ao Ti 2p. Utilizando o *software* CASAXPS (FAIRLEY et al., 2021) verificamos que, os picos em ~465 eV e ~459 eV correspondem aos níveis Ti 2p_{1/2} e Ti 2p_{3/2}, indicando que o Ti apresenta valência 4+ na rede do TiO₂. Com o aumento da concentração de V incorporado, a posição destes picos varia, mas a diferença entre eles permanece constante (5,7 eV), indicando que a valência do Ti não varia com a com o aumento da concentração de V. Ainda sobre a variação de energia de ligação do Ti⁴⁺ em função da quantidade de V, observamos na **Figura 14c** que, até uma concentração de 0,6% de V a energia tende a diminuir. Acima desta concentração, a energia de ligação do Ti⁴⁺ volta a aumentar.

Na **Figura 14b** apresentamos o espectro de alta resolução relacionado à energia de ligação do O1s. A assimetria do pico em ~530 eV faz com que seja necessário utilizar duas gaussianas para fazer o ajuste, indicando que há duas componentes ligadas ao O. A componente mais intensa em ~530,6 eV corresponde à V_O ou hidroxilas ligadas à superfície (WANG et al., 2011; ZHU; LIU; MENG, 2014). Como pode ser observado na **Figura 14d**, da mesma forma que para o Ti 2p, uma quantidade relativamente pequena de V incorporado faz com que a energia de ligação do O1s diminua de ~531,2 eV (TiO₂ puro) para ~529,4 eV (0,5% de V). Ao mesmo tempo, a proporção do pico relacionado às V_O e radicais OH (em relação ao pico do O1s) aumenta de ~24% para ~28% (*insert* da **Figura 14d**). Ao aumentar a concentração de V acima de ~0,5% a energia de ligação do O1s volta a aumentar e a proporção do pico relacionado às V_O diminui (**Figura 14d**).

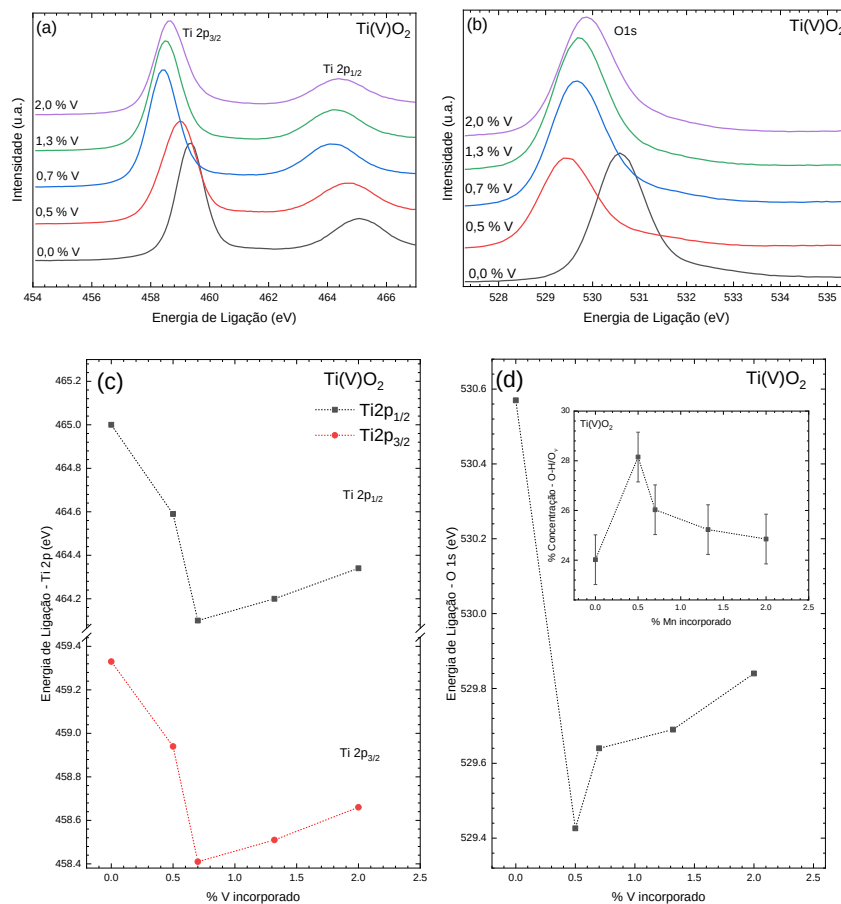


Figura 14 - Medidas de XPS de alta resolução do (a) Ti 2p e (b) O 1s. (c) e (d) representam a evolução da energia de ligação do Ti2p e O1s, respectivamente, em função da concentração de V incorporado. O *insert* da figura d represente a evolução da concentração dos radicais OH e/ou VO na superfície das nanopartículas.

Até este momento verificamos que, ao incorporar uma concentração de V maior que 0,6%, ocorrem mudanças de tendências em várias propriedades das nanopartículas de Ti(V)O_2 . Primeiramente vimos que o parâmetro de rede c que tinha uma tendência crescente e radicais OH aumentaram significativamente, ao incorporar mais de 0,6% de V, tende a diminuir (Figura 10a). Este é um indício de que, ao aumentar a concentração de V, o volume da célula unitária tende a aumentar. Entretanto, ao aumentarmos a concentração de V acima de 0,6% o volume volta a diminuir. Este resultado é corroborado pela análise da posição do modo Raman principal (E_g) da fase anatase (**Figura 11**). Inicialmente ele se desloca para menores números de onda que pode estar relacionado ao aumento do volume da célula unitária da anatase. Entretanto, acima de 0,6% de V incorporado, ele volta a se deslocar para maiores números de onda, indicando que o volume da célula unitária pode estar diminuindo (KHATUN et al., 2016a). Todos estes comportamentos podem estar relacionados à forma com que o V está entrando na rede do TiO_2 e, para fazer esta investigação, fizemos medidas de alta resolução da região onde encontramos as energias de ligação relacionadas ao V 2p.

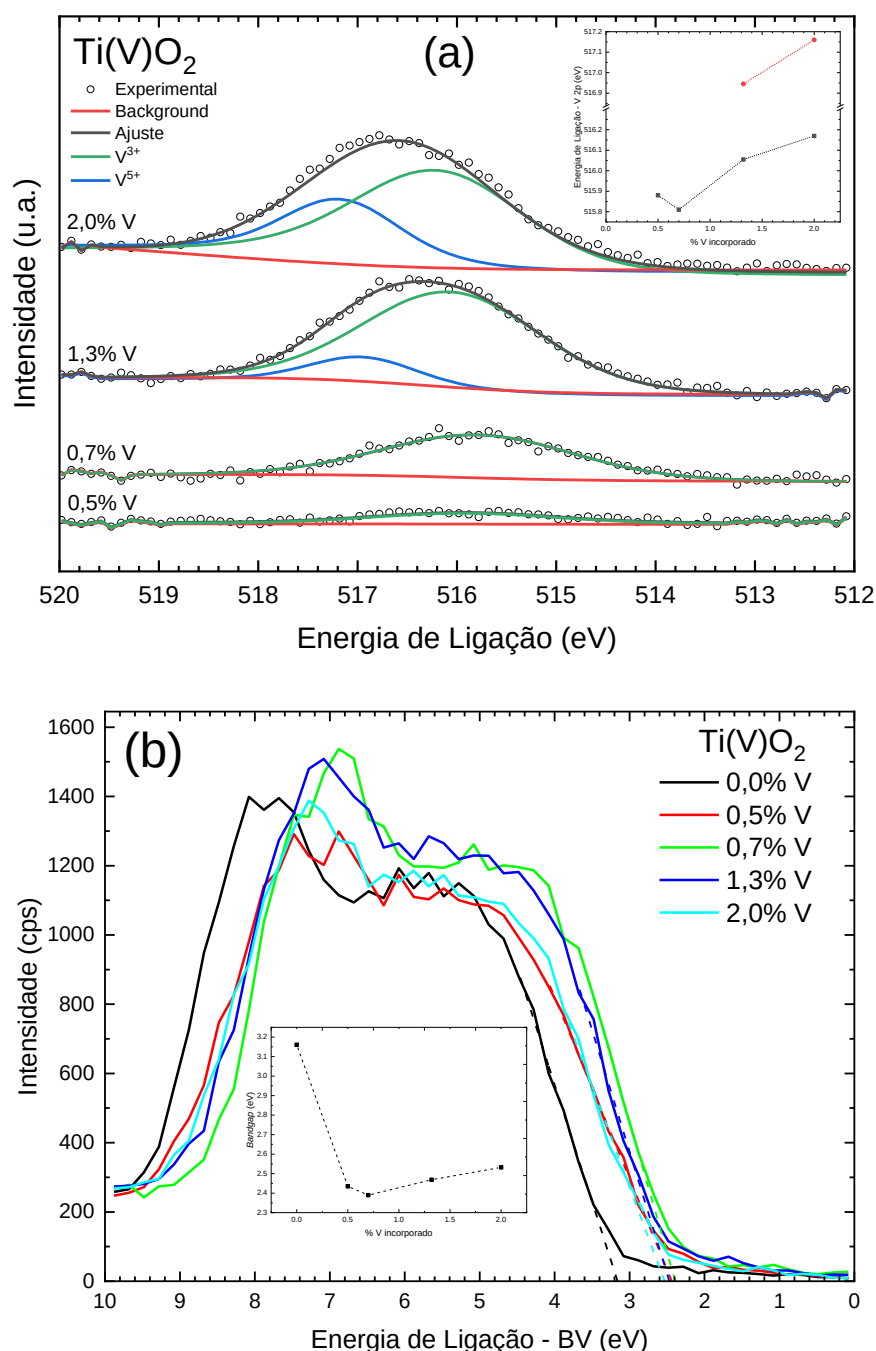


Figura 15 - Medidas de XPS de alta resolução (a) da região correspondente ao V 2p e (b) do topo da banda de valência das amostras de Ti(V)O_2 . No insert da figura (a) e (b) apresentamos a evolução das energias de ligação das componentes do pico correspondente ao V 2p e da energia de *bandgap* em função da concentração de V incorporado, respectivamente.

Na **Figura 15a** apresentamos as medidas de XPS alta resolução do V 2p para amostras dopadas com diferentes concentrações de V. Para as amostras dopadas com 0,5% e 0,7% de V só é possível detectar um pico em $\sim 515,8$ eV que corresponde ao V^{3+} (“X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Vanadium”, [s.d.]). Já para as amostras dopadas com 1,3% e 2,0% de V são necessárias duas funções gaussianas para ajustar a curva experimental. O novo pico que está em ~ 517 eV, em princípio, corresponde em V^{5+} (“X-ray Photoelectron

Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Vanadium”, [s.d.]) e aumenta sua % em área com o aumento da concentração de V, chegando a ~27% na amostra dopada com 2,0% de V. No *insert* da **Figura 15a** também observamos que após o pico do V^{5+} ser detectado, as energias de ligação do V 2p tendem a aumentar.

O fato de, para baixas concentrações de V, encontrarmos apenas o V^{3+} e, acima de 0,6% de V incorporado, a concentração de V^{5+} aumentar, pode ajudar a explicar os comportamentos observados nas outras propriedades das nanopartículas. O raio iônico do V^{3+} (0,78 Å) é relativamente maior do que do Ti^{4+} (0,74 Å) (KHATUN et al., 2016b) o que pode ser um dos motivos que promovem um aumento do volume da célula unitária causada pelo aumento do parâmetro de rede *c*. Quando a concentração de V incorporado aumenta, conseguimos detectar a presença do V^{5+} (0,68 Å) que possui um raio iônico relativamente menor do que o Ti^{4+} (KHATUN et al., 2016b), contribuindo para a diminuição do volume da célula unitária. No mesmo sentido, quando o V^{3+} prevalece, a energia de ligação do Ti 2p diminui pelo fato do Ti ter que oferecer mais elétrons para estabelecer um equilíbrio de cargas (SELLERS; SEEBAUER, 2011). O mesmo motivo também pode estar diretamente ligado ao aumento das V_O com a incorporação de V^{3+} na rede. A partir do momento em que o V^{5+} apresenta uma proporção significativa nas amostras, a energia de ligação do Ti 2p e do O1s volta a aumentar e a concentração de V_O diminui.

A **Figura 15b** apresenta medidas de XPS de alta resolução da região relacionada à banda de valência (BV) das nanopartículas de $Ti(V)O_2$. Ao extrapolarmos a região linear de menor energia encontramos o topo da BV (linhas tracejadas na **Figura 15b**) podemos obter uma estimativa do *bandgap* das nanopartículas (JUNIOR et al., 2020; SONG et al., 2017). Como observamos no *insert* da **Figura 15b** ao incorporarmos o V na rede do TiO_2 o *bandgap* sofre um decréscimo para ~2,4 eV (0,5% de V). Valores semelhantes foram encontrados em outros trabalhos que estudaram o TiO_2 dopado com V (DE MENDONÇA et al., 2014; LIU et al., 2010). Ao aumentarmos a concentração de V, o *bandgap* apresenta uma tendência de aumento, chegando a ~2,5 eV para a amostra com 2% de V incorporado. Estes resultados indicam que a incorporação do V resulta em uma diminuição do *bandgap* do TiO_2 para a região da luz visível. Este resultado já era esperado tendo em vista que as amostras dopadas apresentam uma coloração mais escura quando comparada com a amostra de TiO_2 pura (veja a foto mostrada na Figura 6). Esta diminuição no *bandgap* pode ser atribuída à transições eletrônicas envolvendo os níveis de impureza fornecidos pelo V (LIU; ZHAO, 2017). A fim de obtermos mais informações a respeito do *bandgap* e fortalecer esta discussão, serão realizadas medidas de refletância difusa onde será possível calcular efetivamente o *bandgap* do material.

5.2 Testes de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando o corante azul de metileno (AM - $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$), marca Neon C.I. 52015, sem purificação prévia. A solução AM 10 mg/L foi preparada adicionando o AM à água deionizada em um frasco de fundo chato coberto com fita isolante preta para evitar a incidência de luz, seguido por 10 min de agitação manual. O teste é realizado com 64 ml da solução AM e 32 mg de $Ti(V)O_2$, que foram deixados no escuro por 2,5 horas sob agitação magnética. A cada 10 min foi retirada uma alíquota de 2 ml que foi imediatamente analisada por espectrofotometria na região de 190 a 1100 nm em Espectrofotômetro Evolution 220 – UV-vis para avaliar o grau de degradação do corante considerando o pico de absorção em 665 nm.

Para verificar a capacidade de adsorção de AM pelas nanopartículas, calculou-se a quantidade de AM (Q_e) retida por grama de adsorvente na concentração de equilíbrio (LIANG et al., 2010a; WANG et al., 2015):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_E) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 3}$$

onde C_0 e C_E são as concentrações iniciais e de equilíbrio (1 hora) de AM, V é o volume da solução de AM e m é a massa de adsorvente. Para obter as concentrações C_0 e C_E foi feita uma curva de calibração (**Figura 16**) obtida com diferentes concentrações conhecidas de AM.

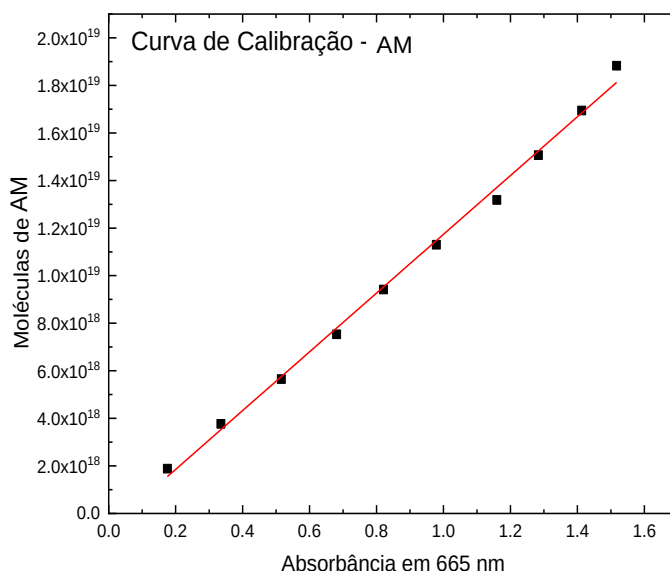


Figura 16 – Curva de calibração de AM.

Para avaliar os efeitos da incorporação do V na degradação do AM, primeiramente foram realizados testes de adsorção utilizando as nanopartículas de $Ti(V)O_2$. Estes testes foram realizados totalmente na ausência de luz, de modo que os resultados observados estão

relacionados apenas à capacidade de adsorção do AM pelas nanopartículas. Na **Figura 17** são apresentados os resultados dos testes realizados por 150 min. Como pode ser observado, nos trinta primeiros minutos todas as amostras apresentam uma saturação de absorção. Além disso, é possível verificar que a amostra pura e a dopada com 0,5% de V removem uma pequena quantidade de AM (~8%). Entretanto, o aumento da concentração de V incorporado às nanopartículas de TiO₂ promove um aumento significativo na quantidade de AM adsorvido. Esse aumento é mais proeminente nas amostras dopadas com concentrações maiores que 0,7% de V, chegando a um aumento de ~50% de adsorção do AM para a amostra dopada com 2,0% de V em relação a amostra não dopada.

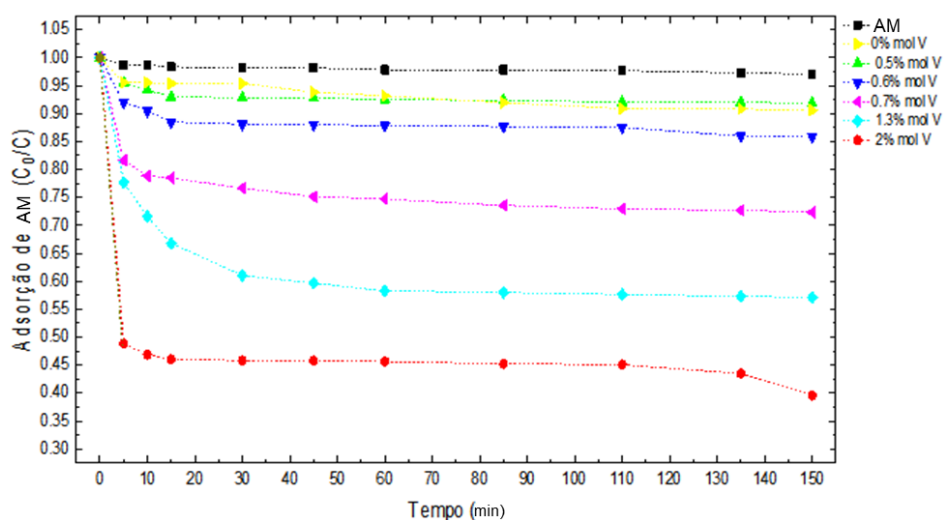


Figura 17 – Curvas de adsorção do AM pelas nanopartículas de TiO₂ dopadas com V. C₀ representa a concentração de AM inicial e C e concentração medida após o tempo correspondente.

Utilizando a Equação 2, foi possível estimar a quantidade de AM adsorvido (em mg) por grama de Ti(V)O₂ após uma hora. Seguindo o que foi observado na **Figura 18**, a concentração de AM degradado por grama de catalisador aumenta significativamente nas nanopartículas dopadas com concentrações acima de 0,7% de V, saindo de ~2 mg/g para a amostra de TiO₂ pura para ~14 mg/g para a amostra dopada com 2,0% de V.

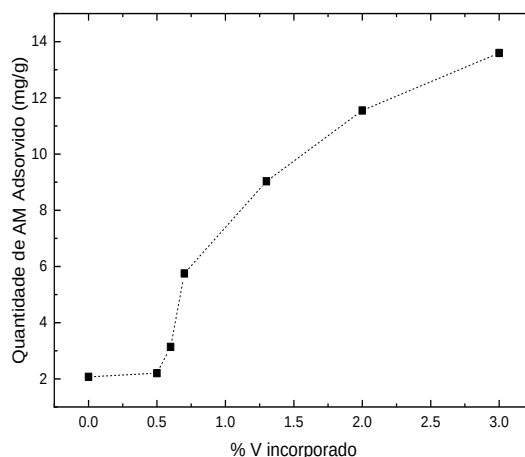


Figura 18 – Quantidade (em mg) de AM adsorvido por grama de Ti(V)O_2 para as amostras dopadas com diferentes concentrações de V.

Vários estudos mostram que a capacidade de adsorção é fortemente dependente da interação entre o adsorvente (no nosso caso, as nanopartículas de Ti(V)O_2) e o adsorbato. A adsorção do AM ou outros compostos orgânicos é dominado pela interação entre os elétrons π do AM e os grupos -OH presentes na superfície do adsorvente (LIANG et al., 2010b; NGUYEN; HWANG; RYU, 2012). Desta forma, como mostrado na **Figura 14d**, a dopagem com V resultou em um aumento na presença de grupos -OH na superfície das nanopartículas, o que corrobora com o aumento na adsorção do AM. Além disso, como apresentado na **Figura 10d**, há um aumento significativo da área superficial nas amostras dopadas com mais de 0,7% de V, o que contribui para o aumento da adsorção do AM pelas nanopartículas.

6 Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo detalhado dos efeitos nas propriedades morfológicas, estruturais, químicas e catalíticas da dopagem de nanopartículas de TiO_2 com diferentes concentrações de vanádio preparadas utilizando a técnica dos precursores poliméricos. Análises de MEV/EDX indicam que a concentração de V incorporada é menor que do que a calculada e que as nanopartículas, de ~ 20 nm de diâmetro, possuem forte tendência a formar aglomerados micrométricos. Medidas de DRX e espectroscopia Raman indicam que as amostras cristalizam majoritariamente na fase anatase independente da concentração de V incorporada. Além disso, estas caracterizações não evidenciaram a presença de fases secundárias relacionadas ao V, indicando que o dopante incorporou substitucional ao Ti na rede do TiO_2 . Medidas de EDX indicam a presença do Ti^{4+} em todas as amostras, além de um aumento significativo na concentração de radicais OH na superfície das nanopartículas dopadas com V. Analisando os estados de oxidação do V, observamos que amostras dopadas com menos de 0,7% de V apresentam majoritariamente V^{3+} enquanto amostras com dopagens acima de 1.3% apresentam uma mistura de V^{3+} e V^{5+} . Testes de adsorção indicam um aumento importante na degradação do AM a medida que aumentamos a concentração de V incorporado às nanopartículas de TiO_2 . Esse aumento não é verificado quando realizamos os testes de fotodegradação utilizando o LED azul (400 nm).

7 Trabalhos Futuros

A seguir, serão apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros que visam complementar os resultados obtidos até o momento.

- Realizar medidas de refletância difusa para investigar em maiores detalhes a influência do V no *bandgap* do TiO_2 ;
- Realizar medidas de Fluorescência resolvida no tempo e avaliar o tempo de recombinação dos pares elétron-buraco;
- Sintetizar amostras com maiores concentrações de V a fim de verificar a concentração ótima para o processo de degradação do AM;
- Realizar testes de degradação/adsorção com outros compostos orgânicos e verificar a eficiência das nanopartículas de Ti(V)O_2 na degradação destes;

8 Referências Bibliográficas

- Ali, A., Ruzybayev, I., Yassitepe, E., Shah, S. I., & Bhatti, A. S. (2013). Interplay of vanadium states and oxygen vacancies in the structural and optical properties of TiO₂:V thin films. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(38), 19517–19524. <https://doi.org/10.1021/jp406491q>
- Alves Junior, R., Alves, H. P. A., Cartaxo, J. M., Rodrigues, A. M., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2021). Use of nanostructured and modified TiO₂ as a gas sensing agent. In *Ceramica* (Vol. 67, Issue 383, pp. 316–326). Associacao Brasileira de Ceramica. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673833128>.
- AMERI, A. et al. Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. **Environmental Technology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 85–110, 2020.
- Arbiol, J., Cerdà, J., Dezanneau, G., Cirera, A., Peiró, F., Cornet, A., & Morante, J. R. (2002). Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition. *Journal of Applied Physics*, 92(2), 853–861. <https://doi.org/10.1063/1.1487915>
- BARROSO, SUELLY H. DE A. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SOLOS ARTIFICIAIS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**. Dissertação de Mestrado—São Carlos: USP, 1996.
- BRAUN, J. H. Titanium dioxide-A review. **Journal of Coatings Technology**, v. 69, p. 59, 1997
- Bezerra, C. G. V. (2015). *UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS* **TiO₂:Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo-corante**.
- BUSCA, G.; ELMI, A. S.; FORZATTI, P. Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalysts: A FT-IR and flow reactor study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 20, p. 5263–5269, 1987.
- CHANG, J. H. et al. Electrocatalytic degradation of azo dye by vanadium-doped TiO₂ nanocatalyst. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 1–14, 2020.
- D. FAUST, S.; M. ALY, O. **Adsorption Processes for Water Treatment**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 1987.
- DEGEN, T. et al. The HighScore suite. Powder Diffraction, v. 29, n. S2, p. S13–S18, dez. 2014.
- DE MENDONÇA, V. R. et al. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. *CrystEngComm*, v. 16, n. 23, p. 5021, 2014.
- DING, X. et al. Synthesis and characterization of doped LaCrO₃ perovskite prepared by EDTA–citrate complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, n. 1–2, p. 346–350, jun. 2008.
- EL JABBAR, Y. et al. Photocatalytic degradation of navy blue textile dye by nanoscale cobalt aluminate prepared by polymeric precursor method. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 12, p. 100259, 2019
- Fairley, N., Fernandez, V., Richard-Plouet, M., Guillot-Deudon, C., Walton, J., Smith, E., Flahaut, D., Greiner, M., Biesinger, M., Tougaard, S., Morgan, D., & Baltrusaitis, J. (2021). Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science Advances*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>.
- FARUQI, F. A.; OKUDA, S.; WILLIAMSON, W. O. Chemisorption of methylene blue by kaolinite. **Clay Minerals**, v. 7, n. 1, p. 19–31, 9 jul. 1967.
- FREITAS, RODRIGO MARLIÉRE DE, 1992-. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ELETRÓLISE SOB PLASMA ELÉTRICO DE ALTA TENSÃO**

E BAIXA CORRENTE, COM SISTEMA MULTIELETRODOS. Dissertação de Mestrado—Viçosa: UFV, 2018.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GAMA, L. et al. Synthesis and characterization of the NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinels by the polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, n. 1–2, p. 453–455, 2009.

GAMBOA, J. A.; PASQUEVICH, D. M. Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase-Rutile Transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 11, p. 2934–2938, 1992.

GANNOUN, C. et al. V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SO₄²⁻ catalysts for the total oxidation of chlorobenzene: one-step sol-gel preparation vs. two-step impregnation. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 9, p. 2344–2350, 2019.

GAYA, U. I. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. [s.l: s.n.]. v. 9789400777

GUSAIN, D.; BUX, F. (EDS.). **Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water**. First edition. | Boca Raton : CRC Press, 2021.: CRC Press, 2021.

HEALY, T. W. Principles Of Adsorption Of Organics At Solid-Solution Interfaces. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 603–619, 1974.

Hobn, M., Schwebdtfeger, C. F., Meagher, E. P., Horn, M., Schwerdtfeger, C. F., & Meagher, E. P. (1972). Refinement of the structure of anatase at several temperatures*. In *Bd* (Vol. 136).

Janisch, R., Gopal, P., & Spaldin, N. A. (2005). Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - Present status of the field. In *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 17, Issue 27). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/27/R01>

JARAMILLO-FIERRO, X. et al. Dft study of methylene blue adsorption on zntio₃ and tio₂ surfaces (101). **Molecules**, v. 26, n. 13, 2021.

JARAMILLO-FIERRO, X.; GAONA, S.; VALAREZO, E. La³⁺'s Effect on the Surface (101) of Anatase for Methylene Blue Dye Removal, a DFT Study. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6370, 2022.

JAWAD, A. H. et al. Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 52, p. 25194–25206, 2016.

JUNIOR, A. G. et al. Black TiO₂ thin films production using hollow cathode hydrogen plasma treatment: Synthesis, material characteristics and photocatalytic activity. *Catalysts*, v. 10, n. 3, p. 1–17, 2020.

Kaur, R., Singla, P., & Singh, K. (2018). Transition metals (Mn, Ni, Co) doping in TiO₂ nanoparticles and their effect on degradation of diethyl phthalate. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(11), 2359–2368. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1573-y>

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 14–21, 2007.

KENNEDY, K. K.; MASEKA, K. J.; MBULO, M. Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 08, n. 08, p. 355–369, 2018.

KHAKPASH, N.; SIMCHI, A.; JAFARI, T. Adsorption and solar light activity of transition-metal doped TiO₂ nanoparticles as semiconductor photocatalyst. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 3, p. 659–667, 2012.

KHATUN, N. et al. Materials Science in Semiconductor Processing Effect of lattice distortion on bandgap decrement due to vanadium substitution in TiO₂ nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 50, p. 7–13, 2016

Knast J., E. (2000). *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE FÍSICA REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O MÉTODO RIETVELD: IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O PROGRAMA FULLPROF ÉDER JULIO KINAST.*

KOH, P. W. et al. Role of vanadia and titania phases in the removal of methylene blue by adsorption and photocatalytic degradation. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 24, n. 6, p. 1045–1060, 2020.

LAYSANDRA, L. et al. Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration. **Heliyon**, v. 3, n. 12, p. e00488, 2017.

LIANG, X. et al. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, n. 1–2, p. 151–159, 2010.

LIU, B.; ZHAO, X. The synergetic effect of V and Fe-co-doping in TiO₂ studied from the DFT + U first-principle calculation. *Applied Surface Science*, v. 399, p. 654–662, 2017.

Liu, R., Hu, P., & Chen, S. (2012). Photocatalytic activity of Ag 3 PO 4 nanoparticle/TiO 2 nanobelt heterostructures. *Applied Surface Science*, 258(24), 9805–9809. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.033>

LIU, Z. et al. Effect of V doping on the band-gap reduction of porous TiO₂ films prepared by sol-gel route. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, n. 2–3, p. 277–281, 2010.

Lu, D., Zhao, B., Fang, P., Zhai, S., Li, D., Chen, Z., Wu, W., Chai, W., Wu, Y., & Qi, N. (2015). Facile one-pot fabrication and high photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂-based nanosheets for visible-light-driven degradation of RhB or Cr(VI). *Applied Surface Science*, 359, 435–448. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.138>

MALEKSHAHI BYRANVAND, M. et al. Malekshahi Byranvand, M., Kharat, A. N., Fatholahi, L., & Beiranvand, Z. M. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *Jns*, 3, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001> A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Differ. **Jns**, v. 3, p. 1–9, 2013.

MATSUMOTO, Y. et al. Linked references are available on JSTOR for this article : Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped. n. May, p. 6–9, 2019.

MIARALIPOUR, S. et al. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 404–423, 2018.

MOHAMED, M. M.; AL-ESAIMI, M. M. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂ and sulfated TiO₂ (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, n. 1–2, p. 53–61, 2006.

MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, n. 14, p. 2011–2075, 2006.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009

Nguyen, T. B., Hwang, M. J., & Ryu, K. S. (2012). High adsorption capacity of V-doped TiO₂ for decolorization of methylene blue. *Applied Surface Science*, 258(19), 7299–7305. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.148>

PAL, K. et al. Remarkable Ti-promotion in vanadium doped anatase titania for methylene blue adsorption in aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5212–5220, 2018.

PARENTE, M. M. V. **Estudo Eletroquímico da Adsorção de Moléculas Organosulfuradas**

Sobre Superfície de Ouro. Tese de Doutorado—Fortaleza: UFC, 2007.

Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. In *REVIEW* (Vol. 56).

PECHINI, M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Nibates and Coat. **US Patent 3,330,697**, p. 2, 1967.

PENG, B. et al. Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, n. 13–14, p. 1479–1489, 2004.

PIEWNUAN, C. et al. Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 105–117, 2014.

RADKO, M. et al. Catalytic and photocatalytic oxidation of diphenyl sulphide to diphenyl sulfoxide over titanium dioxide doped with vanadium, zinc, and tin. **RSC Advances**, v. 10, n. 7, p. 4023–4031, 2020.

Ranade, M. R., Navrotsky, A., Zhang, H. Z., Banfield, J. F., Elder, S. H., Zaban, A., Borse, P. H., Kulkarni, S. K., Doran, G. S., & Whitfield, H. J. (n.d.). *Energetics of nanocrystalline TiO₂*. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.251534898

RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018.

SCLAFANI, A.; PALMISANO, L.; DAVÌ, E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 56, n. 1, p. 113–123, 1991

SCRIMIERI, L. et al. Enhanced adsorption capacity of porous titanium dioxide nanoparticles synthesized in alkaline sol. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 126, n. 12, 2020.

SCZANCOSKI, J. C. Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos. p. 177, 2011.

Sellers, M. C. K., & Seebauer, E. G. (2011). Manipulation of polycrystalline TiO₂ carrier concentration via electrically active native defects. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(6). <https://doi.org/10.1116/1.3635373>.

SHAO, G. N. et al. Investigation of the influence of vanadium, iron and nickel dopants on the morphology, and crystal structure and photocatalytic properties of titanium dioxide based nanopowders. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 474, p. 179–189, 2016.

SI, W. et al. Sn-doped rutile TiO₂ for vanadyl catalysts: Improvements on activity and stability in SCR reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 269, n. November 2019, p. 118797, 2020.

SO, W. W. et al. The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*, v. 36, n. 17, p. 4299–4305, 2001.

Song, J., Wang, X., Yan, J., Yu, J., Sun, G., & Ding, B. (2017). Soft Zr-doped TiO₂ Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01969-w>

Sutrisno, H., Ariswan, & Purwaningsih, D. (2016). Effect of V dopant on physicochemical properties of vanadium-doped anatase synthesized via simple reflux technique. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, 48(1), 82–93. <https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2016.48.1.8>

TAK, H. et al. Catalytic ozonation with vanadium oxide-doped TiO₂ nanoparticles for the removal of di-2-ethylhexyl phthalate. **Chemosphere**, v. 306, n. July, p. 135646, 2022.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications 1st Edition**. 1 st ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

- Toby, B. H. (2006). **R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?** . *Powder Diffraction*, 21(1), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- WANG, B. et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 438, p. 204–211, 2015.
- XU, Y. et al. Polymeric precursor synthesis of Ba₂Ti₉O₂₀. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n. 2–3, p. 333–338, 2005.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014a.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, jul. 2014b.
- Yahaya, M. Z., Abdullah, M. Z., & Mohamad, A. A. (2015). Centrifuge and storage precipitation of TiO₂ nanoparticles by the sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.110>
- YU, H. et al. Enhanced photocatalytic degradation of norfloxacin under visible light by immobilized and modified In₂O₃/TiO₂ photocatalyst facilely synthesized by a novel polymeric precursor method. *Journal of Materials Science*, v. 54, n. 14, p. 10191–10203, 2019.
- ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Using modified Pechini method to synthesize α -Al₂O₃ nanoparticles of high surface area. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4861–4866, 2012.
- Zhu, Y., Liu, D., & Meng, M. (2014). H₂ spillover enhanced hydrogenation capability of TiO₂ used for photocatalytic splitting of water: a traditional phenomenon for new applications. *Chemical Communications*, 50(45), 6049–6051. <https://doi.org/10.1039/c4cc01667j>
- Zuñiga-Ibarra, V. A., Shaji, S., Krishnan, B., Johny, J., Sharma Kanakillam, S., Avellaneda, D. A., Martinez, J. A. A., Roy, T. K. D., & Ramos-Delgado, N. A. (2019). Synthesis and characterization of black TiO₂ nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science*, 483, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.302>

9 ANEXO A

Figura 1 abaixo mostra as imagens colhidas pelas medidas de EDX.

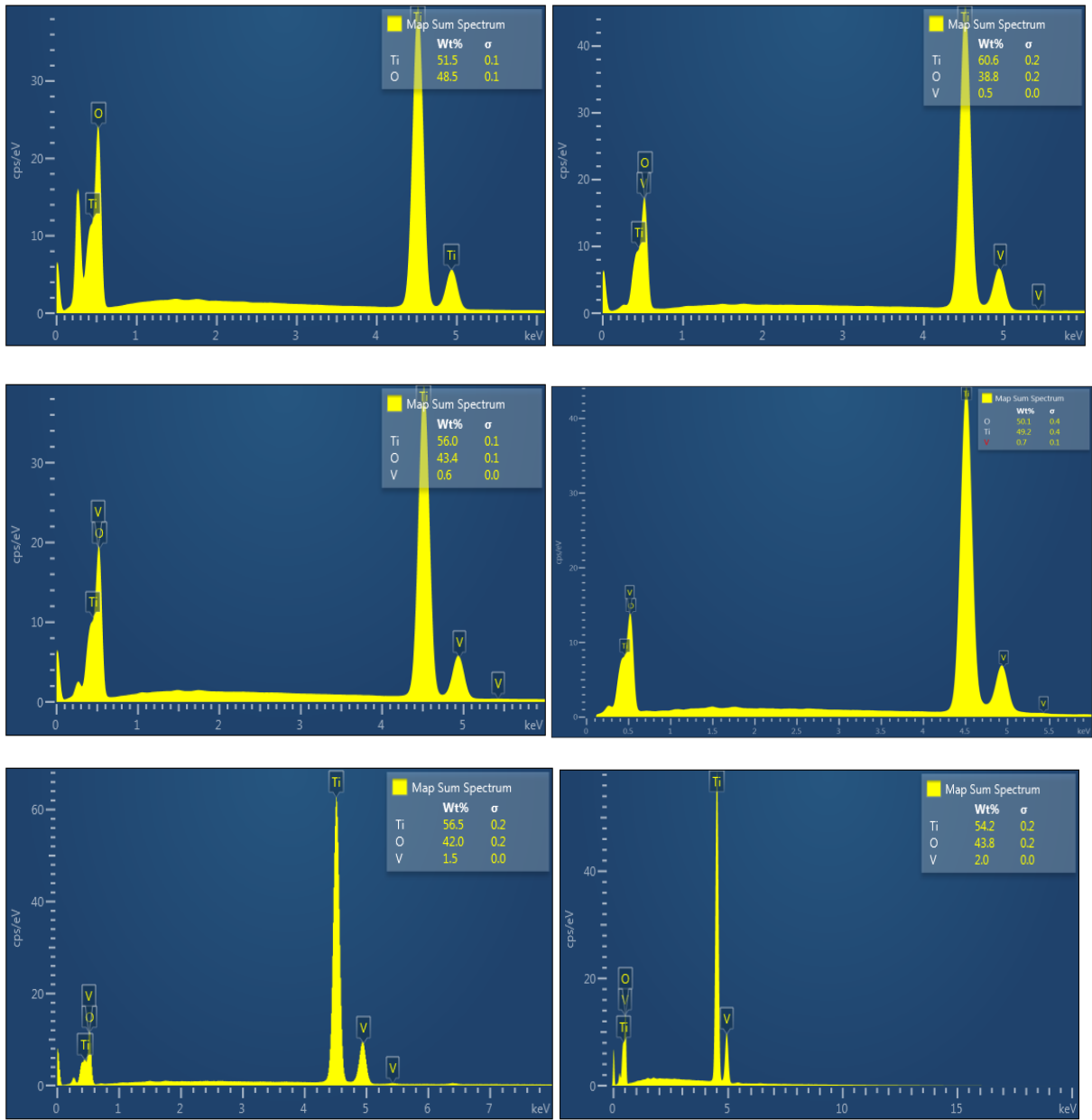


Figura 1- As figuras acima correspondem ao TiO2 puro e dopado com Vanádio nas concentrações de 0,5, 0,6, 0,7, 1,5 e 2 %