



MATHIAS STRAUSS

**EFEITO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES SUPOSTADOS EM MATRIZES
MESOPOROSAS SOBRE A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MATHIAS STRAUSS

**EFEITO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES SUPOSTADOS EM MATRIZES
MESOPOROSAS SOBRE A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
MATHIAS STRAUSS, E ORIENTADA PELO PROF.DR. ITALO ODONE MAZALI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

St82e	Strauss, Mathias (1985-). Efeito da nanoestruturação de óxidos semicondutores suportados em matrizes mesoporosas sobre a atividade fotocatalítica / Mathias Strauss. – Campinas, SP: [s.n.], 2012. Orientador: Ítalo Odone Mazali. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Óxido de titânio. 2. Sílica mesoporosa. 3. Nanopartículas. 4. Fotocatálise. I. Mazali, Ítalo Odone. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Effect of the nanostructure of semiconductor oxides supported on mesoporous matrices over the photocatalytic activity

Palavras-chave em inglês:

Titanium oxide
Mesoporous silica
Nanoparticles
Photocatalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:
Ítalo Odone Mazali [Orientador]
Juliano Alves Bonacin
Celso Aparecido Bertran
Marco Antônio Schiavon
Roberto Fernando de Souza

Data de defesa: 26/11/2012

Programa de pós-graduação: Química

*“Estas são as origens dos céus e da terra, quando foram criados; no dia em que o
SENHOR Deus fez a terra e os céus”
(Gênesis 2:4)*

*“Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas
que se não vêem.
Porque por ela os antigos alcançaram testemunho.
Pela fé entendemos que os mundos pela palavra de DEUS foram criados; de
maneira que aquilo que se vê não foi feito do que é aparente.”
(Hebreus 11:1-3)*

*“Eu sou o Alfa e o Omega, o princípio e o fim, o primeiro e o derradeiro.”
(Apocalipse 22:13)*

AGRADECIMENTOS

À Deus por seu amor incondicional e presença viva em minha vida.

À minha esposa Darlene por seu carinho, atenção, alegria e compreensão.

Por suas orações silenciosas e companhia. TE AMO!

Aos meus pais pelo imenso amor e apoio.

À toda minha família pela compreensão e carinho.

Ao Prof. Dr. Italo Odone Mazali por ter acreditado em meu potencial, pela amizade, e por ter me ajudado a trilhar caminhos na ciência que ainda não conhecia.

Ao Prof. Fernando Aparecido Sigoli pelos conselhos e ajuda durante a realização do trabalho.

À todos meus amigos pela descontração e compreensão em todos os momentos.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Materiais Funcionais e da Leibniz Universität Hannover com os quais pude compartilhar um bom ambiente de trabalho e experiências.

À diretoria e funcionários do Instituto de Química pela contribuição e apoio ao trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida, ao CNPq e à FAPESP pelo financiamento do projeto e à FAEPEX, pelos auxílios para participação em congresso e auxílio-ponte.

À Comissão de Pós-graduação do Instituto de Química na pessoa da Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti pela eficiente solução dos problemas e auxílio.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Mathias Strauss

Filiação: Claudia Cramer e Wolfgang Strauss

Data de Nascimento: 26/11/1982

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: São Paulo/SP

Formação acadêmica

Mar 2008 a Nov 2012	Doutorado em Química Efeito da nanoestruturação de óxidos semicondutores suportados em matrizes mesoporosas sobre a atividade fotocatalítica (Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
	Estágio sanduíche – Abr 2012 a Jul 2012 Supervisor: Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann Leibniz Universität Hannover, LUH, Alemanha
Ago 2006 a Fev 2008	Mestrado em Química [M]-CAL-2: Novos catalisadores microporosos com estrutura chabasita (Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Mar 2002 a Jun 2007	Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Mar 2002 a Jun 2006	Bacharelado em Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Artigos completos publicados em periódicos

1. N. Fattori, C. M. Maroneze, L. P. da Costa, M. Strauss, F. A. Sigoli, I. O. Mazali, Y. Gushikem. Ion-exchange properties of imidazolium-based ionic liquid grafted SBA-15 toward AuCl_4^- anions and their conversion into supported gold nanoparticles. *Langmuir* 28 (2012), 10281–10288.
2. J. M. de Souza Silva, M. Pastorello, M. Strauss, C. M. Maroneze, F. A. Sigoli, Y. Gushikem, I. O. Mazali. Size controlled synthesis of highly dispersed anatase/rutile nanoparticles with photocatalytic activity toward salicylic acid degradation. *RSC Advances* 2 (2012), 5390-5397.
3. J. M. de Souza e Silva, M. Strauss, C. M. Maroneze, E. R. de Souza, F. A. Sigoli, Y. Gushikem, I. O. Mazali. Synthesis and structural characterization of nanometric ceria highly dispersed in SBA-15 with oxygen exchange capacity. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), 15678-15685.
4. M. Strauss, T. A. Destefani, F. A. Sigoli, I. O. Mazali. Crystalline SnO_2 nanoparticles size probed by Eu^{3+} luminescence. *Crystal Growth & Design* 11 (2011), 4511-4516.
5. M. Strauss, C. M. Maroneze, J. M. de Souza e Silva, F. A. Sigoli, Y. Gushikem, I. O. Mazali. Annealing temperature effects on sol-gel nanostructured mesoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and its photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011), 188-194.
6. D. L. Felix, M. Strauss, L. Ducatti, H. O. Pastore. Influence of tetralkylammonium cations on the formation of silicoaluminophosphates CAL-2. *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2009) 187-194.
7. D. L. Felix, M. Strauss, H. O. Pastore. Tetralkylammonium bromide salts as directing agents for the CAL family molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis* 174 (2008), 181-184.
8. H. O. Pastore, G. A. V. Martins, M. Strauss, L. G. Pedroni, G. B. Superti, E. C. Oliveira, G. Gatti, L. Marchese. The CAL Family of Molecular Sieves: Silicoaluminophosphates Prepared from a Layered Aluminophosphate. *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 81–89.

Patentes

H. O. Pastore, G. A. V. Martins, G. B. Superti, L. Marchese, M. Strauss. Processo de confecção de silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita, silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita, processo de confecção de peneira molecular baseada em silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita e peneira molecular baseada em silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. PI0601669-3. Data do depósito: 20/04/2006. Data da publicação: 18/12/2007.

Indicadores quantitativos

Trabalhos Publicados em Revistas Indexadas: 08

Trabalhos Completos Publicados em Congressos Nacionais: 02

Trabalhos (Resumo) Apresentados em Congressos Nacionais: 10

Trabalhos (Abstract) Apresentados em Congressos Internacionais: 13

Outras atividades

1. Estágio Docente (PED C) – Química I (Biologia) - (02/2010 – 07/2010).
2. Estágio Docente (PED C) – Química Inorgânica Experimental (08/2009 – 12/2009).
3. Representante Titular Discente da Pós-graduação na Congregação do IQ/UNICAMP (03/2009 – 03/2010).
4. Membro da Comissão Organizadora da 7ª Semana de Química – UNICAMP (09/2008).
5. Professor voluntário de Química do Curso Pré-Vestibular da Igreja do Nazareno (01/2007 – 12/2008).
6. Representante Titular Discente da Graduação na Congregação do IQ/UNICAMP (03/2003 – 03/2006).
7. Membro da Comissão Organizadora da 3ª Semana de Química – UNICAMP (10/2003).
8. Monitor do Projeto UNICAMP de Portas Abertas (UPA) (08/2003).

RESUMO

Materiais baseados no óxido de titânio (TiO_2) são bastante explorados no desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis que utilizam a radiação solar para a remediação de poluentes atmosféricos e na água, bem como na geração de energia. Aspectos relacionados aos efeitos da nanoestruturação sobre a atividade fotocatalítica do TiO_2 são amplamente discutidos na literatura. Dentro deste contexto, a presente tese teve como objetivos centrais estudar os efeitos da cristalinidade, tamanho de cristalito e dopagem com metais de transição de nanopartículas de TiO_2 suportadas em sílicas mesoporosas sobre atividade fotocatalítica. Foram utilizados dois protocolos distintos de síntese: método sol-gel (para estudo do efeito da cristalinidade) e método de ciclos de impregnação-decomposição (para estudo do efeito do tamanho de cristalito e dopagem com metais de transição). As propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas das nanopartículas de TiO_2 foram caracterizadas principalmente por difratometria de raios X e espectroscopias Raman (aplicada ao Modelo de Confinamento de Fônons) e UV-vis (aplicada ao Modelo de Aproximação da Massa Efetiva). A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada quanto à fotodescoloração de azul de metileno, fotodegradação de ácido salicílico, fotogeração de radicais hidroxila e/ou fotooxidação de iodeto. Os materiais sintetizados a partir da rota sol-gel seguida por tratamento térmico em diferentes temperaturas permitiram o entendimento dos efeitos da cristalinidade de nanopartículas de TiO_2 de tamanho fixo sobre a atividade fotocatalítica. Nanopartículas de baixa cristalinidade apresentaram menor ordem e maior quantidade de defeitos estruturais que atuaram como sítios de aprisionamento e recombinação dos portadores de carga diminuindo a atividade fotocatalítica. Quanto a influência do tamanho de cristalito, o aumento no tamanho diminuiu o valor em energia da banda proibida e aumentou a faixa de absorção do espectro UV-vis dos materiais, o que aumentou a capacidade de fotogeração de radicais OH. Por outro lado, o aumento do tamanho das nanopartículas leva também a uma redução na razão área superficial/volume das nanopartículas de TiO_2 que trouxe redução na atividade catalítica, frente as

reações de fotodescoloração de azul de metileno e fotodegradação de ácido salicílico, deixando clara a dependência com os mecanismos de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos na superfície do fotocatalisador. A dopagem das nanopartículas de TiO_2 com diferentes metais de transição (Mn, Co, Zn, Ce, Cu, Mo, Ni e Sn) promoveu a redução no valor da banda proibida e aumento na absorção de luz na região do visível. A fotooxidação de I^- pelas nanopartículas de TiO_2 dopadas mostrou-se fortemente dependente da formação de defeitos pontuais e distorções estruturais que são responsáveis pelo aprisionamento e recombinação dos elétrons e buracos.

ABSTRACT

Titanium oxide (TiO_2) based material are much explored in the development of environmental friendly technologies that use the solar radiation to mitigate atmospheric and water pollutants, and on energy generation. Aspects related to the nanostructure of the TiO_2 over its photocatalytic activity had been widely discussed in the literature. In this context, this thesis has as main objective studying the effects of the cristallinity, cristallite size and transition metals doping of TiO_2 nanoparticles supported in mesoporous silicas over the photocatalytic activity. Two distinct synthesis protocols were used: sol-gel method (to study the cristallinity effects) and the impregnation and decomposition cycles method (to study the cristallite size and transition metal doping effects). The structural, optical and electronic properties of the TiO_2 nanoparticles were studied using mainly X ray diffractometry, and Raman (applied to the Phonons Confinement Model) and UV-vis (applied to the Effective Mass Approximation Model) spectroscopies. The photocatalytic activity of the materials were tested against the photodecolorization of methylene blue, photodegradation of salycilic acid, photogeneration of OH radicals and/or photooxidation of I^- . The material synthesized using the sol-gel route followed by thermal treatment permitted the understanding of the cristallinity effects of size-fixed TiO_2 nanoparticles over the photocatalytic activity. Nanoparticles with low cristallinity presented lower structural order and higher number of structural defects that acted as trapping and recombination sites lowering the photocatalytic activity. Regarding the influence of the cristallite size, the increase in size decreased the band gap energy value and enhanced the UV-vis absorption range of the materials, that resulted in an enhanced OH radicals photogeneration capacity. By the other side, the increase in the particle size lead also to a reduction of the surface area/volume ratio of the TiO_2 nanoparticles that brought reduction in the catalytic activity at the photodecolorization of methylene blue and photodegradation of salycilic acid reactions, letting clear its dependency with the adsorption and dessorption mechanisms of the reagents and products on the photocatalyst surface. Doping the TiO_2 nanoparticles with different transition

metals (Mn, Co, Zn, Ce, Cu, Mo, Ni e Sn) resulted in band gap lowering and enhancement of the visible radiation absorption. The photooxidation of I^- had shown strong dependence with the generation of punctual defects and structural distortions that are responsible for the electrons and holes trapping and recombination.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxxi
LISTA DE SÍMBOLOS	xxxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O óxido de titânio e a busca por soluções de questões ambientais	1
1.2. Processos eletrônicos em semicondutores aplicados a fotocatalise	2
1.2.1. Excitação eletrônica	4
1.2.2. Aprisionamento de cargas.....	5
1.2.3. Recombinação	8
1.2.4. Transferência Interfacial.....	8
1.2.5. Reação Química.....	9
1.3. A atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores	10
1.3.1. As perspectivas da nanoestruturação sobre a atividade fotocatalítica	11
1.4. Nanopartículas suportadas.....	12
1.4.1. Suportes mesoporosos.....	13
1.4.1.1. O vidro poroso Vycor [®] como suporte mesoporoso de nanoestruturas.....	14
1.5. Alterando as propriedades ópticas e eletrônicas de nanoestruturas de TiO ₂	17
1.6. Elucidando nanoestruturas de TiO ₂	20
1.6.1. Difratomia de raios X e equação de Scherrer	21
1.6.2. Espectroscopia Raman e o Modelo de Confinamento de Fônons (MCF)	24
1.6.3. Espectroscopia UV-vis e o Modelo de Aproximação da Massa Efetiva (MAME)	29

1.7. Síntese de nanopartículas de TiO_2 e aplicação em fotocatalise com ênfase nos efeitos de tamanho, cristalinidade e dopagem com metais de transição	31
1.7.1. Controlando o tamanho e cristalinidade de nanopartículas de TiO_2	31
1.7.2. Dopagem de nanopartículas de TiO_2 com metais de transição.....	35
2. OBJETIVOS	37
2.1 Objetivos específicos	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1. Reagentes empregados no trabalho.....	39
3.2. Síntese das matrizes mesoporosas de SiO_2 contendo nanopartículas de TiO_2	40
3.2.1. Síntese de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (5% TiO_2 m/m) mesoporosa para avaliação dos efeitos da cristalinidade	40
3.2.2. Síntese dos sistemas TiO_2/PVG pela metodologia de ciclos de impregnação/decomposição (CID) de precursor metalorgânico de titânio para avaliação dos efeitos de tamanho de cristalito	40
3.2.2.1. Preparação do precursor metalorgânico de Ti.....	40
3.2.2.2. Tratamento térmico do PVG	41
3.2.2.3. Preparação das nanopartículas de TiO_2 de tamanho controlado suportadas em PVG.....	42
3.2.3. Síntese dos sistemas $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$	43
3.2.4. Síntese de sistemas TiO_2/PVG dopados com metais de transição para avaliação dos efeitos do dopante	43
3.3. Caracterização dos materiais sintetizados	43
3.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2	43
3.3.2. Difractometria de raios X	43
3.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis	44
3.3.4. Espectroscopia Raman	44
3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão	45
3.4. Experimentos de avaliação da atividade fotocatalítica	45
3.4.1. Fotodescoloração de azul de metileno.....	45

3.4.2. Fotodegradação de ácido salicílico	46
3.4.3. Formação fotocatalítica de radicais OH	47
3.4.4. Fotooxidação de iodeto (I ⁻).....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1. Avaliação do efeito da cristalinidade de nanopartículas de TiO ₂ dispersas em sílica mesoporosa na atividade fotocatalítica	49
4.2. A influência do tamanho de cristalito de TiO ₂ na atividade fotocatalítica.	63
4.3. Compreendendo a dopagem de um óxido semiconductor sintetizado pelo método de ciclos de impregnação e decomposição através de espectros de luminescência de Eu ³⁺	85
4.4. O papel da dopagem de nanopartículas de TiO ₂ com metais de transição nas propriedades estruturais e ópticas que afetam a atividade fotocatalítica	98
5. CONCLUSÕES	117
6. REFERÊNCIAS.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Bandas Raman características das diferentes fases cristalinas do TiO_2	24
Tabela 2. Pureza e marca dos reagentes utilizados neste trabalho	39
Tabela 3. Valores calculados de área superficial específica para as amostras SiTi5-X ($X = \text{AS}, 200, 400, 600, 800$ e 1000)	51
Tabela 4. Tamanho dos cristalitos de TiO_2 anatásio nas amostras de SiTi5-X ($X = \text{AS}, 200, 400, 600$ e 800). estimados pela equação de Scherrer a partir dos dados de difração de raios X da Figura 12	52
Tabela 5. Valores de energia da banda proibida e tamanho de cristalito calculado a partir do MAME, usando os valores propostos por Corrêa et al. ^[75] , para os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10)	69
Tabela 6. Posição (P), largura a meia altura (L), tamanho médio dos cristalitos (d), distância interplanar dos planos 200 (D_{200}) e parâmetro de cela “a” (a_{200}) calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) (Figura 25)	70
Tabela 7. Valores de posição (ω_{Eg}), largura a meia-altura (β_{Eg}), obtidos pelo ajuste Lorentziano das bandas E_g , e tamanho de cristalito calculado pelo MCF para os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10)	73
Tabela 8. Valores de área superficial específica e volume de poros dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10)	74
Tabela 9. Valores de tamanho das nanopartículas obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização para os sistemas $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID)	76
Tabela 10. Valores de C/C_e após 60 min de iluminação ($(C/C_e)_{t60}$) e constante de velocidade aparente de reação (k_{app}) calculados para as medidas de fotodescoloração de azul de metileno e fotodegradação de ácido salicílico por $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID)	84

Tabela 11. Valores de posição (ω_{E_g}) e largura a meia-altura (β_{E_g}) obtidos pelo ajuste Lorentziano das bandas Raman do modo E_g do materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M/PVG}$ 106

Tabela 12. Parâmetros a serem considerados na substituição isomórfica de Ti^{4+} pelos possíveis M^{n+} utilizados no presente trabalho^[126,127] e potenciais de óxido-redução^[127] 113

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do processo de fotocatalise em uma nanopartícula de semicondutor. **a)** excitação eletrônica, **b)** transferência de carga, **c)** aprisionamento de cargas, **d)** recombinação, **e)** transferência interfacial, e **f)** reações químicas. Onde, $h\nu$ = fótons incidentes (radiação UV-vis), BC = banda de condução, BV = banda de valência, - = elétron, + = buraco, $D \rightarrow D^+$ = reação de oxidação e $A \rightarrow A^-$ = reação de redução 3
- Figura 2. a)** Topo da banda de valência, base da banda de condução e banda proibida para diversos semicondutores. **b)** Relação entre a banda proibida e tamanho das partículas 6
- Figura 3.** Representação 3D da estrutura de poros do PVG^[39] 15
- Figura 4.** Níveis eletrônicos de alguns dopantes catiônicos na banda proibida de nanopartículas de TiO_2 ^[58] 18
- Figura 5.** Modelagem para a banda E_g do TiO_2 anatásio pela resolução numérica da equação 8 aplicando-se diferentes valores de tamanho de cristalito ($d = 3, 4, 5, 8, 12$ e 20 nm)^[75] 28
- Figura 6.** Correlação entre os valores da posição da banda E_g (ω) do TiO_2 anatásio e os diferentes tamanhos de cristalito (d) da Figura 5 e o ajuste exponencial dos dados^[75] 28
- Figura 7.** Relação entre o tamanho de cristalito e o valor em energia da banda proibida a partir do MAME com os valores de m_e , m_0 , m_h e ϵ_R usados por **a)** (—) Toyoda *et al.*^[91] ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\epsilon_R = 31,0$), **b)** (—) Correia *et al.*^[75] ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$), e **c)** (—) Enright *et al.*^[92] ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$) 30
- Figura 8.** Reação de síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) a partir de n-propóxido de titânio (IV) e ácido 2-etilhexanóico 41
- Figura 9.** Sistema utilizado para a fotodescoloração de azul de metileno e para a fotodegradação de ácido salicílico, onde A = placa de agitação magnética; B = reator encamisado de 50 mL com abertura superior; C = Entrada de água vinda do banho termostatizado; D = Tubo para

borbulhamento de ar; E = Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Osram® HQL); F = distância da lâmpada até o fotoreator.	46
Figura 10. a) Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ , e b) Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra SiTi5-AS	50
Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras de SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600, 800 e 1000)	52
Figura 12. Ajustes gaussianos dos picos de difração dos planos 101 e 200 da fase de TiO ₂ anatásio dos difratogramas de raios X adquiridos em modo passo das amostras de SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600 e 800) Os picos de difração foram ajustados a curvas pseudo-Voigt usando o software Origin 8.0.	53
Figura 13. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras SiTi5-AS e SiTi5-600. Esta figura mostra a deconvolução da banda da amostra SiTi5-AS	54
Figura 14. Valores de banda proibida calculados para os materiais SiTi5-X (X = 200, 400, 600 e 800) tratados em diferentes temperaturas. O MAME para o óxido de titânio anatásio dos seguinte autores: a) Enright <i>et al.</i> ^[92] , b) Corrêa <i>et al.</i> ^[75] , c) Toyoda e Tsuboya ^[91]	55
Figura 15. Espectros Raman das amostras SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600 e 800) tratadas em diferentes temperaturas. O destaque mostra a variação da posição da banda E _g	57
Figura 16. Representação esquemática da evolução estrutural dos domínios de TiO ₂ nas matrizes SiTi5-X com aumento de temperatura	58
Figura 17. Estimativa de tamanho dos nanodomínios de TiO ₂ , dos materiais SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600 e 800) tratados em diferentes temperaturas, utilizando o MCF ^[75,76]	59
Figura 18. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras a) SiTi5-TA, b) SiTi5-600	60
Figura 19. Curvas de fotodegradação de azul de metileno utilizando como fotocatalisador os materiais SiTi5 tratados em diferentes temperaturas	61

Figura 20. a) Linearização das curvas de fotodegradação do azul de metileno utilizando os 5 primeiros pontos experimentais (0 a 60 min) conforme ajuste ao modelo cinético de Langmuir ^[118] . b) Valores de k (coeficiente angular calculado para as retas da Figura 20a) em relação às diversas temperaturas de tratamento térmico dos materiais SiTi5-X	62
Figura 21. Curva de ganho de massa cumulativo das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 1$ a 10 CID)	64
Figura 22. Espectros de reflectância difusa da região do UV-vis das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10). O detalhe da figura mostra a linearização da borda de absorção das amostras utilizada para o cálculo dos valores de energia da banda proibida	65
Figura 23. Valores de energia da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10) e valor esperado para o óxido de titânio na forma de sólido estendido (<i>bulk</i>)	65
Figura 24. a) Espectro solar padrão (ASTM E-490 AM0) ^[122] b) Valores de área dos espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) normalizados em função da intensidade de irradiação da luz solar em cada um dos comprimentos de onda	67
Figura 25. Difractogramas de raios X das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10)	69
Figura 26. Espectros Raman das amostra de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10)....	71
Figura 27. Ajustes Lorentzianos da banda E_g ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$) das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID)	73
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de $7\text{TiO}_2/\text{PVG}$ em a) baixa e b) alta magnificação	75
Figura 29. a) Espectro de emissão do ácido 2-hidróxi-tereftálico formado fotocataliticamente com o uso de diferentes catalisadores ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$). b) Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico em função do número de CID nos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10)	78

Figura 30. Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico de formação de radicais OH em função da a) área do gráfico de reflectância difusa nos comprimentos de onda utilizados no experimento e b) banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7, 10$).....	80
Figura 31. Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico de formação de radicais OH em função dos a) valores de $(d/2)^2$ proporcionais a área superficial das nanopartículas e b) valores de $(d/2)^3$ proporcionais ao volume de recombinação dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7, 10$). Os valores de d foram obtidos dos dados de espectroscopia Raman.....	81
Figura 32. Medidas de a) fotodescoloração de azul de metileno e b) fotodegradação de ácido salicílico por $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) em função do tempo	83
Figura 33. Curva de ganho cumulativo de massa para os sistemas $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1$ a 7)	86
Figura 34. Difrátogramas de raios X dos a) materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ e $7\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ comparados aos padrões de SnO_2 e Eu_2O_3 , e b) dos sistemas $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7) adquiridos em modo passo	88
Figura 35. Relação entre o tamanho de cristalito calculado a partir da equação de Scherrer e o número de CID das amostras $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7)	89
Figura 36. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos materiais submetidos a diferentes números de CID ($x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$, $x = 1, 2, 3, 5$ e 7) comparados ao espectro do material $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$	90
Figura 37. a) Gráficos $(ah\nu)^x$ vs. energia do fóton e b) valores da banda proibida das amostras de $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7)	91
Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (campo claro) das amostras $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ submetidas a a) 3 CID e b) 7 CID	92
Figura 39. Distribuição de tamanho das nanopartículas dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 3$ e 7). Foram contadas 500 partículas em cada sistema	93

- Figura 40.** Espectros de emissão do Eu^{3+} sob excitação em 260 nm dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7) e do material $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ 95
- Figura 41.** Gráfico de correlação entre os valores da razão assimétrica dos espectros de emissão de Eu^{3+} (0-2/0-1) pelo número de CID nos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7) 96
- Figura 42.** Razão assimétrica em função de $1/d$ ($\sim A/V$) utilizando-se os valores de tamanho de partícula calculados a partir dos dados de XRD e pelas imagens TEM dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$. O tamanho das nanopartículas no sistema $1\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ foi considerado neste caso apesar da baixa contagem de partículas ($N = 100$) 97
- Figura 43.** Valores dos coeficientes angulares das curvas de ganho de massa cumulativo para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 puro ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$) e para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes metais de transição em diferentes concentrações ($x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$) 99
- Figura 44.** Valores da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ contendo metais de transição como dopante em diversas concentrações. **a)** $x\text{TiO}_2:y\text{Mn}/\text{PVG}$, **b)** $x\text{TiO}_2:y\text{Co}/\text{PVG}$, **c)** $x\text{TiO}_2:y\text{Zn}/\text{PVG}$ e **d)** $x\text{TiO}_2:y\text{Cu}/\text{PVG}$. As linhas tracejadas nos gráficos representam os valores para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$) 100
- Figura 45.** Valores da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ contendo metais de transição como dopante em diversas concentrações. **a)** $x\text{TiO}_2:y\text{Ce}/\text{PVG}$, **b)** $x\text{TiO}_2:y\text{Mo}/\text{PVG}$, **c)** $x\text{TiO}_2:y\text{Ni}/\text{PVG}$ e **d)** $x\text{TiO}_2:y\text{Sn}/\text{PVG}$. As linhas tracejadas nos gráficos representam os valores para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$) 101
- Figura 46.** Valores da integração dos espectros de reflectância difusa das amostras $10\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($y = 0,1, 0,5$ ou $1,0\%$) que correlaciona-se com a quantidade de radiação absorvida nesta região por cada um dos materiais 103
- Figura 47.** Relação entre a posição e largura a meia-altura da banda Raman E_g dos materiais e $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10) e $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($y = 0,5$ e $1,0\%$, $x = 3, 5, 7$ e 10) 107

- Figura 48.** Resultados referentes ao teste fotocatalítico do material $10\text{TiO}_2/\text{PVG}$. **a)** Espectros de UV-vis das alíquotas após os diferentes tempos de reação ($t = 5, 10, 20, 30, 60$ e 120 min). **b)** Concentração do I_2 formado em função do tempo de reação 109
- Figura 49.** Resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos materiais $10\text{TiO}_2:\text{xM}/\text{PVG}$, onde a) Mn, b) Co, c) Zn, d) Ce, e) Sn e f) Ni, mostrando a concentração de I_2 formado em função do tempo de reação. A curva referente ao material sem dopante (0%, $10\text{TiO}_2/\text{PVG}$) é a mesma da apresentada na Figura 48b..... 110
- Figura 50.** Resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos materiais $10\text{TiO}_2:\text{xM}/\text{PVG}$, onde a) Cu, b) Mo, mostrando a concentração de I_2 formado em função do tempo de reação. A curva referente ao material sem dopante (0%, $10\text{TiO}_2/\text{PVG}$) é a mesma da apresentada na Figura 48b..... 111
- Figura 51.** Velocidade inicial da fotooxidação de I^- para os diferentes materiais $10\text{TiO}_2:\text{yM}/\text{PVG}$ ($y = 0,1, 0,5$ e $1,0\%$) 111

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
CID	Ciclos de impregnação e decomposição
DRS.....	Espectroscopia de reflectância difusa
IR.....	Infravermelho
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDF.....	Joint Committee on Powder Diffraction File
LMF	Laboratório de Materiais Funcionais
MAME	Modelo de aproximação da massa efetiva
MCF	Modelo de confinamento de fônons
NHE.....	potencial no eletrodo de hidrogênio
Nox.....	Número de oxidação
POA.....	Processos oxidativos avançados
PVG.....	Vidro poroso Vycor (<i>porous Vycor glass</i>)
SQI	Sistema químico integrado
TEM.....	Microscopia eletrônica de transmissão
UV-vis.....	Ultravioleta e visível
XRD.....	Difratometria de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

ω (Raman).....	posição da banda Raman
$(C/C_e)_{t60}$	concentração relativa no tempo 60 min
ΔE_g^*	variação na energia da banda proibida
A.....	molécula genérica
A ⁻	molécula genérica reduzida
a_0 (MAME).....	raio de Bohr
a_{200}	parâmetro de cela calculado a partir da distância interplanar dos planos 200
a_L	constante do retículo do TiO ₂ anatásio
C/C_0	concentração relativa
d.....	diâmetro (tamanho) de partícula
D.....	molécula genérica
D ⁺	molécula genérica oxidada
d_{200}	distância interplanar entre os planos cristalográficos 200
d_{hkl}	distância interplanar
d_{MCF}	tamanho de cristalito calculado pelo Modelo de Confinamento de Fônons
$d_{Scherrer}$	tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer
e ⁻	elétron
E.....	energia
e_{BC}^-	elétron na banda de condução
E_g^*	energia da banda proibida
E_g^{bulk}	energia da banda proibida do sólido estendido
$e_{superfície}^-$	elétron na superfície do sólido
e_{tr}^-	elétron em sítios de aprisionamento
e_{volume}^-	elétron no volume do sólido
F(R) (DRS).....	função Kubelka-Munk aplicada aos dados de reflectância
h	constante de Planck
h ⁺	buraco

h^+_{BV}	buraco na banda de valência
$h^+_{superfície}$	buraco na superfície do sólido
h^+_{tr}	buraco em sítios de aprisionamento
h^+_{volume}	buraco no volume do sólido
$h\nu$	fóton(s)
K (Scherrer).....	constante de forma da partícula
k	constante de reação
K_{app}	constante de velocidade aparente da reação
L (XRD)	largura a meia-altura do pico de difração
m_0 (MAME).....	massa do elétron livre
m_e (MAME).....	massa efetiva do elétron
m_h (MAME).....	massa efetiva do buraco
M^{n+}	íon de metal de transição
O_h	sítio de coordenação octaédrica
P (XRD).....	posição do pico de difração
q (Raman)	módulo de vetor de espalhamento Raman
S_{BET}	área superficial específica calculada pelo método de BET
t	tempo
V_i	velocidade inicial da reação
V_p	volume de poros
β (Scherrer).....	largura a meia-altura do pico de difração
Γ_0 (Raman)	largura intrínseca da linha Raman
ϵ_0 (MAME)	constante dielétrica do meio
ϵ_0 (MAME)	constante dielétrica do vácuo
θ (Scherrer).....	ângulo de difração
λ	comprimento de onda
μ_{eff} (MAME)	massa reduzida do par elétron buraco

1. INTRODUÇÃO

Nesta introdução será contextualizada a utilização do óxido de titânio (TiO_2) em aplicações relacionadas a problemas ambientais, principalmente aqueles relacionados à emissão de poluentes em ambientes aquáticos e atmosféricos. Neste contexto, o TiO_2 é utilizado como fotocatalisador heterogêneo. Os processos eletrônicos principais envolvidos nas reações fotocatalíticas usando semicondutores são explicados e correlacionados a parâmetros estruturais e eletrônicos dos catalisadores.

O desenvolvimento de métodos de síntese que permitiram explorar diversos materiais em sua escala nanométrica bem com a alteração de diversas propriedades relacionadas à redução do tamanho abriram novas perspectivas em diversas áreas da ciência, inclusive na utilização do TiO_2 como fotocatalisador. Por isto foram enumeradas as perspectivas relacionadas a nanoestruturação do TiO_2 que se relacionam com os processos fotocatalíticos e as vantagens da utilização de nanoestruturas suportadas em matrizes porosas. A caracterização de nanoestruturas a base de TiO_2 foi abordada em função da utilização de técnicas como a difratometria de raios X e espectroscopias Raman e UV-vis, principalmente na identificação de propriedades estruturais e eletrônicas que são modificadas pela redução no tamanho.

Por fim foi realizada uma discussão acerca de trabalhos da literatura que abordam a utilização de nanoestruturas de TiO_2 em reações fotocatalíticas dando enfoque a questões associadas ao tamanho de partícula, cristalinidade e dopagem do fotocatalisador, procurando destacar os aspectos que motivaram os estudos presentes nesta tese.

1.1. O óxido de titânio e a busca por soluções de questões ambientais

O desenvolvimento da indústria e da agricultura no último século está intimamente relacionado com a emissão de uma quantidade enorme de inúmeros contaminantes no solo, na água e no ar. Uma porção significativa dos efeitos

relacionados a estes poluentes vem afetando diretamente diversos ecossistemas e a qualidade de vida dos seres humanos^[1,2].

A fim de solucionar, ou amenizar esta problemática, cientistas de todo o mundo têm concentrado esforços em metodologias de produção industrial e de despoluição ambientalmente amigáveis^[2].

Neste contexto, os fotoeletrodos a base de óxido de titânio, aliados à energia solar, são materiais bastante promissores. Ao contrário de outros materiais, o TiO_2 é resistente à corrosão e fotocorrosão em meio aquoso o que mantém as suas propriedades funcionais inalteradas por longos períodos de tempo. Além disto, ele se mantém reativo sob luz e na presença de água^[3], suas propriedades podem ser alteradas variando a química dos defeitos e eletrônica da sua estrutura^[4-8], possui menor custo frente a outros materiais fotossensíveis, possui diversas aplicações ambientalmente amigáveis conhecidas^[9] e pode ser obtido de reservas naturais abundantes.

As aplicações mais comuns do óxido de titânio são: geração de hidrogênio solar, descontaminação de águas contendo bactérias, vírus ou compostos orgânicos, sistemas auto-limpantes, sistemas de redução de poluição atmosférica (principalmente de orgânicos voláteis), pigmentos de tintas, painéis solares, recobrimentos anti-sépticos e purificação de ar^[2,9].

1.2. Processos eletrônicos em semicondutores aplicados a fotocatalise

A fotocatalise pode ser um processo homogêneo ou heterogêneo. Na catalise homogênea são utilizados oxidantes como O_3 e H_2O_2 acoplados simultaneamente a uma fonte de luz para a mineralização de compostos orgânicos. Por outro lado, a fotorreação através da irradiação de nanopartículas de semicondutor é considerada heterogênea e não necessita de substâncias oxidantes já que utiliza os elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados^[10].

O processo fotocatalítico pode ser sumariado por 5 processos^[10]: excitação eletrônica, *trapping* (aprisionamento), recombinação, transferência de carga, transferência de carga interfacial e reação química. Na Figura 1 encontramos uma

representação esquemática do processo fotocatalítico, como um todo, que inicia-se com a geração de um par elétron-buraco pela absorção de um fóton pelo semicondutor chamada de excitação eletrônica (fenômeno a).

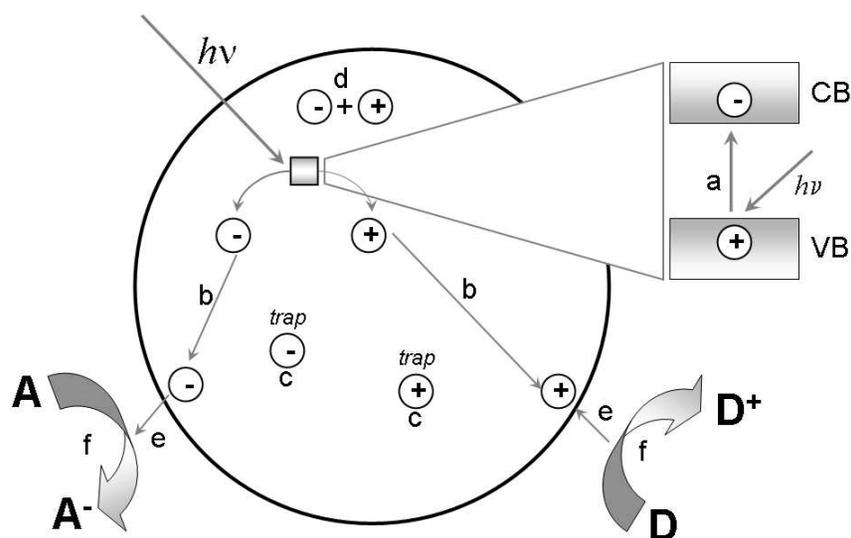


Figura 1. Representação esquemática do processo de fotocatalise em uma nanopartícula de semicondutor. a) excitação eletrônica, b) transferência de carga, c) aprisionamento de cargas, d) recombinação, e) transferência interfacial, e f) reações químicas. [$h\nu$ = fótons incidentes (radiação UV-vis), BC = banda de condução, BV = banda de valência, \ominus = elétron, \oplus = buraco, $D \rightarrow D^+$ = reação de oxidação e $A \rightarrow A^-$ = reação de redução].

Tanto os elétrons como os buracos podem migrar pelo volume da nanopartícula até a superfície, processo que é denominado de transferência de carga (fenômeno b). Competindo com o processo de transferência de carga há o aprisionamento (*trapping*) (fenômeno c) e a recombinação (fenômeno d) dos elétrons com os buracos que pode ocorrer tanto na superfície como no volume da nanopartícula.

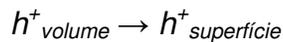
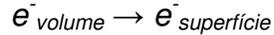
Os elétrons e os buracos que não sofreram aprisionamento nem recombinação e migraram até a superfície do semicondutor podem então ser doados ou receber elétrons, respectivamente, de espécies adsorvidas, o que é chamado de transferência interfacial (fenômeno e). A transferência de carga

interfacial leva então a reação de oxidação ou redução das moléculas adsorvidas (fenômeno f). Na sequência estão sumariados os processos eletrônicos supracitados^[10]:

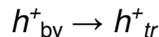
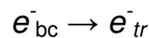
a. Excitação eletrônica:



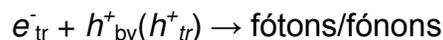
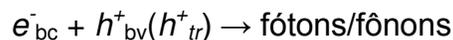
b. Transferência de carga:



c. Aprisionamento de cargas (*trapping*):



d. Recombinação:



e. Transferência de carga interfacial:



f. Reação química:



onde: e_{bc}^- = elétron na banda de condução; h_{bv}^+ = buraco na banda de valência; $e_{volume}^-/h_{volume}^+$ = elétron ou buraco no volume da nanopartícula; $e_{superfície}^-/h_{superfície}^+$ = elétron ou buraco na superfície da nanopartícula; e_{tr}^-/h_{tr}^+ = elétron ou buraco em sítio de aprisionamento; A, D = moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula; A^- = produto de redução; D^+ = produto de oxidação.

1.2.1. Excitação eletrônica^[10]

Nos processos fotocatalíticos a excitação eletrônica é o passo inicial na geração de estados eletrônicos excitados e altamente reativos a partir da absorção de fótons. A fotoexcitação pode ocorrer tanto na nanopartícula como na molécula adsorvida (em processos chamados de efeito antena), sendo que a primeira, foco de nosso estudo, será detalhada adiante.

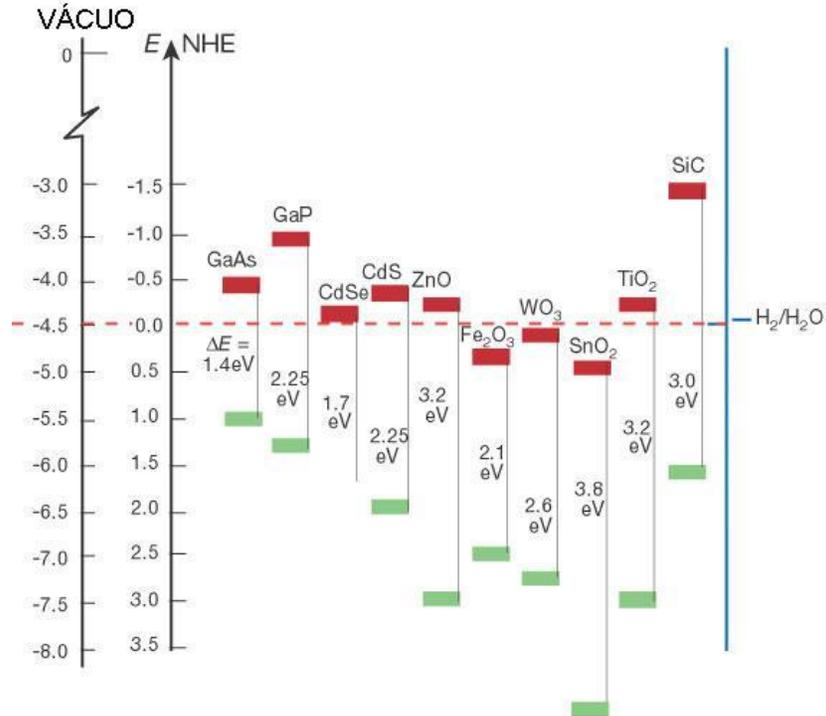
Semicondutores possuem uma banda proibida que é delimitada pelo topo da banda de valência preenchida até a base da banda de condução desocupada. A Figura 2a mostra o final da banda de valência, início da banda de condução e a banda proibida para diversos semicondutores. Nanopartículas, por sua vez, possuem um pequeno aumento da banda proibida (*blue shift*) associado a efeitos quânticos de tamanho, onde a banda proibida aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, como exemplificado na Figura 2b.

Os elétrons na banda de valência necessitam de determinada energia para serem excitados até a banda de condução. Fótons que possuem energia ($h\nu$) maior ou igual à energia da banda proibida dão início ao processo de excitação eletrônica. A neutralidade eletrônica da nanopartícula é mantida devido à geração em igual número de buraco (cargas positivas) na banda de valência, em um semicondutor intrínseco.

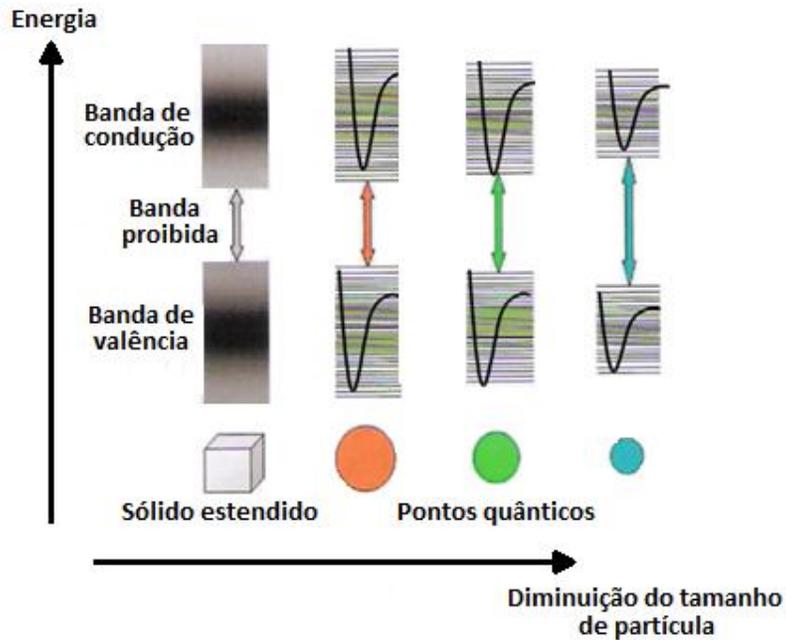
A quantidade de portadores de carga gerados relaciona-se com a eficiência na absorção de fótons, que por sua vez é função da área de absorção e da banda proibida das nanopartículas. Partículas menores possuem maior área de absorção, e portanto, possuem maior quantidade de sítios de absorção de fótons.

1.2.2. Aprisionamento de cargas^[10]

Os elétrons e buracos fotogerados podem, como visto anteriormente, sofrer dois processos distintos durante a sua migração pelo volume da nanopartícula até a superfície ou na transferência interfacial em reações de oxirredução: o aprisionamento (*trapping*) e a recombinação. O processo de transferência de carga é da ordem de nanossegundos, e por isto os processos de aprisionamento e recombinação neste período são extremamente críticos para a definição do número total de cargas, o tempo de vida e a dinâmica dos portadores de carga, parâmetros que afetam diretamente a fotoreatividade das nanopartículas.



(a)



(b)

Figura 2. a) Topo da banda de valência, base da banda de condução e banda proibida para diversos semicondutores. **b)** Relação entre a banda proibida e tamanho das partículas^[11].

O aprisionamento das cargas em si auxilia na separação dos portadores de carga o que diminui o processo de recombinação. Sítios de aprisionamento podem ser defeitos na rede (de superfície ou no volume) e/ou dopantes nas nanopartículas. A relação área superficial/volume nas nanopartículas é elevada e a superfície está distante da idealidade, com alta concentração de defeitos e distorções. A natureza dos defeitos de superfície relaciona-se diretamente com o método de preparação das nanopartículas, assim como podem ser modificados pós-síntese. Os defeitos superficiais como vacâncias iônicas e recobrimento por espécies diferentes introduzem estados eletrônicos na banda proibida do semicondutor. Estes se tornam importantes sítios de aprisionamento dos portadores de carga devido à diferença de energia do nível eletrônico do sítio de aprisionamento e o topo da banda de valência ou base da banda de condução.

Vacâncias iônicas e íons dopantes no volume das nanopartículas são também sítios de aprisionamento e podem causar inclusive alterações no número de oxidação de alguns íons do semicondutor solvente para manter a eletroneutralidade. Os sítios de aprisionamento mais importantes de nanopartículas são os associados às impurezas (dopantes) inseridas durante ou após a síntese. Os dopantes como sítios de aprisionamento estão limitados a determinada faixa ideal de concentração, devido ao processo de recombinação entre portadores de carga aprisionados e portadores de carga oposta livres gerados por fótons.

O tempo de aprisionamento de elétrons e buracos é diferente. Várias metodologias vem sendo empregadas no estudo da dinâmica de aprisionamento dos portadores de carga, em especial técnicas com resolução temporal. Para o TiO_2 o tempo para o aprisionamento dos buracos é de cerca de 250 ns enquanto dos elétrons está em torno de 180 fs. Todavia, ainda existem discrepâncias nas medidas causadas pela qualidade das amostras, natureza das nanopartículas e dos estados eletrônicos de aprisionamento.

1.2.3. Recombinação^[10,12]

Os elétrons e buracos excitados são termodinamicamente instáveis e tendem a se recombinar para diminuir a energia total do sistema. A recombinação pode ocorrer com emissão de radiação (fótons) ou sem emissão de radiação (fônons). Assim como no aprisionamento de cargas, técnicas com resolução temporal vem sendo utilizadas para o estudo deste tipo de fenômeno.

O processo de recombinação depende fortemente do tamanho da partícula. Em partículas muito grandes (maiores do que algumas dezenas de nanômetros) a recombinação no volume é predominante. Quando as partículas são menores há um aumento substancial na recombinação superficial entre elétrons na banda de condução com buracos aprisionados, buracos na banda de valência e elétrons aprisionados, e buracos e elétrons aprisionados. Por isto existe um tamanho de nanopartícula ideal para cada sistema semiconductor onde a recombinação volumétrica e superficial seja concomitantemente mínimas.

1.2.4. Transferência Interfacial^[10,12]

A transferência interfacial não é unicamente a continuação da migração volumétrica das cargas, mas sim peça conectora entre a reação química e a nanopartícula. Para as reações de oxirredução, os elétrons e/ou buracos necessitam sofrer a transferência interfacial até as moléculas aceptoras ou doadoras de elétrons adsorvidas na superfície da partícula de semiconductor. O processo de transferência interfacial compete diretamente com o aprisionamento e a recombinação dos portadores de carga, por isto os aspectos de tamanho e superfície das nanopartículas possuem influência direta neste fenômeno. De maneira complementar, uma maior quantidade de defeitos superficiais proporciona um aumento na quantidade de moléculas (doadoras ou aceptoras) adsorvidas na superfície da nanopartícula, uma vez que estes defeitos atuam como sítios preferenciais de adsorção, o que pode melhorar a eficiência da transferência interfacial.

A força motriz para a transferência do elétron é a diferença de energia entre a banda de condução e o potencial de redução do acceptor (par redox). De forma

semelhante, a força motriz para a transferência de um buraco é a diferença de energia entre a banda de valência e o potencial de oxidação do doador do par redox.

Em nanopartículas, em especial, o aumento da transferência de elétrons na superfície do semiconductor é atribuída ao aumento da energia dos elétrons na banda de condução e às mudanças físicas e químicas na superfície. Geralmente a taxa de transferência interfacial atinge valores superiores que $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

1.2.5. Reação Química

A reação química de oxidação pode ocorrer em semicondutores basicamente por 4 mecanismos distintos^[12,13]:

1. Mecanismo direto (h^+_{bv})
2. Mecanismo indireto ($\cdot\text{OH}$)
3. Mecanismo envolvendo ambas as espécies (h^+ e $\cdot\text{OH}$)
4. Mecanismo via espécies $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\text{O}_2^{\cdot 2-}$

Os mecanismos de reação em cada um dos casos foi discutido em detalhes por Hoffmann e colaboradores^[12] e Ziolli e Jardim^[13]. Em geral, os elétrons e buracos resultantes do processo de fotoexcitação e remanescentes dos processos de aprisionamento e recombinação iniciam as fotorreações pela transferência interfacial até os substratos adsorvidos na nanopartícula (moléculas orgânicas ou de água). O tipo de molécula orgânica depende basicamente da seletividade das nanopartículas semicondutoras, que na maioria dos casos possuem baixa seletividade. Diversas são as reações químicas possíveis, mas a degradação de poluentes é amplamente a mais utilizada^[10].

As reações de fotocatalise são consideradas Processos de Oxidação Avançada (POA). Este tipo de processo de oxidação é diferenciado dos outros pela presença, como oxidante primário, de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tornam a reação de oxidação possível em água. Os radicais hidroxila são agentes oxidantes muito ativos e efetivos na oxidação de uma gama enorme de moléculas orgânicas^[13].

Paralelamente, a presença de oxigênio (O_2) na água pode levar a formação de espécies $O_2\cdot^-$ e $O_2\cdot^{2-}$ que também possuem papel importante em reações de oxirredução. Nas reações fotocatalíticas, os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio das moléculas orgânicas são transformados em CO_2 e H_2O , enquanto que outros heteroátomos comuns de moléculas orgânicas, como fósforo, enxofre, nitrogênio e halogenados, podem formar PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NO_3^- e outros ácidos minerais. Reações líquido-sólido e gás-sólido são as representantes comuns de processos heterogêneos de fotocatalise, abrangendo uma gama imensa de moléculas orgânicas diferentes como: corantes, pesticidas, organoclorados, hidrocarbonetos em geral, entre outros^[10].

1.3. A atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores

A fotodegradação de poluentes é uma forma direta de examinar a performance de nanopartículas semicondutoras em fotocatalise. O parâmetro comparativo utilizado para as medidas de eficiência de uma reação fotocatalítica é o rendimento quântico, que é o número de moléculas consumidas (destruídas) por fótons absorvidos. Uma forma mais simples de determinar a eficiência deste tipo de catalisador é utilizar as curvas de taxa de degradação. Todavia é necessário manter os mesmos parâmetros reacionais para posteriores comparações entre catalisadores.

Os fatores que afetam a atividade catalítica podem ser divididos em variáveis operacionais e variáveis qualitativas das nanopartículas (catalisador). As variáveis operacionais são fatores externos, que podem ser controlados, como: condições de irradiação, parâmetros do fotoreator, quantidade de catalisador, pH, temperatura, volume da solução, entre outros. Mantendo estas variáveis constantes em sistemas de fotodegradação é possível avaliar as variáveis intrínsecas das nanopartículas.

Diversas são as possibilidades de alterar as propriedades intrínsecas das nanopartículas de semicondutores a fim de melhorar a atividade fotocatalítica. De maneira abrangente podemos citar parâmetros estruturais, eletrônicos e ópticos. A

melhoria da atividade fotocatalítica deve basear-se primordialmente em 4 aspectos:

1. Aumento do potencial redox por aumento da banda proibida.
2. Diminuição do caminho da transferência dos portadores de carga.
3. Diminuição do volume de recombinação.
4. Aumento da absorção de luz.

1.3.1. As perspectivas da nanoestruturação sobre a atividade fotocatalítica

A Nanociência e Nanotecnologia, termo cunhado por Peter Day como a ciência que manipula a matéria na escala de 0,1 a 100 nm, que se utiliza de princípios da química, física e biologia, para: i) elaborar microestruturas em duas ou três dimensões, visando uma determinada aplicação; ii) modificar ou manipular superfícies e, iii) sintetizar novos materiais que possuam novas propriedades decorrentes do efeito de tamanho^[14], trouxe novas perspectivas na aplicação do óxido de titânio como um fotocatalisador uma vez que são conhecidas diversas propriedades que são melhoradas ou alteradas pela diminuição do tamanho das partículas de TiO₂ até a escala nanométrica.

Em um primeiro plano a redução do tamanho de partícula de um catalisador leva a um aumento da área superficial relativa (razão entre a área superficial e o volume da partícula) e do conseqüente aumento no número de sítios cataliticamente ativos para uma determinada quantidade em massa de catalisador o que favorece os processos de adsorção/dessorção de moléculas na superfície do catalisador durante as reações fotocatalíticas.

Ainda acerca de questões relacionadas à estrutura, a quantidade de defeitos e distorções no retículo cristalino das nanopartículas tende a aumentar com a diminuição de tamanho associada principalmente ao aumento da energia superficial. Estes defeitos e distorções podem atuar como centros de aprisionamento dos portadores de carga foto gerados influenciando diretamente a eficiência dos fotocatalisadores.

Além disto, materiais em escala nanométrica podem levar a propriedades químicas e físicas (eletrônicas, ópticas, magnéticas) diferentes daquelas observadas para o sólido estendido devido ao efeito de confinamento quântico. Destes efeitos o mais conhecido deles é o aumento no valor da banda proibida em função da redução no tamanho das nanopartículas. Isto leva a uma alteração direta no potencial redox dos e^- e h^+ bem como uma redução na faixa do espectro UV-vis absorvido por estes materiais durante o fenômeno de excitação eletrônica uma vez que observa-se um *blue shift* da banda de absorção do TiO_2 quando as partículas diminuem.

1.4. Nanopartículas suportadas

Do ponto de vista prático, na medida em que se utilizam partículas de dimensões nanométricas, aumenta a tendência de aglomeração^[15] e de crescimento das mesmas por causa das instabilidades associadas ao seu alto nível de estresse superficial^[16]. Além disso, a redução do tamanho das partículas resulta em um aumento significativo dos custos dos processos de separação e remoção do catalisador ao fim das reações.

Uma maneira de contornar esta problemática é suportar os nanocatalisadores. São conhecidos diversos tipos de suportes, como vidros porosos, compostos lamelares, zeólitos e sílicas porosas, onde os óxidos de interesse são dispersos e estabilizados^[17].

Além da melhoria imediata na dispersão e estabilidade das nanopartículas suportadas, o tamanho, a morfologia e a reatividade dos nanocristais e de outras espécies convidadas são determinados pela conectividade com o suporte, morfologia, dimensões, textura e natureza química dos poros. Adicionalmente, nanopartículas suportadas podem ser estabilizadas frente a transições de fase devido a interação com o suporte^[18].

Entretanto, suportar nanopartículas de fotocatalisadores significa trazer algum prejuízo no que tange a cinética de difusão e transferência de massa dos reagentes e produtos o que pode afetar diretamente a atividade catalítica das mesmas. No entanto, a redução nos custos de separação e remoção do

fotocatalisador ao fim do processo pode ser levada em consideração no abatimento não só da perda de eficiência mas também ao evitar que indiscriminadamente estes materiais sejam lançados ao meio ambiente sem que se conheça bem a sua toxicidade^[19-21] em ecossistemas e para os seres humanos.

1.4.1. Suportes mesoporosos

Neste contexto, a síntese de materiais porosos contendo nanoestruturas de óxido de titânio surge como uma alternativa bastante interessante a ser explorada devido ao amplo espectro de possibilidades de aplicação e controle de propriedades físico-químicas diferenciadas. No que diz respeito ao preparo de nanopartículas, sua síntese utilizando suportes porosos permite ainda prevenir o crescimento pela aglomeração, coalescência e/ou *ripening* de Ostwald seja pela porosidade da matriz (que limitaria o crescimento das partículas), seja pelas interações entre matriz e nanopartículas.

Materiais porosos a base de sílica como zeólitos, sílicas mesoporosas e vidros porosos são amplamente utilizados como catalisadores e suportes de catalisadores bem como em processos de separação e armazenamento de gases. De maneira geral estes materiais apresentam boa resistência térmica, química e mecânica favorecendo a gama de aplicações possíveis. Boa parte destas aplicações são facilitadas pela estrutura de poros presentes nestes materiais que leva a destacados valores de área superficial e volume de poros facilitando os mecanismos difusionais de moléculas em processos de adsorção, separação e catálise.

Existe uma variedade imensa destes materiais porosos onde a composição baseia-se em sílica (SiO_2). As principais variações nestes materiais relacionam-se com a morfologia e tamanho das partículas mas de sobremaneira com o tipo e arranjo de poros. É possível encontrar por exemplo materiais a base de sílica com poros de morfologia esférica de tamanhos variados em que os poros são desordenados e de tamanhos distintos o qual chamamos de estrutura de poros aleatória. Em outros casos os poros podem ter forma bem definida e estarem arranjados de maneira organizada, como é o caso das peneiras mesoporosas

SBA-15^[22] e MCM-41^[23,24] que apresentam um arranjo hexagonal de poros cilíndricos enquanto que a SBA-16^[22] e MCM-48^[23,24] possuem poros esféricos em arranjo cúbico. O tamanho, forma e a maneira com a qual estão arranjados estes poros influenciam diretamente nas propriedades destes materiais e pode tornar um ou outro mais susceptível a determinadas aplicações onde o seu desempenho é maximizado por suas propriedades estruturais e morfológicas. Alguns exemplos da imobilização de nanopartículas de óxidos em diferentes suportes silícicos são a síntese nas cavidades da SBA-15^[25], na sílica amorfa^[26] ou incorporados em vidros^[27].

Materiais porosos a base de sílica contendo nanopartículas de TiO₂ podem ser entendidos também como Sistemas Químicos Integrados (SQI). Quando um material, multicomponente e multifásico, é arranjado de maneira a apresentar efeitos cooperativos, de modo que o sistema, como um todo, passa a desempenhar uma função específica diferente daquela desempenhada pelos componentes individuais, denomina-se modernamente de sistema químico integrado (SQI). Um SQI é constituído por uma estrutura hierárquica, em que unidades funcionais formadas por unidades menores e mais simples são progressivamente organizadas até chegar à escala molecular ou atômica^[28].

1.4.1.1. O vidro poroso Vycor[®] como suporte mesoporoso de nanoestruturas

Tendo em vista a grande variedade de possíveis suportes mesoporosos a base de sílica este trabalho focou-se principalmente na utilização do vidro poroso Vycor[®] como plataforma por suas propriedades físico-químicas adequadas aos propósitos do projeto bem como pelo domínio das técnicas de síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores adquirido nos últimos anos pelo grupo de pesquisa^[29-34].

O vidro poroso Vycor[®]^[35-37], PVG[®], do inglês “*porous Vycor[®] glass*”, é produzido pelo método de fusão/resfriamento, a partir da composição 75 mol% SiO₂, 20 mol% B₂O₃ e os 5 mol% restantes formados por Na₂O, K₂O e Al₂O₃. O recozimento do vidro resultante da fusão e resfriamento, sob condições

controladas, promove uma separação de fases do tipo espinoidal, sendo uma fase formada por SiO_2 e a outra formada por B_2O_3 , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Esta última fase é solúvel em meio ácido, e pode ser lixiviada via imersão do vidro em HCl a 100°C . O resultado dessa lixiviação ácida é a obtenção de uma matriz formada basicamente por SiO_2 (a composição do material poroso final é de aproximadamente 96,5 mol% de SiO_2 , 3 mol% de B_2O_3 e 0,5 mol% de Na_2O , K_2O e Al_2O_3)^[38], com uma rede aleatória de poros tridimensionais, interconectados entre si^[39].

O PVG possui tamanho de poros que variam de 1 a 20 nm (tamanho médio de 5 nm), sendo que o volume dos mesmos chega a 28% do volume total, apresentando altos valores de área superficial, que variam de 100 a $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ^[38]. A Figura 3 é uma representação 3D da estrutura de poros do PVG[®] aplicando o método computacional *off-lattice*. O tamanho da caixa é de 1000 \AA e o volume elementar representativo de sílica é de 270 \AA^3 ^[40].

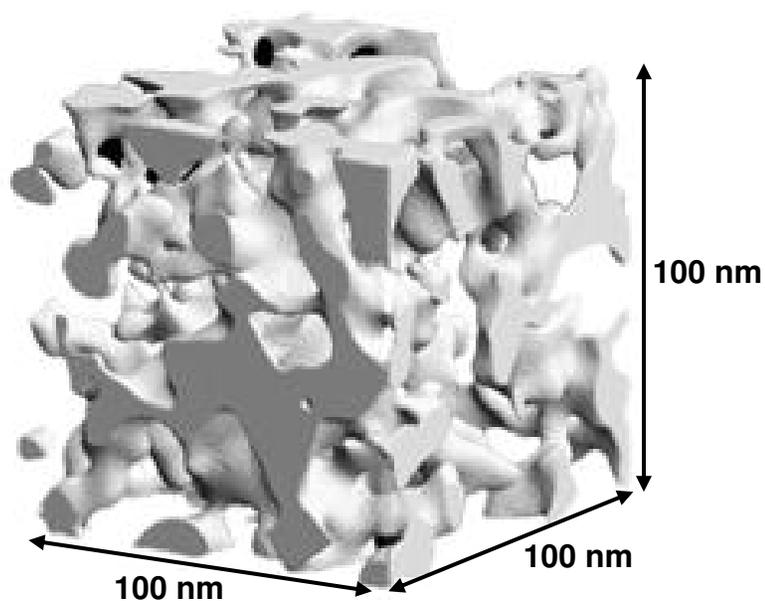


Figura 3. Representação 3D da estrutura de poros do PVG^[40].

Considerando a natureza química dos poros, o PVG apresenta quantidades substanciais de grupamentos silanóis (Si-OH), cujos hidrogênios possuem valor de $\text{pK}_a = 9$, o que possibilita seu uso como trocador iônico. Além disso, devido ao

método de preparação, que utiliza um vidro borossilicato como precursor, ele pode apresentar também sítios ácidos de Lewis B_2O_3 , cuja quantidade depende diretamente da extensão do processo de lixiviação^[41].

Quanto às propriedades físicas do PVG[®], podemos destacar sua elevada estabilidade térmica e resistência a choques térmicos. O comportamento térmico do PVG[®] foi estudado por Elmer^[42]. Da temperatura ambiente até 150 °C, foi observada uma perda de massa significativa, devido a eliminação de água absorvida nos poros. O PVG[®] apresenta uma grande capacidade de absorver água, que pode chegar a 25% de sua massa^[38]. Na faixa de temperatura entre 150 °C e 900 °C, os grupos silanóis sofrem um processo de sinérese reversível, com eliminação de água e formação de grupos siloxanos (Si-O-Si), a partir de silanóis vizinhos, com pequena contração do volume total. Em temperaturas acima de 900 °C, tem início o processo de densificação do material, ou seja, o fechamento dos poros, transformando o PVG[®] em um material denso. A máxima taxa de retração linear ocorre em torno de 1200 °C, sendo que a densificação total da estrutura é devido as interações dos grupos siloxanos presentes em paredes adjacentes aos poros^[41].

As diversas características químicas e físicas do PVG[®] tornam este material uma excelente matriz na obtenção de nanocompósitos, destacando-se, ainda, a sua alta transparência a radiação UV-vis, o que faz com que nanocompósitos à base deste vidro tenham um grande potencial de aplicação em dispositivos ópticos, como também, em catálise^[43-46].

Em relação ao seu uso, como hospedeiro para espécies convidadas, diversos sistemas têm sido estudados. São relatados, por exemplo, o suporte de semicondutores com atividade catalítica (TiO_2)^[42-44] ou voltados para a obtenção de dispositivos para óptica não-linear (GaAs, InP)^[47,48] ou, ainda, visando o estudo de efeitos de confinamento quântico (ZnS, CdS, PbS)^[49,50]. Outros trabalhos exploraram o ancoramento de compostos organometálicos, óxidos semicondutores ou *clusters* metálicos sintetizados *in situ*, com o intuito de investigar as interações com a superfície dos poros e efeitos de confinamento^[51-54].

1.5. Alterando as propriedades ópticas e eletrônicas de nanoestruturas de TiO₂

Uma das grandes preocupações relacionadas ao uso de materiais baseados em TiO₂ em aplicações fotocatalíticas que envolvem a radiação solar é que este óxido semicondutor, em particular na sua forma pura, absorve apenas radiação na região do ultravioleta (abaixo de 387 nm = 3,2 eV), sendo que de todo o espectro solar esta faixa de radiação corresponde apenas a 4% da energia disponível^[55]. Por isto que neste contexto diversas são as tentativas que buscam alterar as propriedades do TiO₂ a fim de que o mesmo possa absorver também radiação na região do espectro visível. A tentativa de aumento da eficiência do fotocatalisador neste caso foca-se na excitação eletrônica onde o aumento na quantidade de fótons absorvidos pode levar a uma maior geração de portadores de carga.

As alternativas mais conhecidas e estudadas neste caso são a sensitização com moléculas cromóforas, a dopagem com elementos como C, S, N, entre outros, acoplamento com outro óxido semicondutor (nanopartículas bi componentes tipo caroço@casca, por exemplo) e a dopagem com elementos do grupo dos metais de transição.

Os metais de transição como dopantes podem ser incluídos nas nanopartículas tanto durante como após a síntese das mesmas por diversas metodologias, onde se destacam a implantação de íons, a difusão térmica, ou reações convencionais no estado sólido. Os precursores da dopagem são normalmente compostos iônicos ou neutros, sendo que o íon dopante de interesse deve ser capaz de interagir com a rede da nanopartícula hospedeira a fim de criar ligações químicas^[10,56-59].

Diversas propriedades são alteradas com a inserção de átomos de metais de transição na rede de nanopartículas semicondutoras, entre elas: propriedades térmicas, eletrônicas e fotocatalíticas. Normalmente espera-se que a dopagem leve a um aumento das propriedades fotocatalíticas, principalmente devido a 4 fatores^[10,59]:

1. Aumento da eficiência na separação de cargas devido ao aprisionamento dos portadores de carga (*charge carrier trapping*) pelos dopantes.
2. Mediação das transferências de carga interfaciais (nanopartícula-molécula).
3. Melhoria da absorção de luz e mudanças nas propriedades fotoluminescentes devido à inserção de estados eletrônicos na banda proibida (Figura 4) ou aumento da região de absorção, principalmente em direção a região do espectro visível, pela diminuição da banda proibida.
4. Redução no tamanho das partículas ou mudanças na composição das fases, por afetarem os mecanismos de formação e crescimento das mesmas.

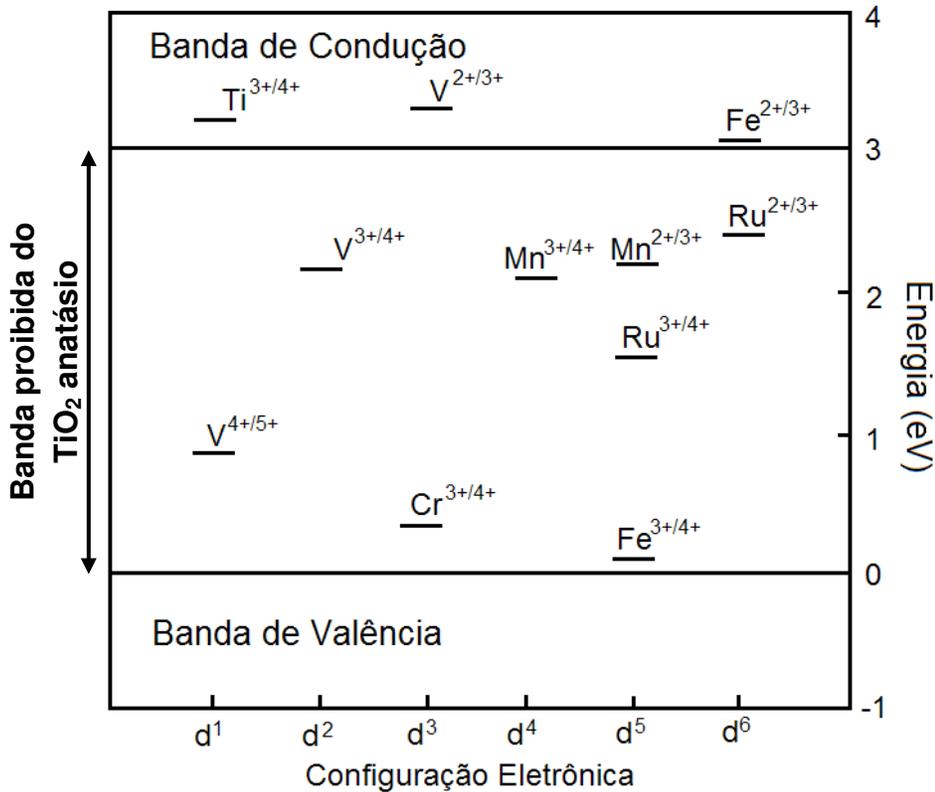


Figura 4. Níveis eletrônicos de alguns dopantes cationicos na banda proibida de nanopartículas de TiO_2 ^[59].

Atualmente os estudos acerca dos efeitos da dopagem de semicondutores por cátions, durante processos catalíticos heterogêneos, estão focados em três

aspectos principais: a natureza, a posição e a concentração dos átomos dopantes nas nanopartículas. Neste contexto, íons de metais são os mais utilizados, abrangendo os íons dos metais do grupo principal^[60,61], íons do grupo dos lantanídeos^[62,63], e majoritariamente íons de metais de transição^[10,58,59,64,65]. No último caso, os estudos estão centrados na estrutura eletrônica do tipo d dos metais de transição, que pode trazer bons resultados nas modificações da estrutura eletrônica das nanopartículas de TiO₂ e semicondutores em geral^[10].

A posição dos átomos dopantes é determinante na fotorreatividade das nanopartículas. Como discutido anteriormente, os dopantes podem atuar como armadilhas para os portadores de carga ou mediar a transferência de carga interfacial. Para tal, é necessário lembrar que elétrons e buracos aprisionados necessitam ser liberados e ganhar mobilidade suficiente para que possam atingir a superfície da nanopartícula e possam, assim, alcançar as moléculas do reagente sem que antes tenham sofrido recombinação. Esta condição impõe que as cargas aprisionadas tenham um longo tempo de vida. Estes princípios abrem possibilidades de estudos que visam a associação da distribuição dos átomos dopantes no volume das nanopartículas com a atividade fotocatalítica das mesmas^[10].

De maneira complementar, a concentração do dopante no semicondutor pode aumentar a fotorreatividade apenas em determinados intervalos de concentração. Tanto concentrações muito baixas como muito altas de dopantes são indesejadas. No primeiro caso porque quantidades demasiadamente pequenas de dopante podem ser insuficientes para os efeitos desejados e no segundo caso pode haver descréscimo da foto-atividade causada pela recombinação dos portadores de carga. Neste caso, de um portador de carga aprisionado (no dopante) com um portador de carga oposta recém fotogerada. Por isto existe uma concentração ideal de dopante que proporciona uma melhor atividade fotocatalítica, onde não necessariamente o material com maior absorção de luz é aquele que possui o melhor rendimento quântico que é dependente dos demais fatores limitantes na fotocatalise^[10,59].

Apesar de serem bem conhecidos os efeitos relacionados a inserção de um íon de metal de transição na rede cristalina de um fotocatalisador os diversos estudos encontrados na literatura mostram-se ainda muito controversos ao associar as propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas observadas com a eficiência fotocatalítica destes materiais como discutiremos mais adiante.

1.6. Elucidando nanoestruturas de TiO_2

A Nanociência e a Nanotecnologia trouxeram novos desafios na área de caracterização de materiais principalmente por questões associadas a resolução e sensibilidade de algumas técnicas bem como devido ao aparecimento de novas propriedades e fenômenos. A partir destes novos desafios foram alcançados significativos avanços na área de instrumentação e de análises de dados.

Diversas são as técnicas utilizadas na caracterização estrutural, óptica e eletrônica de nanoestruturas de TiO_2 . O TiO_2 pode ser encontrado como três polimorfos: rutilo (tetragonal, $4/m\ 2/m\ 2/m$), que é o polimorfo mais estável termodinamicamente e os polimorfos metaestáveis: anatásio (tetragonal, $4/m\ 2/m\ 2/m$, ditetragonal dipiramidal) e brookita (ortorrômbico, $2/m\ 2/m\ 2/m$, dipiramidal).

No caso do TiO_2 anatásio, Weibel *et al.*^[66] classificaram as técnicas de caracterização de tamanho de partícula em três grupos principais:

i) *Observação direta das nanopartículas*: a técnica de caracterização mais comum neste caso é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que permite avaliar aspectos relacionados a morfologia, tamanho e estruturação dos nanomateriais.

ii) *Medidas de coerência a longa distância*: em que o tamanho de cristalito de nanoestruturas pode ser calculado a partir da posição e largura a meia-altura dos picos em difratogramas de raios X usando a lei de Scherrer.

iii) *Determinação de tamanho de partícula por propriedades termodinâmicas associadas a área superficial*: neste caso, são utilizadas técnicas de análise textural, a partir, por exemplo, de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

Podemos incluir ainda um quarto grande grupo de técnicas que fazem uso das interações com radiação para a determinação de características estruturais,

eletrônicas e ópticas de nanomateriais tais como: a redução no tamanho dos materiais, abaixo do raio de Böhr, em pelo menos uma das dimensões que leva ao confinamento das funções de onda vibracionais ou eletrônicas^[11], resultando em fenômenos que podem ser associados a propriedades das nanoestruturas.

Destaque deve ser dado o uso de técnicas simples e mais acessíveis que respondem às propriedades de nanoestruturas e tem os seus resultados descritos por modelos que levam em consideração as novas características e propriedades destes materiais. Dentre as diferentes técnicas destacamos neste trabalho a difratometria de raios X, e as espectroscopias Raman e UV-vis que detalharemos na seqüência no contexto da caracterização da nanoestruturação de TiO₂.

1.6.1. Difratometria de raios X e equação de Scherrer^[67-69]

A difratometria de raios X é uma técnica que faz uso de raios X na caracterização estrutural de materiais cristalinos. Materiais cristalinos são aqueles em que as unidades que o compõe estão arranjadas de maneira ordenada e periódica no espaço tridimensional. A correlação existente entre o ângulo de difração dos raios X e a distância interplanar de um conjunto de planos cristalinos deste arranjo periódico é dada pelo lei de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Equação 1}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos de espalhamento.

A aplicação mais imediata da difratometria de raios X é a identificação de diferentes fases em materiais cristalinos, na identificação da natureza da fase ou das fases cristalinas que constituem um material. O TiO₂ pode ocorrer em 3 diferentes fases cristalinas: anatásio, rutilo e brookita, que podem ser identificadas por seus padrões de difração de raios X característicos, uma vez que cada tipo de estrutura cristalina possui diferentes distâncias e ângulos entre seus planos cristalinos.

No entanto, a difratometria de raios X tem sido utilizada no estudo de materiais nanoestruturados devido a efeitos observados nos picos de difração relacionados com a dimensão e cristalinidade dos cristalitos. A largura e posição dos picos em difratogramas de raios X podem ser afetados por fatores instrumentais, defeitos pontuais na rede cristalina do material, distorções do retículo cristalino (*stress* estrutural) e tamanho dos cristalitos. Destes fatores os 3 últimos tomam posição de destaque no estudo de materiais nanoestruturados uma vez que além da própria redução de tamanho a mesma pode levar a formação de defeitos ou aparecimento de distorções em materiais nanométricos.

A questão do alargamento instrumental dos picos de difração é resolvido a partir da correção da largura instrumental (Equação 2) e aplicação deste valor à Equação de Scherrer (Equação 3)^[67].

$$\beta = (\beta_M^2 - \beta_S^2)^{0,5} \quad \text{Equação 2}$$

onde β é a largura a meia-altura corrigida e β_M e β_S são as larguras a meia-altura da amostra e de uma amostra de padrão de alta cristalinidade com pico de difração próximo ao da amostra, respectivamente.

Cristalitos inferiores a 1 μm são responsáveis pelo alargamento dos picos de difração de raios X e redução da intensidade, parâmetros estes que sob a perspectiva do ordenamento a longa distância implica em redução do grau de cristalinidade. Portanto, nanopartículas altamente cristalinas exibem um padrão de raios X caracterizados por picos largos e de baixa intensidade. O mesmo perfil é exibido por cristalitos superiores a 1 μm com baixo grau de cristalinidade. A contribuição simultânea desses dois parâmetros na largura dos picos de difração de raios X pode conduzir a obtenção de valores de tamanho de cristalito ou grau de cristalinidade errôneo.

A medida que os cristalitos de um determinado material diminuem observa-se o alargamento e diminuição na intensidade dos picos de difração. Esta questão está relacionada com a quantidade insuficiente de planos cristalinos capazes de difratar os raios X nas proximidades do ângulo de Bragg destes planos. O

alargamento dos picos de difração foi estudado por Scherrer^[68], que descreveu uma equação (Equação 3) com a qual é possível calcular o tamanho dos cristalitos a partir da posição e largura a meia-altura dos picos de difração de um material, como mostrado abaixo:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde k é um fator de forma ($k = 0,9$ para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação X incidente, β é a largura a meia-altura do pico de difração e θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos de espalhamento (posição do pico de difração).

Como mencionado anteriormente, a largura a meia-altura dos picos de difração não é afetada unicamente pelo tamanho de cristalito dos materiais mas também por fatores instrumentais e pelo ordenamento a longa distância (cristalinidade) ocasionando em alguns casos cálculos de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer que não necessariamente correspondem a valores reais.

A cristalinidade e ordem dos materiais são relacionados a defeitos pontuais e distorções no retículo cristalino que levam a variações nos parâmetros de rede resultando em uma variação na posição e largura dos picos de difração. De fato, quando são estudados nanomateriais, na imensa maioria das vezes, o fator de tamanho de cristalito e de *stress* estrutural são encontrados simultaneamente.

No caso do TiO_2 alguns trabalhos^[70-72] já mostraram que defeitos pontuais, como, por exemplo, vacâncias de oxigênio, podem estar relacionadas a variações na cristalinidade e ordem dos materiais levando a alterações na posição e na largura a meia-altura dos picos de difração imprecisos independentemente da variação de tamanho. Por isto é preocupação constante do presente trabalho que seja possível avaliar de maneira separada os efeitos da cristalinidade e do tamanho das nanopartículas de TiO_2 sobre os picos de difração sem que sejam

atribuídas conclusões em que ambos os efeitos atuem simultaneamente levando a resultados inconclusivos ou falhos.

1.6.2. Espectroscopia Raman e o Modelo de Confinamento de Fônons (MCF)^[73-76]

O princípio envolvido na espectroscopia Raman envolve o espalhamento inelástico de luz monocromática na região do UV-vis-NIR, observado experimentalmente pela primeira vez pelo cientista indiano C. V. Raman em 1928^[77] que lhe rendeu, inclusive, o prêmio Nobel em Física em 1930. Neste caso, uma radiação monocromática incidente em uma molécula ou sólido estendido é espalhada inelasticamente (efeito Raman) e relaciona-se com uma variação no momento de dipolo induzido (polarizabilidade) pelo campo elétrico da radiação incidente.

A espectroscopia Raman tem se mostrado uma técnica bastante importante na caracterização de materiais a base de óxido de titânio permitindo a diferenciação dos polimorfos de TiO₂ (anatásio, rutilo ou brookita) uma vez que cada uma das fases possui bandas características nos espectros Raman como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Bandas Raman características das diferentes fases cristalinas do TiO₂.

Fase Cristalina	Bandas Raman características
Anatásio ^[75,78]	144 cm ⁻¹ (E _g), 397 cm ⁻¹ (B _{1g}), 517 cm ⁻¹ (A _{1g} +B _{1g}) e 642 cm ⁻¹ (E _g)
Rutilo ^[78,79]	143 cm ⁻¹ (B _{1g}), 450 cm ⁻¹ (E _g), 612 cm ⁻¹ (A _{1g}) e 826 cm ⁻¹ (B _{2g})
Brookita ^[80]	155, 195, 247, 414, 636 cm ⁻¹ (A _{1g}), 215, 323, 414, 503 cm ⁻¹ (B _{1g}), 366, 394, 462, 585 cm ⁻¹ (B _{2g}) e 287 cm ⁻¹ (B _{3g})

Um dos grandes diferenciais da espectroscopia Raman em relação à espectroscopia na região do infravermelho clássica é a possibilidade da observação de fônons de rede. Os fônons de rede são oscilações coletivas de

átomos ou moléculas na fase condensada com arranjo periódico como sólidos e alguns tipo de líquidos.

A redução do tamanho de cristalito promove o fenômeno de confinamento quântico dos níveis vibracionais da rede cristalina. Este fenômeno tem sido descrito pelo Modelo de Confinamento de Fônons (MCF) desenvolvido inicialmente por Richter *et al.*^[76]. O MCF descreve como são alterados a posição, a largura e a simetria de bandas Raman em materiais nanoestruturados. Em materiais em escala nanométrica (em uma ou mais dimensões), considera-se que a função de onda dos fônons está confinada no volume do cristal.

A conservação do momento da radiação espalhada limita a região da zona de Brillouin que contribuirá para o espalhamento Raman de primeira ordem. A maior variação de momento ocorre no centro da zona de Brillouin, onde o vetor de onda do fônons é aproximadamente 0 ($q \sim 0$), já que a diferença entre os momentos da radiação incidente e espalhada é aproximadamente igual à zero.

Para um cristal perfeito, a conservação do momento q requer que no espalhamento de primeira ordem, somente os fônons óticos próximos do centro da zona de Brillouin ($q \sim 0$) estejam contribuindo para o espalhamento Raman. Já em materiais em que há ausência de ordem a longa distância, materiais não cristalinos, a regra de seleção do vetor não é aplicada, e o espectro Raman assemelha-se à densidade de estado de fônons.

Nanocristais apresentam um caso intermediário entre os dois citados anteriormente, onde somente uma faixa de vetores [$\Delta q \sim 1/d$, onde d é o tamanho característico (diâmetro médio do nanocristal de geometria esférica)] são válidos devido ao Princípio da Incerteza, levando a uma relaxação na regra de conservação do momento para cristais com tamanho finito para excitação de fônons óticos ativos no espalhamento Raman.

Como consequência da relaxação da regra de conservação do momento para cristais em escala nanométrica, o espalhamento Raman tem sido empregado como uma técnica simples, rápida e eficaz para avaliar o tamanho de cristalitos nanométricos, especialmente para o de TiO_2 anatásio. Neste caso, o MCF mostra que a banda E_g no espectro Raman sofre um deslocamento *blue shift*^[30,75] em

função da redução do tamanho de cristalito. A dependência entre o deslocamento da banda E_g (δE_g) e o tamanho de cristalito esférico (d) do TiO₂ anatásio é dado pela equação 4^[76,81] onde aplica-se a função de dispersão de fônons da equação 5^[77].

$$I(\omega) \propto \int_{BZ} \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$\omega(q) = \omega_0 + 20[1 - \cos(0.3768q)] \quad \text{Equação 5}$$

onde o parâmetro q é expresso em unidades de π/a_L (a_L é a constante do retículo do TiO₂ anatásio, 0,3768), Γ_0 é a largura intrínseca da linha Raman e $\omega(q)$ é a função de dispersão de fônons, em que o parâmetro ω_0 é a banda E_g do TiO₂ anatásio estendido no volume infinito sendo igual a 144 cm⁻¹. O parâmetro $|C(0, q)|^2$ pode ser aproximado pela Equação 6^[17].

$$|C(0, q)|^2 = \text{EXP}\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad \text{Equação 6}$$

onde d é o diâmetro do cristalito de TiO₂ anatásio. A integração da equação 4 foi realizada sobre toda a zona de Brillouin no volume infinito, podendo ser resolvida numericamente para um tamanho de cristalito d .

A Figura 5 mostra a modelagem para a banda E_g pela resolução numérica da Equação 6 aplicando-se diferentes valores de tamanho de cristalito ($d = 3, 4, 5, 8, 12$ ou 20 nm)^[73]. Verifica-se que a redução do tamanho de cristalito promove um deslocamento da banda para maiores valores de número de onda (*blue shift*). A Figura 6 apresenta a correlação entre os valores da posição da banda E_g (ω) e os diferentes tamanhos de cristalito (d)^[73]. A curva de decaimento exponencial que se aplica aos valores encontrados na Figura 6 pode ser então utilizada na estimativa dos valores de tamanho de cristalito de amostras contendo nanopartículas de TiO₂ anatásio.

Para a utilização da curva apresentada na Figura 6, a banda E_g relacionada ao TiO_2 anatásio pode ser ajustada a uma curva Lorentziana. O valor do máximo é considerado como a posição da banda e é utilizado na estimativa do valor de tamanho de cristalito do TiO_2 .

No entanto, assim como observado nos difratogramas de raios X, a banda E_g do TiO_2 anatásio sofre alterações em sua posição e largura a meia-altura não apenas relacionadas a variação no tamanho dos cristalitos mas também com a cristalinidade dos mesmos.

Sridharan *et al.*^[82] reportaram um trabalho acerca do formato das linhas Raman em espectros de nanocristais de TiO_2 . Neste trabalho, eles mostraram que como previsto pelo MCF há um alargamento da banda Raman E_g do TiO_2 anatásio em função da diminuição dos cristalitos. Porém, para nanocristais que possuem defeitos estruturais pontuais a largura a meia-altura desta banda Raman é superior ao esperado pelo MCF. Os autores atribuíram este alargamento da banda Raman ao espalhamento e diminuição do tempo de vida dos fônons induzido pelos defeitos.

Neste mesmo contexto, Siegel e Parker^[83] relataram o deslocamento e alargamento da banda E_g do TiO_2 anatásio em função da presença de vacâncias de oxigênio. Neste trabalho os autores controlaram a presença de vacâncias de oxigênio a partir de tratamentos térmicos sob atmosfera de diferentes gases, sugerindo inclusive que a quantidade de vacâncias de oxigênio poderia ser monitorada a partir da espectroscopia Raman.

Esses fenômenos relacionados ao deslocamento e alargamento da banda Raman comumente utilizada no MCF para o TiO_2 anatásio deixam claro o cuidado necessário no presente trabalho na utilização da espectroscopia Raman na determinação do tamanho de cristalito do TiO_2 .

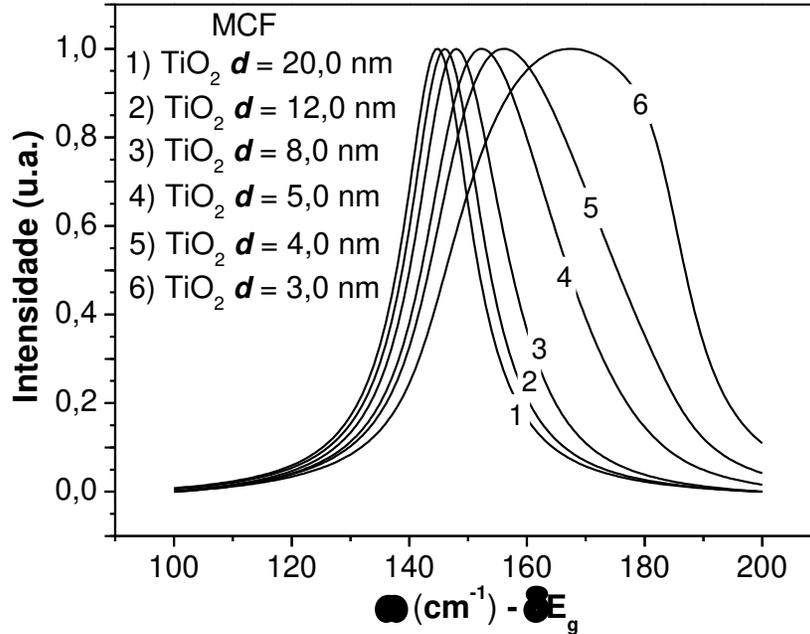


Figura 5. Modelagem para a banda E_g do TiO₂ anatásio pela resolução numérica da equação 6 aplicando-se diferentes valores de tamanho de cristalito ($d = 3, 4, 5, 8, 12$ e 20 nm)^[73].

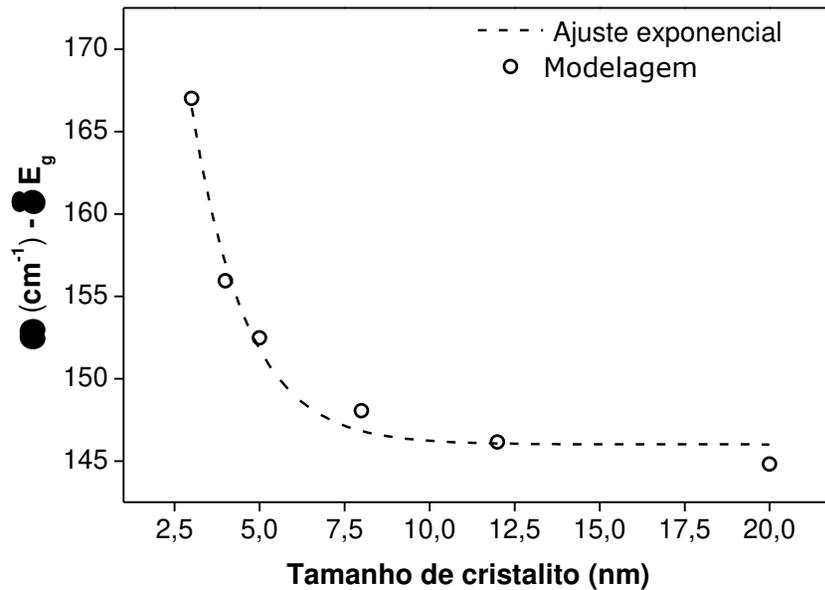


Figura 6. Correlação entre os valores da posição da banda E_g (ω) do TiO₂ anatásio e os diferentes tamanhos de cristalito (d) da Figura 5 e o ajuste exponencial dos dados^[73].

1.6.3. Espectroscopia UV-vis e o Modelo de Aproximação da Massa Efetiva (MAME)

A espectroscopia na região do UV-vis é a técnica espectroscópica utilizada no estudo dos fenômenos de absorção de luz na região do ultravioleta e do visível relacionados a transições dos elétrons de estados de menor energia (estado fundamental) para estados de maior energia (estado excitado) fornecendo informações importantes acerca da estrutura molecular e eletrônica de diversos compostos.

No caso específico do TiO_2 a espectroscopia na região do UV-vis pode ser utilizada na determinação dos valores da banda proibida estudando se as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução do material. A banda proibida de um óxido semiconductor pode ser calculado a partir da borda de absorção de um espectro que correlaciona os valores de $(F(R) \cdot hv)^n$ [onde $F(R)$ são os valores de reflectância aplicados a função Kubelka-Munk, hv é a energia dos fótons e n é igual a 0,5 para semicondutores indiretos ou igual a 2 para semicondutores diretos) com valores de E_g^* ($E_g^* = hv = 1239/\lambda(\text{nm})$)]^[84,85].

É conhecido que a estrutura eletrônica (banda proibida) de semicondutores, inclusive do TiO_2 anatásio^[73], é afetada por efeitos de confinamento quântico de tamanho como reportado por Brus^[86,87]. O Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME) dos portadores de carga (e^- e h^+) descreve o efeito do confinamento quântico associando o valor da energia da banda proibida como função do tamanho de partícula adotando como condição de contorno geometria esférica. O tamanho de cristalito médio é obtido pelo espectro de absorção para partículas dispersas em uma suspensão^[88] ou pelo espectro de refletância difusa (DRS) para partículas dispersa em uma matriz sólida^[84].

A relação entre o tamanho de partícula e o valor em energia da banda proibida é dado pela equação 7^[86,87]:

$$E_g^* = \underbrace{E_g^{bulk}}_{1^\circ\text{termo}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)}_{2^\circ\text{termo}} - \underbrace{\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_R r}}_{3^\circ\text{termo}} \quad \text{Equação 7}$$

onde, E_g^* (eV) é a energia da banda proibida determinada a partir da borda de absorção do espectro de DRS (como exposto anteriormente), E_g^{bulk} (eV) é a energia da banda proibida para o sólido estendido no volume infinito, r o raio do cristalito a ser calculado, $\hbar = h/2\pi$; h : constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js); e carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C); ϵ_R : constante dielétrica relativa; ϵ_0 : constante dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹); a_0 : raio do átomo de hidrogênio (0,0529 nm); m_e : massa efetiva do elétron; m_h : massa efetiva do buraco; m_0 : massa do elétron livre ($9,110 \times 10^{-31}$ kg)^[89] μ_{eff} : massa reduzida do par elétron (e^-) e buraco (h^+). Estudos de diferentes autores resultaram em valores diferentes de m_e , m_h e ϵ_R o que leva a variações na função que relaciona o valor da banda proibida com o tamanho de cristalito de TiO₂ anatásio. Na Figura 7 estão apresentadas algumas destas funções utilizando os valores de m_e , m_h e ϵ_R usados por Toyoda e colaboradores^[89], Enright e Fitzmaurice^[90] e Corrêa^[73].

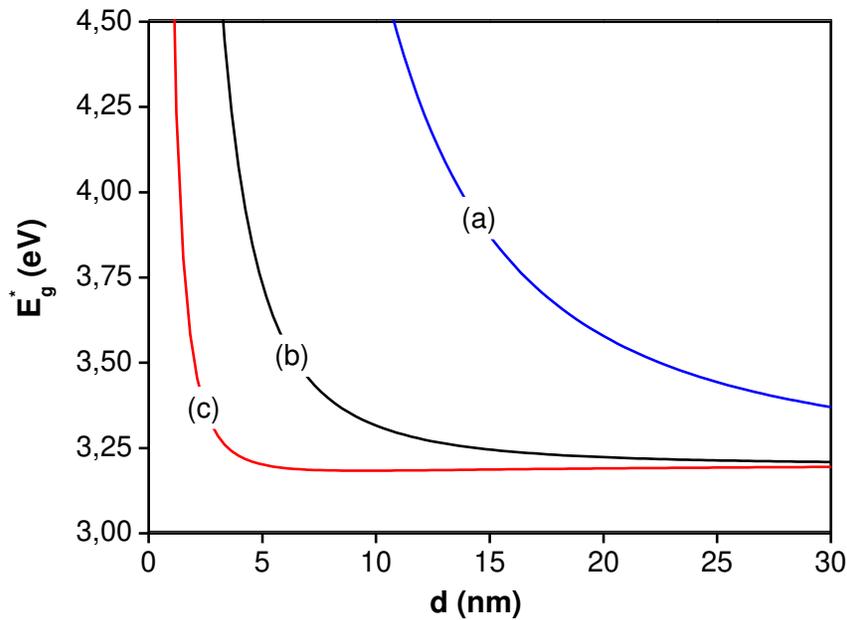


Figura 7. Relação entre o tamanho de cristalito e o valor em energia da banda proibida a partir do MAME com os valores de m_e , m_0 , m_h e ϵ_R usados por a) (—) Toyoda *et al.*^[89] ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\epsilon_R = 31,0$), b) (—) Correia *et al.*^[73] ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$), e c) (—) Enright *et al.*^[90] ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$).

O trabalho de Corrêa é uma dissertação de mestrado do Laboratório de Materiais Funcionais, em que verificou-se boa correlação entre os tamanhos de cristalito obtidos pela espectroscopia Raman com os valores encontrados nas análises de microscopia eletrônica de transmissão. Estes valores de tamanho de partícula foram então aplicados ao MAME de onde foi possível calcular os demais parâmetros. As conclusões acerca dos resultados de espectroscopia UV-vis do trabalho de Corrêa tomam posição de destaque na presente tese uma vez que tratam de sistemas semelhantes.

1.7. Síntese de nanopartículas de TiO₂ e aplicação em fotocatalise com ênfase nos efeitos de tamanho, cristalinidade e dopagem com metais de transição

A literatura acerca da preparação de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em fotocatalise é bastante extensa. A seguir serão explorados alguns trabalhos com destaque para aqueles em que os autores procuraram estabelecer correlações entre o tamanho, cristalinidade ou dopagem com metais de transição de nanopartículas de TiO₂ frente a sua atividade em diferentes reações fotocatalíticas. Estes trabalhos serão utilizados não apenas para suportar os resultados e observações realizadas em nosso trabalho mas também de forma crítica na identificação de lacunas e inconclusividades existentes na correlação entre a nanoestruturação e a atividade fotocatalítica bem como na utilização das técnicas de caracterização exploradas nesta tese.

1.7.1. Controlando o tamanho e cristalinidade de nanopartículas de TiO₂

Diversos são os métodos de síntese em que se pretende controlar o tamanho e a cristalinidade de nanopartículas de TiO₂, sendo dois destes métodos os mais explorados: tratamento térmico pós-síntese ou síntese por tratamento hidrotérmico.

A rota sintética de controle de tamanho de nanopartículas de TiO_2 por tratamento térmico pós-síntese baseia-se no crescimento das nanopartículas por mecanismos de aglomeração e coalescência. Neste caso nanopartículas de TiO_2 previamente preparadas por rotas sol-gel, de precipitação, hidrotérmica, entre outras, são submetidas a tratamento térmico e tem o seu crescimento controlado pela temperatura, tempo e atmosfera de tratamento.

Outra rota de síntese capaz de controlar as propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de TiO_2 é a hidrotérmica, que consiste na cristalização de TiO_2 em solução sob temperatura e pressão. Nesta rota de síntese é possível controlar não apenas o tamanho de cristalito mas também a fase cristalina, como discutido por Reyes-Coronado *et al.*^[91] e Wilson *et al.*^[92], controlando-se parâmetros como a temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, bem como pela concentração da fonte de TiO_2 ou adição de sementes de cristalização. Neste caso os mecanismos de crescimento e cristalização das nanopartículas são dominados por processos de dissolução e precipitação de núcleos conhecido como *ripening* de Ostwald^[92].

Baiju *et al.*^[93] sintetizaram nanopartículas de TiO_2 a partir de uma rota sol-gel utilizando diferentes razões de água e isopropóxido de titânio (5-60) e tratamento térmico pós-síntese (400-800 °C) obtendo materiais de diferentes tamanhos, morfologia, área superficial e composição de fases. Os materiais foram testados quanto a fotodegradação de azul de metileno sob radiação UV. Os autores observaram que a melhor atividade fotocatalítica é atingida para o material sintetizado a partir da maior razão água e isopropóxido de titânio e temperatura de tratamento térmico intermediária (600 °C), resultado este associado a morfologia, área superficial e tamanho de cristalito. De maneira geral, os autores observaram que com o aumento da temperatura de tratamento térmico há aumento no tamanho dos cristalitos (calculado a partir da equação de Scherrer), diminuição da área superficial (calculado por BET) e aumento da cristalinidade (calculada pela intensidade relativa dos picos de difração), o que é coerente com mecanismos de crescimento de partícula por aglomeração e/ou coalescência.

No entanto, o uso da equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito trouxe algumas incertezas com relação ao tamanho real, uma vez que, como discutido no capítulo 1.6.1, a largura a meia-altura dos picos de difração são função não só do tamanho de cristalito mas também da cristalinidade dos mesmos. No trabalho de Baiju et al.^[93] os dois parâmetros mudam simultaneamente em função do tratamento térmico dos materiais. Os autores relataram, inclusive, um tamanho de cristalito crítico ($D^* = 15$ nm), onde a atividade fotocatalítica é máxima, que carrega consigo incertezas induzidas pelo fator da cristalinidade. Por fim, os autores utilizam a intensidade relativa do pico de difração principal do TiO_2 anatásio ($hkl = 101$) entre os materiais tratados a 400 e 600 °C para diferentes razões de água e isopropóxido de titânio como um parâmetro de avaliação da cristalinidade relativa dos mesmos. Neste caso, os resultados também podem estar sendo distorcidos, uma vez que a intensidade dos picos de difração, assim como a largura a meia-altura, é função não apenas da cristalinidade mas também do tamanho de cristalito.

A utilização da equação de Scherrer para determinação do tamanho de cristalito negligenciando a evolução da cristalinidade em função da temperatura (situação frequente quando as nanopartículas são obtidas via sol-gel, por exemplo) é recorrente na literatura envolvendo procedimentos de caracterização de nanopartículas. Zhang e Wang^[94] reportaram a preparação de nanocristais de TiO_2 com forma e tamanho uniformes. Os materiais foram sintetizados a partir de uma rota sol-gel utilizando TiCl_4 e então tratados termicamente a temperaturas que variaram de 350 a 1000 °C. Assim como verificado por Baiju et al.^[93], verificou-se que com o aumento de temperatura de tratamento térmico há aumento no tamanho dos cristalitos e redução da área superficial dos materiais além da transformação de fase anatásio/rutilo, relacionados a aglomeração e coalescência das nanopartículas de TiO_2 . Neste trabalho os autores utilizaram a reação de fotodegradação de rodamina B para monitorar a atividade fotocatalítica dos materiais finais. Apesar de citar a diferença na cristalinidade dos materiais tratados a temperaturas diferentes, os autores fazem uso do tamanho de cristalito para a análise dos resultados sem que a influência da variação da cristalinidade fosse

considerada no cálculo do tamanho. Entretanto a intensidade se deve ao aumento do grau de cristalinidade. Essa evolução aplicada a Lei de Scherrer conduz a interpretação de aumento de cristalito

Ramaswamy *et al.*^[95] exploraram o tempo de tratamento hidrotérmico (1 a 7 dias a 180 °C) de TiO₂ obtido a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio. Nesse trabalho, o tamanho de cristalito dos materiais aumenta em função do aumento do tempo de tratamento hidrotérmico e que os valores encontrados são coerentes com os observados por microscopia eletrônica de transmissão. Os autores avaliaram a atividade fotocatalítica dos materiais para a reação de fotodegradação de azul de metileno, onde verificou-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico as nanopartículas tornam-se gradativamente mais cristalinas o que influenciou positivamente a atividade fotocatalítica.

Um estudo bastante interessante que lida com as correlações entre tamanho de partícula, cristalinidade e propriedades de superfície é o trabalho de Carneiro *et al.*^[96]. Os autores controlaram o tamanho de nanopartículas de TiO₂ a partir do tratamento térmico em temperaturas entre 200 e 800 °C de um fotocatalisador comercial (Hombikat UV 100). Nesse estudo além de calcular o tamanho de cristalito a partir da equação de Scherrer, os autores mostraram que há boa correlação dos valores calculados com os valores observados pela microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, ao contrário dos trabalhos de Baiju *et al.*^[93] e Zhang *et al.*^[94] os autores fizeram uso de técnicas complementares para caracterizar propriedades superficiais e de defeitos pontuais relacionados a cristalinidade das nanopartículas de TiO₂ em função da temperatura de tratamento térmico. Os materiais tiveram a sua atividade fotocatalítica avaliada para a reação de fotodegradação de azul de metileno, em que foram estabelecidas correlações com o tamanho de partícula, quantidade de grupos OH de superfície e quantidade de sítios de aprisionamento. Os autores concluem que a melhoria da atividade fotocatalítica está relacionada a diminuição da quantidade de defeitos pontuais e aumento da cristalinidade e não apenas a questão do tamanho de cristalito.

Os trabalhos na literatura deixam clara a influência do tamanho de cristalito e cristalinidade das nanopartículas de TiO₂ em sua atividade fotocatalítica. No

entanto é evidente que o uso da equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito, como discutido anteriormente, deve levar em consideração também a variação da cristalinidade em estudos comparativos entre materiais. Esta observação deixa precedentes para a presente tese no que tange os cuidados relacionados aos estudos envolvendo a compreensão do papel da cristalinidade e do tamanho de cristalito de nanopartículas de TiO_2 suportadas em matrizes mesoporosas, de forma que os protocolos de síntese busquem isolar ao máximo uma ou outra destas variantes durante a correlação com as propriedades fotocatalíticas dos materiais.

1.7.2. Dopagem de nanopartículas de TiO_2 com metais de transição

A dopagem com íons de metais de transição tem sido bastante explorada no contexto de aumentar a faixa de absorção de radiação visível de nanopartículas de TiO_2 .

Um dos trabalhos de maior relevância nesta área é o trabalho de Hoffmann *et al.*^[97,98]. Neste trabalho os autores reportaram a dopagem de nanopartículas de TiO_2 com 21 diferentes tipos de metais de transição em concentrações que variaram de 0,1 a 3,0% (%mol). Para a dopagem foram utilizados diferentes tipos de sais (cloretos, nitratos, cloratos, entre outros) dos metais de transição de interesse. A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada quanto a oxidação de CHCl_3 e redução de CCl_4 pelos buracos (h^+) e elétrons (e^-) respectivamente. Os autores puderam observar que a atividade fotocatalítica dos diferentes materiais é dependente da concentração, da posição do nível energético na banda proibida, da configuração e distribuição dos íons dopantes nas nanopartículas de TiO_2 . A partir de estudos de espectroscopia UV-vis resolvida no tempo, os autores mostraram que a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 dopadas com metais de transição é fortemente dependente dos mecanismos de aprisionamento e recombinação dos portadores de carga. Apesar de bastante detalhado e completo, o trabalho deixa uma lacuna com relação a possíveis variações no tamanho das nanopartículas de TiO_2 que poderia estar atuando como fator paralelo na atividade

fotocatalítica dos materiais em conjunto com os fatores relacionados propriamente a dopagem com íons de metal de transição.

Em um artigo de revisão Litter^[99] explora os íons de metais de transição como espécies participantes em fotorreações de oxirredução em que os mesmos podem ser oxidados e/ou reduzidos pelos h^+ , e^- ou propriamente pelas moléculas adsorvidas na superfície. Principalmente os mecanismos envolvendo diretamente h^+ e e^- podem ser responsáveis pela redução da atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 dopadas com metais de transição apesar das propriedades ópticas e eletrônicas favoráveis uma vez que há aniquilação dos portadores de carga.

Chen *et al.* reportaram um estudo^[100] a respeito da influência da dopagem com íons de metal de transição nas composição e atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 . Os materiais por eles sintetizados foram obtidos a partir de um método sol-gel utilizando tetrabutóxido de titânio e um sal do metal de transição de interesse. Os materiais foram dopados com porcentagens que variaram de 0,00002 a 0,2% (%mol). Os autores verificaram que a inserção dos íons de metais de transição leva a um aumento da faixa de absorção de radiação na região do UV-vis e aumento na fração da fase anatásio nas nanopartículas de TiO_2 . Os autores calcularam o tamanho de cristalito para todos os materiais utilizando a equação de Scherrer e procuraram estabelecer algumas correlações entre o tamanho de cristalito dos materiais dopados e suas propriedades estruturais e fotocatalíticas. Neste caso as correlações observadas podem estar sendo distorcidas, pois novamente, a largura a meia-altura dos picos de difração pode estar sendo alterada pela cristalinidade dos materiais devido a inserção dos íons dopantes que induzem a formação de defeitos pontuais e distorções no retículo cristalino do TiO_2 ou por efeitos relacionados a baixa ordem estrutural decorrente da síntese sol-gel, como discutido anteriormente..

Dada a complexidade dos resultados relacionados a atividade fotocatalítica de materiais dopados com íons de metais de transição, como destacado por Hoffmann *et al.*^[97,99], a presente tese propõe-se a analisar os efeitos da dopagem de nanopartículas de TiO_2 suportadas em matrizes porosas em sistemas que contenham cristalitos de tamanho comparável, a fim de evitar fatores paralelos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) confinadas em matrizes mesoporosas, bem como o desenvolvimento de protocolos de síntese de nanopartículas de TiO_2 apropriados que permitam avaliar os efeitos como tamanho de partícula ou cristalito, tipo e concentração de dopantes, e cristalinidade nas propriedades físico-químicas das partículas que possam influenciar a atividade fotocatalítica dos sistemas. Por fim buscou-se avaliar o papel de cada parâmetro nos processos eletrônicos procurando estabelecer critérios que se interrelacionem com as propriedades dos materiais utilizando técnicas de caracterização acessíveis na determinação de propriedades intrínsecas importantes dos fotocatalisadores.

2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho temos:

- i) Preparação de uma matriz mesoporosa de SiO_2 contendo nanopartículas de TiO_2 embebidas na matriz a partir de método sol-gel para estudo da influência do grau de cristalinidade do TiO_2 nas propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e fotocatalíticas dos materiais procurando entender o papel da cristalinidade independentemente do efeito do tamanho
- ii) Preparação de nanopartículas de TiO_2 suportadas em PVG com diferentes tamanhos cristalito com mesma cristalinidade a partir do método de ciclos de impregnação e decomposição (CID). Estudo das correlação existentes entre o tamanho de partícula do TiO_2 e as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais que possuem efeito sobre a atividade fotocatalítica dos mesmos.
- iii) Exploração do protocolo de CID para a síntese de nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes metais de transição em diversas concentrações. Entendimento das correlações entre a concentração e tipo dos íons dopantes com as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das nanopartículas de TiO_2 e sua influência na atividade fotocatalítica dos materiais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes empregados no trabalho

A Tabela 2 apresenta as características dos reagentes empregados neste trabalho, todos utilizados sem purificação prévia

Tabela 2. Características dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
Hexano	Synth	P.A.
Ácido 2-etilhexanóico	ACROS	99,0
n-propóxido de Titânio (IV)	Aldrich	98,0
Ácido clorídrico	Merck	37 ^(a)
Álcool n-propílico ^(b)	Synth	99,5
Acetona	Synth	99,5
2-etilhexanoato de manganês (II)	Strem Chemicals	40 ^(c)
2-etilhexanoato de de cobalto (II)	Strem Chemicals	65 ^(d)
2-etilhexanoato de cério (III)	Strem Chemicals	49 ^(d)
2-etilhexanoato de cobre (II)	Strem Chemicals	16-19 ^(e)
2-etilhexanoato de estanho (II)	Strem Chemicals	90 ^(c)
2-etilhexanoato de molibdênio (IV)	Strem Chemicals	15 ^(e)
2-etilhexanoato de níquel (II)	Strem Chemicals	78 ^(c)
2-etilhexanoato de zinco (II)	Strem Chemicals	80 ^(c)
Tetraetilortossilicato	Sigma-Aldrich	98
Álcool etílico	Synth	99,5
Acetilacetona	Sigma-Aldrich	99,3
Azul de metileno	Sigma-Aldrich	-
Ácido salicílico	Fluka	>99,0
Iodeto de Potássio	Sigma-Aldrich	>99,0
Amido	Sigma-Aldrich	PA
Ácido Fluorídrico	Merck	48
Tetrabutóxido de titânio	Fluka	>97,0

(a) Teor dissolvido em água; (b) Submetido a processo de secagem conforme descrito no item 3.2.2.1;

(c) Teor em ácido hexanóico; (d) Teor em óleos minerais; (e) Refere-se a porcentagem em metal.

3.2. Síntese das matrizes mesoporosas de SiO₂ contendo nanopartículas de TiO₂

3.2.1. Síntese de TiO₂/SiO₂ (5% TiO₂ m/m) mesoporosa para avaliação dos efeitos da cristalinidade

A matriz TiO₂/SiO₂ (5% TiO₂ m/m) foi obtida utilizando a metodologia sol-gel de acordo com o seguinte procedimento: a 48,0 mL de uma solução de tetraetilortossilicato (TEOS) em etanol, na proporção de 1:1 (v/v), foram adicionados 0,3 mL de uma solução aquosa de HF (48% m/v). A solução resultante foi mantida sob agitação magnética durante 15 min em temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 2,9 mL de uma solução de tetrabutóxido de titânio em etanol na proporção 1:1 (v/v) e 0,4 mL de acetilacetona. A mistura reacional foi agitada por mais 15 min em temperatura ambiente. O gel de síntese foi então envelhecido por 15 dias. O sólido final foi triturado e lavado com etanol em um extrator tipo Soxhlet por 8 h e seco a vácuo a temperatura ambiente por 3 h.

Porções de aproximadamente 2 g desta matriz (TiO₂/SiO₂) foram tratadas termicamente sob atmosfera de ar estático por 12 h nas seguintes temperaturas: 200, 400, 600, 800 e 1000 °C (rampa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹). Estes materiais receberam a seguinte nomenclatura SiTi5-T onde T = AS (matriz) ou T = 200, 400, 600, 800 ou 1000 referente a temperatura de tratamento térmico em °C.

3.2.2. Síntese dos sistemas TiO₂/PVG pela metodologia de ciclos de impregnação/decomposição (CID) de precursor metalorgânico de titânio^[17,30] para avaliação dos efeitos de tamanho de cristalito

3.2.2.1. Preparação do precursor metalorgânico de Ti

O composto de titânio foi sintetizado pela adaptação do método descrito por Vest e Singaram^[101] que consiste na reação de metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico. A reação de síntese de precursor metalorgânico de titânio encontra-se na Figura 8.

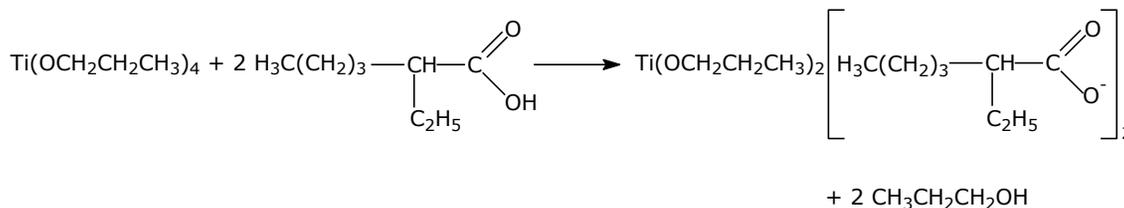


Figura 8. Reação de síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) a partir de n-propóxido de titânio (IV) e ácido 2-etilhexanóico.

O álcool n-propílico, utilizado na síntese do composto de titânio, foi previamente submetido a um processo de secagem. Para a secagem utilizou-se o método de Young, que consistiu em adicionar 30 g de CaO recém-aquecido (900 °C por 2 h) em 100 mL de álcool n-propílico e deixou-se refluxar durante 24 h^[102]. Em seguida, foi realizada uma destilação fracionada e o álcool destilado foi recolhido em um balão volumétrico contendo peneira molecular e vedado utilizando-se um septo.

Para a síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) (Figura 8) foram misturados 10 mL (0,036 mols) de n-propóxido de titânio (IV), 11,5 mL (0,072 mols) de ácido 2-etilhexanóico e 2,7 mL (0,036 mols) de álcool n-propílico anidro. A solução resultante foi deixada sob refluxo a 100 °C por 5 h. O álcool n-propílico adicionado e o subproduto da síntese do composto de titânio foram removidos por destilação a vácuo. A concentração do metalorgânico de Ti no produto foi quantificado a partir da termogravimetria até 1000 °C, em que a massa final resultante consiste em TiO₂.

3.2.2.2. Tratamento térmico do PVG

Bastões cilíndricos de vidro poroso Vycor de 6 mm de diâmetro foram cortados em discos de 1 mm de espessura. A quantidade desejada destes discos foi submetida a um tratamento de limpeza e ativação da superfície como sugerido na descrição técnica do produto^[103].

Os discos foram submersos em acetona sob ultrassom por 30 min para eliminação de compostos indesejados, seguido por tratamento em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ sob ultrassom por 30 min, os discos são então lavados com água

destilada e submetidos a tratamento térmico sob atmosfera de ar estático para ativação dos grupos silanóis de superfície.

Os discos de PVG foram tratados termicamente em uma mufla a 140 °C por 2 h (rampa de 3 °C min⁻¹) seguido por tratamento a 550 °C por 72 h (rampa de 3 °C min⁻¹). Ao término desta etapa os discos foram mantidos a 120 °C até a sua utilização nos ciclos de impregnação e decomposição.

3.2.2.3. Preparação das nanopartículas de TiO₂ de tamanho controlado suportadas em PVG

Para a síntese das nanopartículas de TiO₂ em vidro poroso Vycor, discos de PVG (6x1 mm) previamente tratados foram imersos em solução 0,75 mol L⁻¹ de di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) em hexano por 24 h em recipientes de vidro fechados para evitar a perda de solvente, etapa chamada de impregnação.

Após a impregnação do precursor metalorgânico, os discos de PVG foram lavados com hexano para garantir que o composto metalorgânico ficasse apenas no interior da matriz porosa, evitando assim a formação de filmes na superfície das lâminas. A etapa de decomposição térmica do precursor consistiu na eliminação de resíduos de solvente (140 °C por 2 h, rampa 5 °C min⁻¹) seguido de uma etapa de pirólise em atmosfera de ar estático (750 °C por 8h, rampa 10 °C min⁻¹).

A remoção das amostras do forno foi realizada com o forno a 100 °C após o término da pirólise. As amostras foram imediatamente transferidas para um dessecador para evitar a absorção de umidade pelo PVG. Após atingirem a temperatura ambiente as amostras foram pesadas. Neste ponto é encerrado um ciclo de impregnação/decomposição (CID). Foram realizados sucessivos ciclos de impregnação-decomposição. Todos os materiais foram submetidos ao mesmo processo de tratamento térmico independentemente do número de CID a fim de que as nanopartículas de TiO₂ nos diferentes materiais tivessem cristalinidade comparável. Estes materiais respeitam a seguinte nomenclatura xTiO₂/PVG (x = número de CIDs sucessivos). Os materiais na forma de pó foram obtidos por cominuição e peneirados com peneira de 100 mesh.

3.2.3. Síntese dos sistemas SnO₂:Eu³⁺/PVG

Nesta etapa foi utilizado o mesmo protocolo de síntese do item 3.2.2.3, utilizando-se como solução de impregnação 2-etilhexanoato de estanho contendo 2-etilhexanoato de európio ($\text{molEu}^{3+}/\text{molSnO}_2 = 1,0\%$). Estes materiais respeitam a seguinte nomenclatura $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x =$ número de CIDs sucessivos). Os materiais na forma de pó foram obtidos por cominuição e peneirados com peneira de 100 mesh.

3.2.4. Síntese de sistemas TiO₂/PVG dopados com metais de transição para avaliação dos efeitos do dopante

Nesta etapa foi utilizada a mesma metodologia do item 3.2.2.3, utilizando-se o 2-etilhexanoato de metal de transição de interesse ($M = \text{Mn, Co, Zn, Ce, Cu, Ni, Mo e Sn}$) como fonte do dopante nas soluções do metalorgânico de titânio em hexano respeitando as seguintes concentrações 0,1, 0,5, 1,0% ($\text{molM}/\text{mol TiO}_2$). Estes materiais respeitam a seguinte nomenclatura $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($x =$ número de CIDs sucessivos, $y =$ concentração molar do metal de transição e $M =$ metal de transição). Os materiais na forma de pó foram obtidos por cominuição e peneirados com peneira de 100 mesh.

3.3. Caracterização dos materiais sintetizados

3.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas em um instrumento Autorsorb 1 da Quantachrome. As amostras foram mantidas sob vácuo durante 6 h antes das análises.

3.3.2. Difratomia de raios X

As medidas de difratometria de raios X (XRD) das amostras, na forma de pó, foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura

utilizada foi de 2° min^{-1} . Este modo de aquisição foi utilizado para identificação das fases cristalinas nos materiais SiTi5.

Para as análises em modo de passo foi utilizado 10 s de aquisição para cada $0,01^\circ$. As fendas de divergências, espalhamento e recepção foram de $1,0^\circ$, $1,0^\circ$ e 0,3 mm, respectivamente. Este modo de aquisição foi utilizado para os cálculos de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer dos materiais SiTi5.

Para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 de tamanho controlado ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$) a baixa intensidade e resolução dos picos de difração obtidos em difratometro comum exigiu análises usando raios X de alta intensidade. Neste caso os difratogramas foram adquiridos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha XRD10A usando radiação de 10 keV ($\lambda = 1,23978 \text{ nm}$) e um porta amostras rotativo para suprimir os efeitos de orientação preferencial dos cristalitos.

3.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

As análises de refletância difusa na região do UV-vis (DRS) das amostras, na forma de pó, foram realizadas em um espectrofotômetro marca Varian, modelo CARY-5, com esfera de integração, no intervalo de 200 a 800 nm e velocidade de varredura de 400 nm min^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pó. Foi usado BaSO_4 como referência e obtendo-se os dados a partir das transformações de Kubelka-Munk pelo software do próprio equipamento.

3.3.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Horiba T64000 do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA), acoplado a um microscópio óptico e laser de Ar ($\lambda = 514 \text{ nm}$) com potência de 10 mW. Foram realizadas 6 acumulações de 60 s cada, sendo o espectro final a média aritmética das varreduras. As amostras foram analisadas na forma de pó.

3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM-MS) modelo JEM 2100 ARP do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As amostras, na forma de pó, foram dispersas em água e submetidas a sonicação por 5 min. Após um período de decantação, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, uma alíquota da dispersão foi retirada (alíquota coletada aproximadamente 0,5 cm do menisco) e gotejada sobre grades de Cu (400 *mesh*) recobertas com filme de carbono ultrafino (< 3 nm) e secas em ar estático.

3.4. Experimentos de avaliação da atividade fotocatalítica

3.4.1. Fotodescoloração de azul de metileno

Os experimentos de fotodegradação de azul de metileno foram realizados utilizando um reator encamisado de vidro de 50 mL com abertura e iluminação superior (Figura 9). O sistema foi iluminado a uma distância de 27 cm por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Osram® HQL) resultando em uma potência de 18,7 mW cm⁻² medida em 365 nm.

A concentração de azul de metileno utilizada foi de $2,67 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (10 ppm), enquanto que a quantidade de fotocatalisador foi de 0,5 g L⁻¹ de TiO₂. O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética e a temperatura de 25 °C com o auxílio de um banho termostatizado. Após a adição do fotocatalisador, o sistema foi mantido no escuro por 30 min para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção do azul de metileno na superfície do catalisador. A partir de então, a iluminação foi ligada e foram retiradas alíquotas (~1 mL) para análise a cada 15 min. O fotocatalisador foi separado da solução com um microfiltro de 0,2 µm. A absorvância das alíquotas foi analisada em um espectrômetro Fenton em 663 nm.

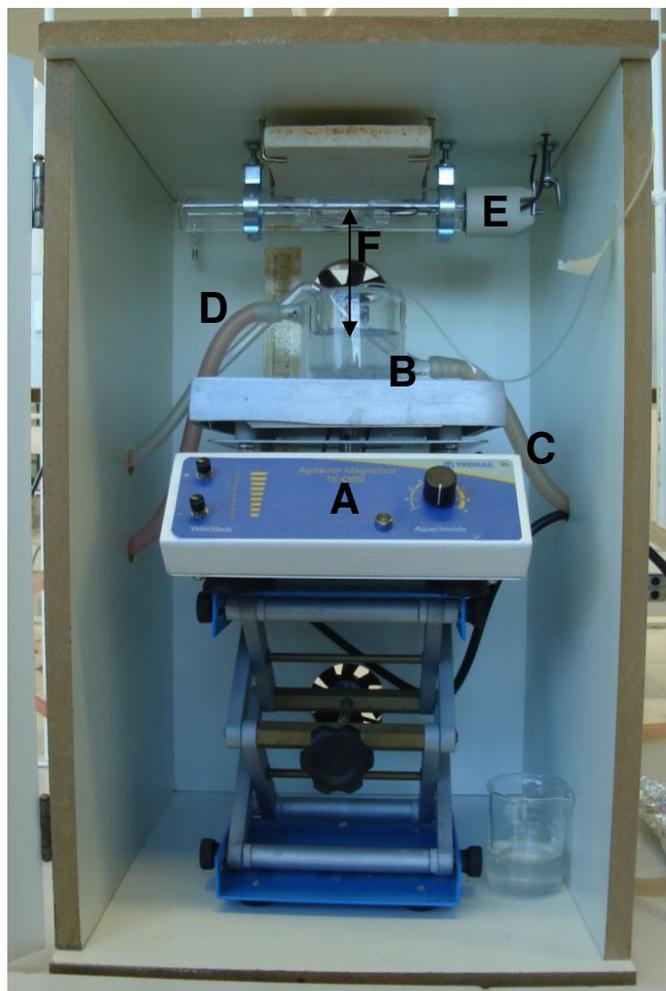


Figura 9. Sistema utilizado para a fotodescoloração de azul de metileno e para a fotodegradação de ácido salicílico, onde A = placa de agitação magnética; B = reator encamisado de 50 mL com abertura superior; C = Entrada de água vinda do banho termostatizado; D = Tubo para borbulhamento de ar; E = Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Osram® HQL); F = distância da lâmpada até o fotorreator.

3.4.2. Fotodegradação de ácido salicílico

Foi utilizado o mesmo procedimento da fotodescoloração de azul de metileno (3.5.1.). No entanto, o reator foi mantido a 5 cm da lâmpada ($137,8 \text{ mW cm}^{-2}$), a concentração inicial de ácido salicílico foi de 50 mmol L^{-1} e a concentração de TiO_2 igual a $1,0 \text{ g L}^{-1}$. A concentração do ácido salicílico foi calculada utilizando-se espectroscopia UV-vis usando a Lei de Labert-Beer na construção de uma

curva de calibração, monitorando o máximo de absorção do ácido salicílico em 297 nm.

3.4.3. Formação fotocatalítica de radicais OH^[104,105]

Os experimentos de reação entre radicais hidroxila e ácido tereftálico para formação de ácido 2-hidróxi-tereftálico foram realizados em um espectrofluorímetro HORIBA FL-3-222 Triax 320 equipado com lâmpada de Xe de 450 W do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA). Tipicamente, em uma cubeta de quartzo foram colocados ~10 mg de amostra na forma de pó ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$, $x = 3, 5, 7$ ou 10 CID), 4 mL de uma solução aquosa de ácido tereftálico (5×10^{-4} mol L⁻¹) em NaOH (2×10^{-3} mol L⁻¹). A suspensão foi mantida a 25 °C e sob agitação magnética durante todo o tempo. A suspensão foi então mantida no escuro por 30 min para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção do ácido tereftálico no fotocatalisador. Após este período a suspensão foi irradiada por 30 min com radiação de comprimento de onda de 340 ± 10 nm e fenda do monocromador de excitação em 10 mm. Ao término do período de irradiação os espectros de emissão foram adquiridos com $\lambda_{\text{ex}} = 315$ nm, fenda de excitação em 5 mm, $\lambda_{\text{em}} = 340\text{-}580$ nm, fenda de emissão em 1 mm e tempo de integração de 1 s, onde λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} a faixa de comprimentos de onda de emissão.

3.4.4. Fotooxidação de iodeto (I⁻)^[106,107]

Os experimentos de fotooxidação de I⁻ foram realizados no Laboratório de Nanotecnologia e Fotocatálise sob supervisão do Prof. Dr. Detlef Bahnemann na Leibniz Universität Hannover (Alemanha) no período de estágio sanduíche (CNPq CsF 202503/2011-9).

Em um reator encamisado de quartzo de foram adicionados 50 mL de solução $0,05$ mol L⁻¹ de iodeto de potássio (KI) e a massa de fotocatalisador foi calculada de maneira que a concentração final de TiO₂ fosse de 50 mg L⁻¹. O sistema foi mantido todo o tempo sob agitação e a 25 °C por um banho termostaticado. O reator foi então mantido no escuro por 30 min para o

estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção na superfície do catalisador. A reação fotocatalítica foi promovida com a iluminação do reator por uma lâmpada de Xe que forneceu um fluxo de fótons de $2,40 \text{ mol s}^{-1} \text{ L}^{-1}$ (medidos anteriormente em um experimento de actinometria). Alíquotas da solução foram separadas com 0, 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min de reação. A quantidade de I_2 formada na fotooxidação de I^- foi determinada por medidas espectrofotométricas clássicas usando uma solução de amido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

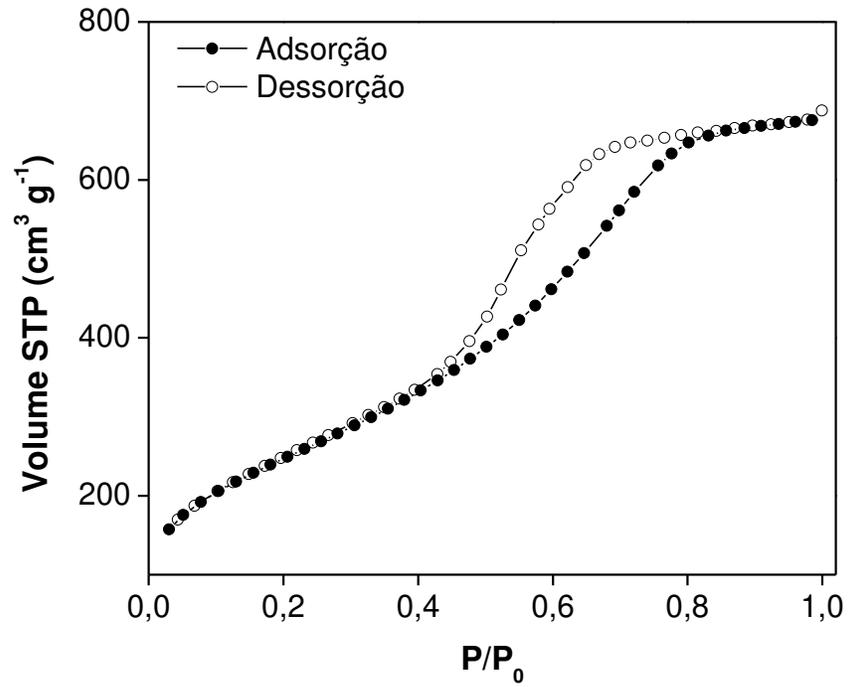
4.1. Avaliação do efeito da cristalinidade de nanopartículas de TiO₂ dispersas em sílica mesoporosa na atividade fotocatalítica

O estudo do efeito da cristalinidade de nanopartículas de TiO₂ embebidas em uma sílica mesoporosa foi realizado em materiais sintetizados por um método sol-gel e posteriormente tratados termicamente em temperaturas que variaram de 200 a 1000 °C. A proposta consiste na estabilização das nanopartículas de TiO₂, quanto ao seu tamanho, pela matriz de sílica e variação da cristalinidade induzida termicamente.

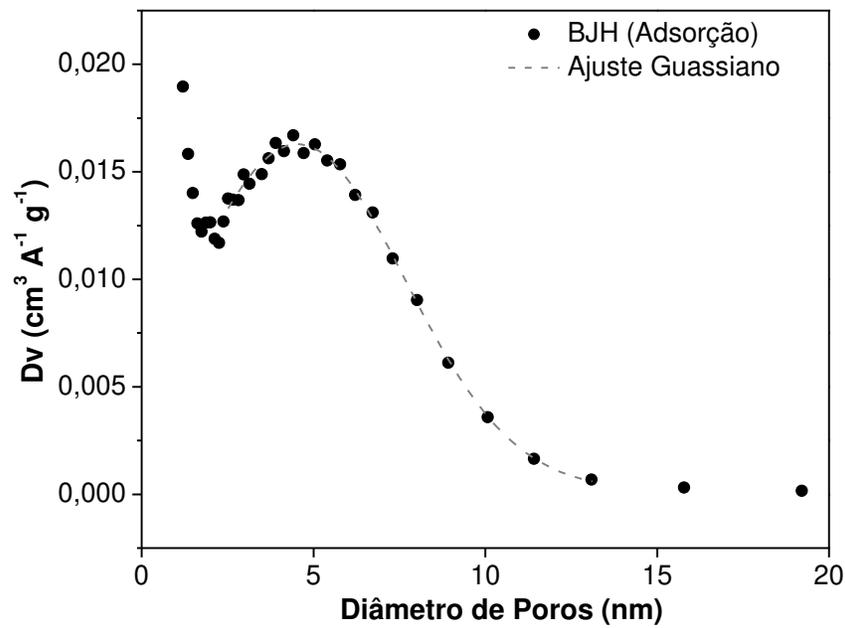
A Figura 10a apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o material recém preparado (SiTi5-AS). De acordo com a classificação de IUPAC, trata-se de uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, no qual a adsorção ocorre via multicamadas seguida de condensação capilar^[108]. O tipo de histerese observada, apresenta perfil intermediário entre os tipos H1 e H2, comum para vários óxidos inorgânicos com redes desordenadas de poros interconectados com formas e tamanhos distintos.

A Figura 10b mostra a curva de distribuição de tamanho de poros calculada pelo método Barret, Joyner e Halenda^[108] (BJH), que confirma o caráter desordenado e não uniforme da estrutura porosa, com uma ampla faixa de distribuição de tamanho entre 2 e 12 nm, com valor médio de 4,5 nm.

Os valores de área superficial específica calculados pelo método de Brunauer, Emmett e Teller^[109] (BET) para os materiais tratados termicamente estão apresentados na Tabela 3. É possível observar uma tendência de diminuição da área específica com o aumento da temperatura de tratamento das amostras. Este comportamento sugere um rearranjo da estrutura porosa com conseqüente redução de área superficial; no entanto são mantidos altos valores de área superficial em todos os materiais, confirmando o caráter rígido e a alta estabilidade térmica da matriz porosa.



(a)



(b)

Figura 10. a) Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 , e b) Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra SiTi5-AS.

Quando tratada a 1000 °C a matriz tem sua área superficial reduzida drasticamente indicando o colapso parcial da estrutura mesoporosa, razão pela qual a matriz tratada a 1000 °C não foi utilizada para os testes fotocatalíticos.

Tabela 3. Valores calculados de área superficial específica para as amostras SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600, 800 e 1000).

Material	Área BET (m²g⁻¹)
SiTi5-AS	847
SiTi5-200	710
SiTi5-400	681
SiTi5-600	606
SiTi5-800	574
SiTi5-1000	143

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 11 confirmam as observações sobre a estabilidade térmica dos materiais frente a devitrificação, visto que até 800 °C observa-se apenas um halo entre 20 e 30° (2 θ), característico de matrizes não-cristalinas de sílica. No material tratado a 1000 °C podemos verificar a formação de uma fase cristalina de sílica atribuída a α -cristobalita, pelo aparecimento dos picos marcados com asteriscos, característicos desta fase (JCPDF 82-1232).

Em todos os materiais, principalmente dos tratados a partir de acima de 400 °C, podem ser observados os picos de difração referentes aos planos 101 (25,3°) e 200 (48,5°) de TiO₂ anatásio (JCPDF 21-1272) (detalhados nas análises em modo de passo na Figura 12), indicando a presença de domínios de TiO₂ anatásio na matriz mesoporosa. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico é observado um aumento em intensidade do sinal em 25,3° (2 θ), evidenciando um aumento na cristalinidade do óxido de titânio disperso na matriz de sílica não-cristalina.

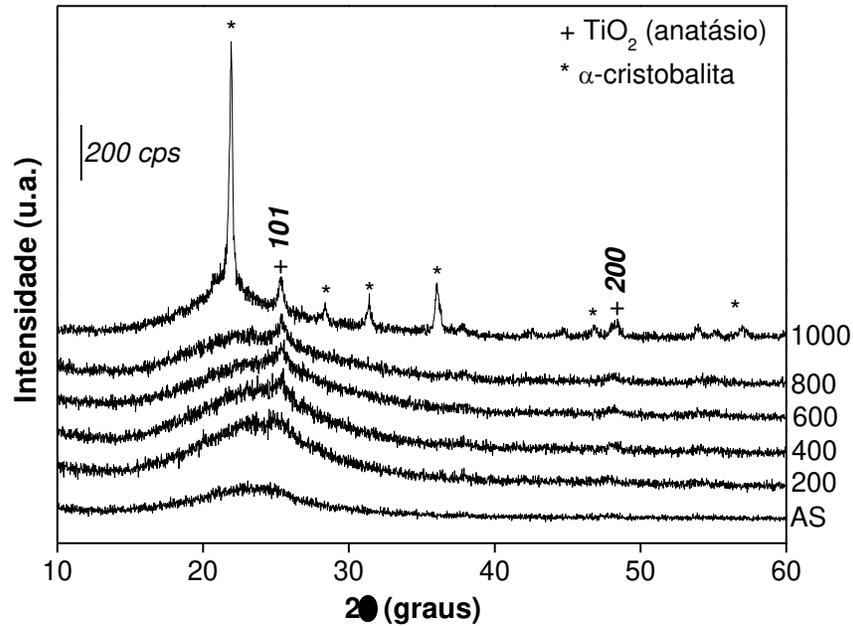


Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras de SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600, 800 e 1000).

A partir dos ajustes gaussianos dos difratogramas de raios X (Figura 12) foi possível obter a posição e estimar a largura a meia altura dos picos 101 e 200 referentes aos domínios de TiO₂ anatásio presente nas amostras. Estes valores, quando aplicados na Equação de Scherrer permitiram estimar o tamanho dos cristalitos (Tabela 4).

Tabela 4. Tamanho dos cristalitos de TiO₂ anatásio nas amostras de SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600 e 800). estimados pela equação de Scherrer a partir dos dados de difração de raios X da Figura 12.

Material	D ₁₀₁ (nm)	D ₂₀₀ (nm)
SiTi5-AS	22,4	22,2
SiTi5-200	22,0	20,8
SiTi5-400	20,0	20,1
SiTi5-600	22,5	19,8
SiTi5-800	24,8	21,9

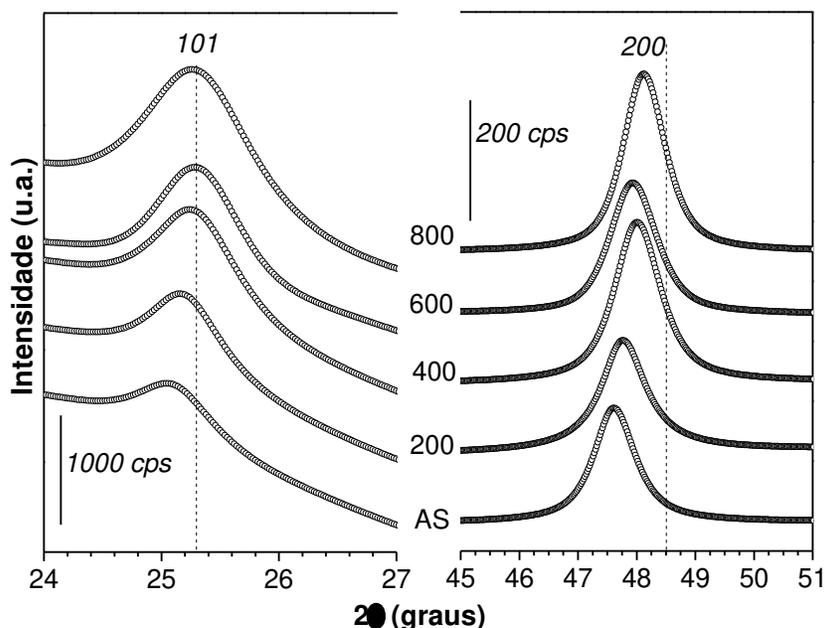


Figura 12. Ajustes gaussianos dos picos de difração dos planos 101 e 200 da fase de TiO_2 anatásio dos difratogramas de raios X adquiridos em modo passo das amostras de $\text{SiTi}_5\text{-X}$ ($X = \text{AS}, 200, 400, 600$ e 800). Os picos de difração foram ajustados a curvas pseudo-Voigt usando o software Origin 8.0.

Os tamanhos dos cristalitos (D) calculados pela equação de Scherrer mostram que não há um crescimento significativo dos cristalitos de TiO_2 com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando que os mesmos encontram-se estabilizados e dispersos na matriz de sílica, ao contrário do que é descrito em diversos trabalhos que utilizam partículas de óxido de titânio não suportadas^[110-112].

As análises por espectroscopia na região do UV-Vis (Figura 13) foram utilizadas para determinar a coordenação dos átomos de titânio nos domínios de TiO_2 dispersos na estrutura da sílica mesoporosa, bem como para calcular o valor da banda proibida da fase TiO_2 anatásio. Na matriz sem tratamento térmico (Figura 13, AS), é observado uma banda larga entre 200-430 nm. A banda entre 200 e 240 nm (Figura 13a) é atribuída a presença minoritária de sítios de Ti^{4+} isolados em geometria tetraédrica^[113]; a banda larga entre 250-350 nm (Figura 13b) está relacionada às espécies de titânio polimérico extra-rede em

coordenação octaédrica e é característico de TiO_2 anatásio^[113]. É observada ainda uma banda na região de 330-430 nm (Figura 13c), referente às espécies de titânio octaédricos hidratados, presentes provavelmente na superfície da estrutura porosa da matriz, o que indica a disponibilidade dos domínios de óxido de titânio para reações catalíticas.

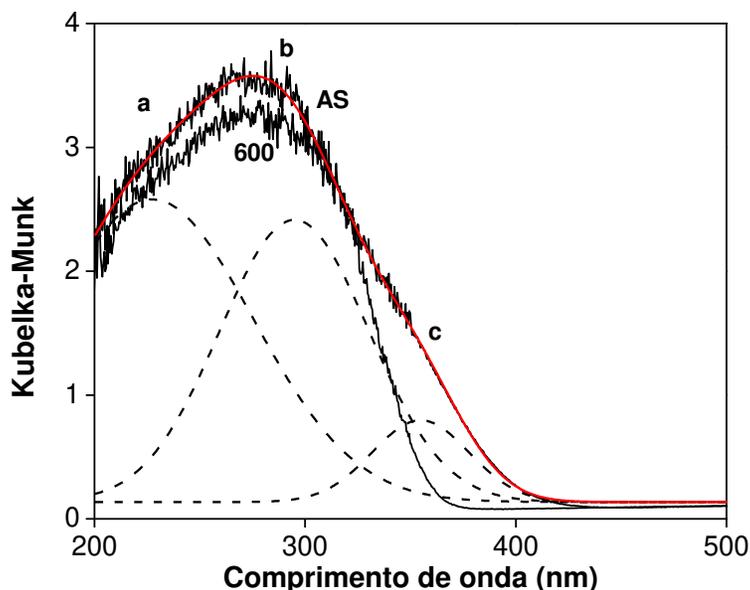


Figura 13. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras SiTi5-AS e SiTi5-600. Esta figura mostra a deconvolução da banda da amostra SiTi5-AS.

Essas mesmas atribuições valem para os espectros dos materiais tratados termicamente (o material SiTi5-600 tem espectro representativo dos demais), salvo pela ausência dos sítios de titânio octaédrico hidratados. Os resultados apresentados na Figura 13 confirmam a estabilidade térmica dos cristalitos de óxido de titânio na estrutura da sílica sol-gel bem como a perda das águas de hidratação com a temperatura.

A borda de absorção da banda referente ao TiO_2 anatásio foi utilizada para calcular a banda proibida direta^[84,85] dos materiais tratados termicamente (Figura 14). Nota-se apenas uma pequena diminuição ($\Delta E_g = -0,1$ eV) nos valores da banda proibida com a temperatura de tratamento térmico dos materiais. Diversos

trabalhos na literatura^[73,89,90] têm aplicado o Modelo de Aproximação da Massa Efetiva (MAME) para relacionar o tamanho de partículas de óxidos semicondutores com o valor da banda proibida em materiais nanométricos em situação de confinamento quântico por tamanho (exemplos MAME podem ser observados no detalhe da Figura 14).

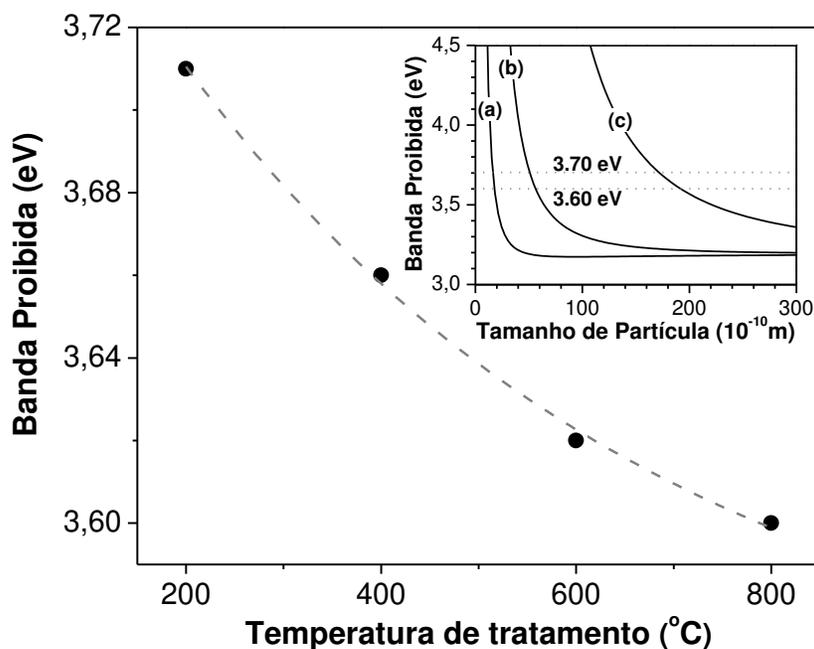


Figura 14. Valores de banda proibida calculados para os materiais SiTi5-X (X = 200, 400, 600 e 800) tratados em diferentes temperaturas. O detalhe mostra o MAME para o óxido de titânio anatásio dos seguintes autores: a) Enright *et al.*^[90], b) Correa *et al.*^[73], c) Toyoda e Tsuboya^[89].

De maneira geral, qualquer que seja o modelo utilizado, uma pequena variação da banda proibida indica pouca ou nenhuma variação de tamanho dos domínios de óxido de titânio nos diferentes materiais, como observado anteriormente pelos cálculos de tamanho de cristalitos a partir dos resultados de XRD. No entanto, os dados de MAME de Toyoda e Tsuboya^[89] são aqueles que estão em concordância com os valores de tamanho de cristalito obtidos a partir dos dados de XRD (Tabela 4), de ~20 nm.

A fim de elucidar possíveis modificações estruturais a curta distância dos diferentes materiais tratados termicamente foram obtidos espectros Raman (Figura 15). São observados em todos os espectros as bandas características de TiO₂ anatásio^[75,78]: E_g (~144 cm⁻¹), B_{1g} (~397 cm⁻¹), A_{1g}+B_{1g} (~517 cm⁻¹) e E_g (~642 cm⁻¹), em concordância com os resultados de XRD (Figura 11). Não são observados outros sinais característicos de outros polimorfos do TiO₂ como o rutilo ou a brookita.

Na literatura a banda E_g em ~144 cm⁻¹ do TiO₂ anatásio tem sido utilizada como sonda para monitorar variações de tamanho em ordem nanométrica e/ou presença de defeitos estruturais neste tipo de sistema. Este tipo de monitoramento é descrito pelo Modelo de Confinamento de Fônons (MCF)^[73,74], que foi explorado em detalhes no Capítulo 1.6.2.

Com a diminuição do tamanho dos cristalitos, há um deslocamento para maiores números de onda bem como um aumento da largura a meia altura do sinal da banda E_g. Este comportamento pode ser observado no destaque da Figura 15, em que se verifica o deslocamento *blue shift* e estreitamento da banda com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos materiais indicando um aumento do tamanho de cristalito. Lembrando que o TiO₂ está presente na matriz de sílica como domínios (nanopartículas) de TiO₂ anatásio e que os resultados de XRD e UV-Vis sugerem que não há variação do tamanho destas nanopartículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os resultados obtidos por espectroscopia Raman não indicam variação de tamanho das nanopartículas de anatásio, mas sugerem variações no tamanho e ordem dos nanodomínios formadores destas. Assim, com o aumento da temperatura de tratamento dos materiais há o aumento destes nanodomínios e aumento da ordem global das nanopartículas, como sugerem as alterações observadas nos espectros Raman.

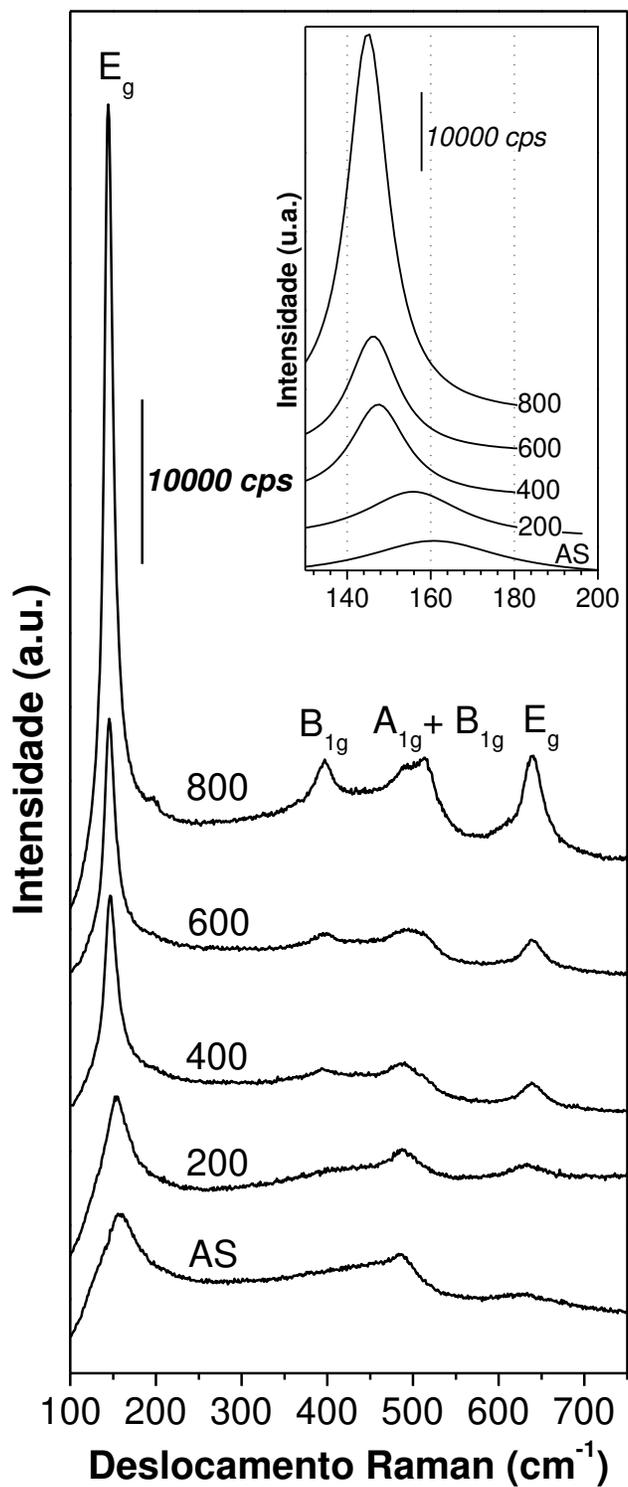


Figura 15. Espectros Raman das amostras SiTi5-X (X = AS, 200, 400, 600 e 800) tratadas em diferentes temperaturas. O destaque mostra a variação da posição da banda E_g.

estrutura do TiO_2 , fazendo o valor da posição do pico de difração se aproximar ao observado para o TiO_2 estendido.

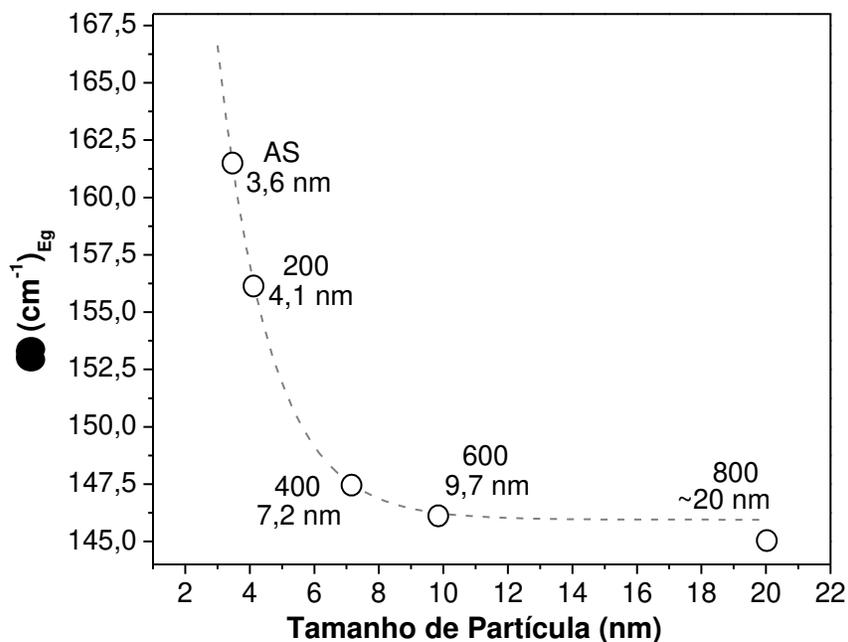
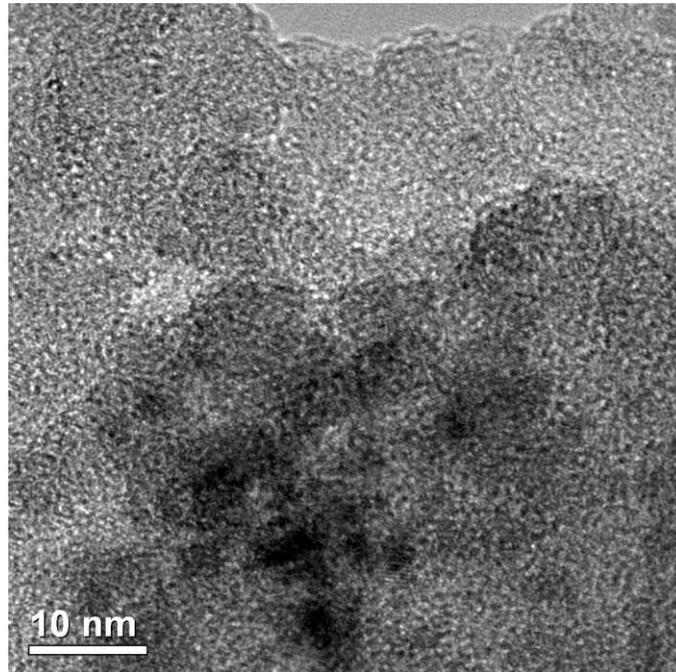


Figura 17. Estimativa de tamanho dos nanodomínios de TiO_2 , dos materiais SiTi5-X ($X = \text{AS}, 200, 400, 600$ e 800) tratados em diferentes temperaturas, utilizando o MCF^[73,74].

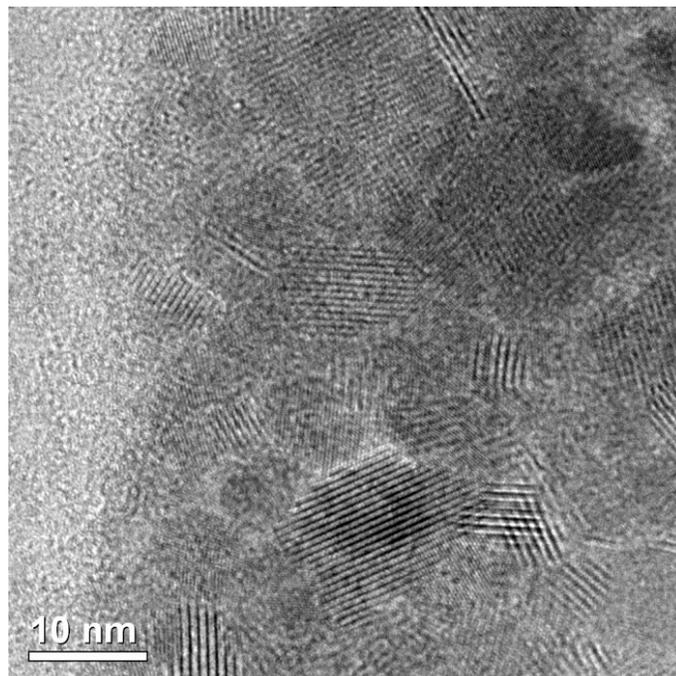
As micrografias eletrônicas de transmissão (Figura 18) confirmam as observações anteriormente discutidas com relação à presença de defeitos estruturais nos domínios de TiO_2 anatásio. Observa-se que no material sem tratamento térmico (SiTi5-AS) não são observados claramente grandes domínios bem organizados, uma vez que a grande quantidade de defeitos estruturais pode estar afetando globalmente a cristalinidade do TiO_2 . Já no material tratado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (SiTi5-600) podemos observar a presença de domínios cristalinos com dimensões coerentes à análise por espectroscopia Raman.

Com o objetivo de avaliar a influência da cristalinidade do TiO_2 da matriz quanto a atividade fotocatalítica, foram realizados testes de fotodegradação de azul de metileno. As curvas de concentração relativa do azul de metileno em relação ao tempo estão apresentadas na Figura 19. Primeiramente, verificou-se que na

ausência de luz [SiTi5-AS (esc.): experimento realizado no escuro] a degradação do azul de metileno não é observada e, portanto, a mesma é um processo foto-ativado.



(a)



(b)

Figura 18. Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras a) SiTi5-TA, b) SiTi5-600.

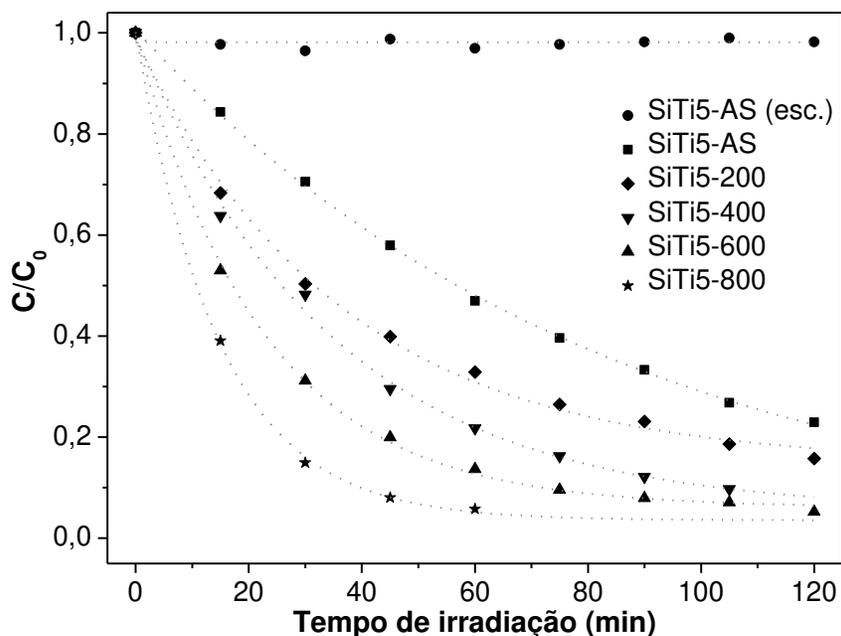


Figura 19. Curvas de fotodegradação de azul de metileno utilizando como fotocatalisador os materiais SiTi5 tratados em diferentes temperaturas.

Normalmente, a cinética de fotodegradação é de primeira ordem e pode ser descrita conforme a Equação 8^[116]:

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad \text{Equação 8}$$

A Figura 20a mostra a linearização das curvas de fotodegradação do azul de metileno (Figura 19), conforme a Equação 10, que permite o cálculo da constante de reação (k) para cada um dos testes catalíticos. Nota-se, na Figura 20b, que a taxa de fotodegradação do corante é maior quanto maior a temperatura de tratamento do material utilizado como fotocatalisador.

Como já discutido, não há mudança significativa no tamanho das nanopartículas de óxido de titânio, no entanto as análises Raman evidenciam um aumento na ordem de organização estrutural dos nanodomínios (aumento de tamanho dos mesmos) associado à redução da concentração de vacâncias de oxigênio.

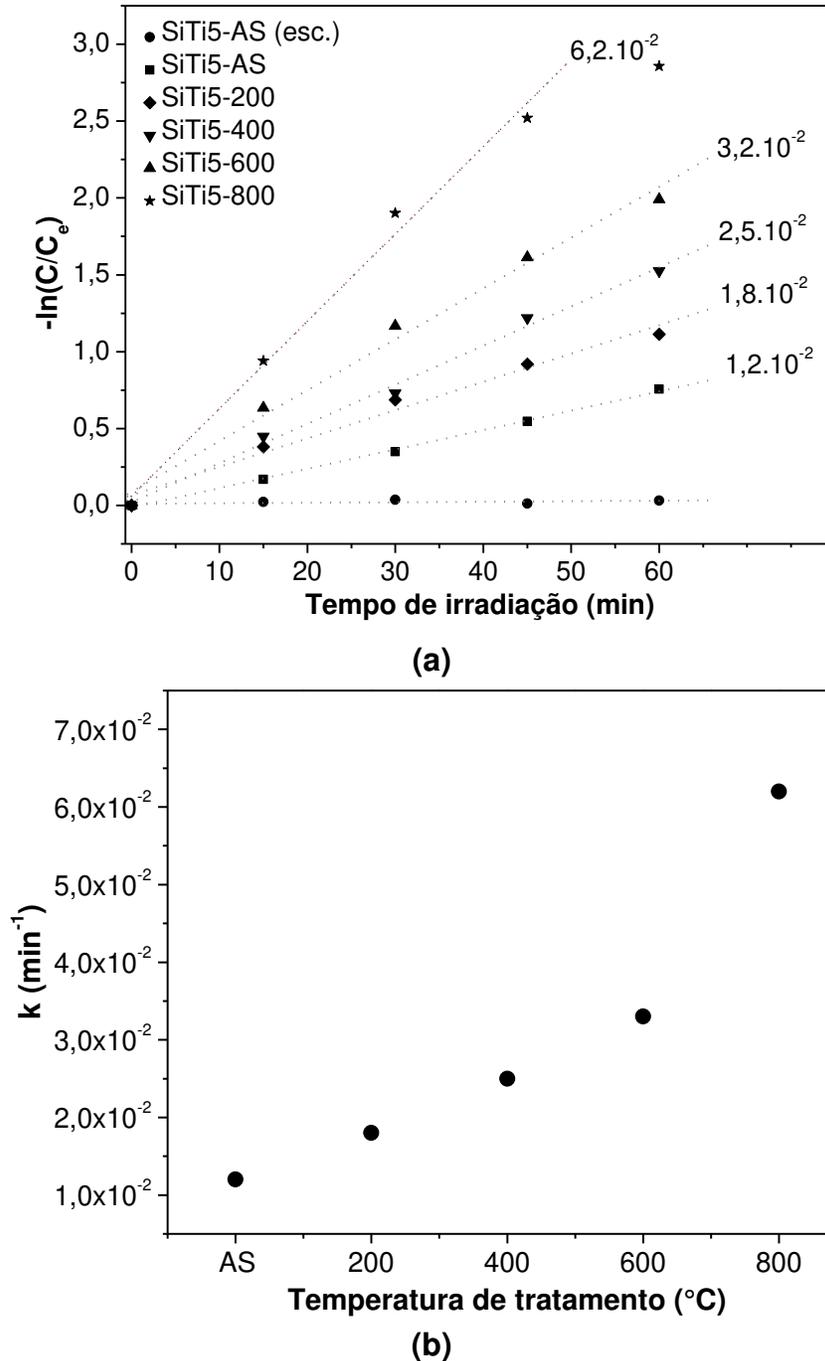


Figura 20. a) Linearização das curvas de fotodegradação do azul de metileno utilizando os 5 primeiros pontos experimentais (0 a 60 min) conforme ajuste ao modelo cinético de Langmuir^[116]. b) Valores de k (coeficiente angular calculado para as retas da Figura 20a) em relação às diversas temperaturas de tratamento térmico dos materiais SiTi5-X.

Defeitos na estrutura de óxidos semicondutores são locais onde ocorre o aprisionamento e, posterior, recombinação das cargas^[10] geradas durante o processo de foto excitação. Os portadores de carga aprisionados não estão mais disponíveis para a reação de fotodegradação. Logo, materiais com grandes quantidades de defeitos estruturais são aqueles que tem mais cargas aprisionadas/recombinadas e que, portanto, fotodegradam corantes à taxas menores, como foi observado para as matrizes tratadas a temperaturas mais baixas. Assim fica confirmada a hipótese de que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico da matriz, maiores são as regiões livres de defeitos nos domínios de TiO_2 , pois é menor a quantidade de defeitos estruturais, e portanto observam-se taxas de fotodegradação maiores. De maneira que a atividade fotocatalítica destacada para a amostra SiTi5-800 indica que os domínios TiO_2 , neste caso, devem estar praticamente livres de defeitos pontuais.

4.2. A influência do tamanho de cristalito de TiO_2 na atividade fotocatalítica

O capítulo anterior desta tese (Capítulo 4.1) mostrou a influência da cristalinidade de nanopartículas de TiO_2 suportadas em uma matriz mesoporosa de SiO_2 , em que foram utilizados materiais contendo nanopartículas de TiO_2 de tamanho fixo mas cristalinidade variada. Neste capítulo será estudada a influência do tamanho de cristalito de TiO_2 suportado em uma matriz de sílica mesoporosa na atividade fotocatalítica de materiais que contém nanopartículas de TiO_2 com tamanho de cristalito variável mas cristalinidade comparável.

Para a obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos de cristalito foi utilizado o método de ciclos de impregnação e decomposição (CID) do composto metalorgânico di-(n-propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio(IV) utilizando como suporte o vidro poroso Vycor[®] (PVG[®]). Este método vem sendo utilizado com sucesso pelo Laboratório de Materiais Funcionais (LMF) na síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores mono e bicomponentes (com estruturação do tipo caroço@casca) para crescimento controlado do tamanho de cristalito^[28-33,73,117-119].

Trabalhos anteriores mostram que o ganho cumulativo linear de massa nos sistemas sintetizados pelo método de CID relaciona-se diretamente com o crescimento das nanopartículas confinadas no interior da estrutura mesoporosa do vidro Vycor[®]. Esse fenômeno de ganho de massa cumulativo e linear foi observado para os materiais sintetizados neste trabalho (Figura 21) com número de CID entre 1 e 10. Portanto, que os materiais sintetizados devem conter nanopartículas de TiO₂ de tamanhos distintos entre si, quando comparados materiais submetidos a diferentes CID, de maneira que há um aumento do tamanho em função do incremento de massa nas amostras. Quando necessário, durante o presente trabalho, os valores de massa de TiO₂ foram utilizados na normalização da massa de fotocatalisador.

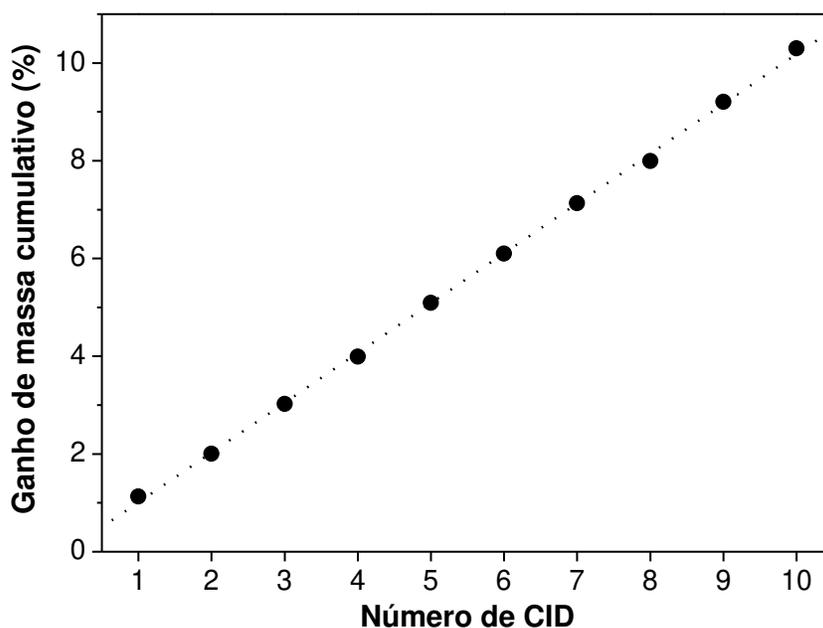


Figura 21. Curva de ganho de massa cumulativo das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 1$ a 10 CID).

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (Figura 22) para os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10 CIDs) apresentam um deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos de impregnação/decomposição empregados, e por isto a banda proibida apresenta respectivamente menor energia, aproximando-se ao valor do TiO₂ estendido (3,2 eV) como mostrado na Figura 23. Este tipo de comportamento já foi exaustivamente discutido na literatura^[73,86,87], e é também abordado na presente tese (Capítulo 1.6.3).

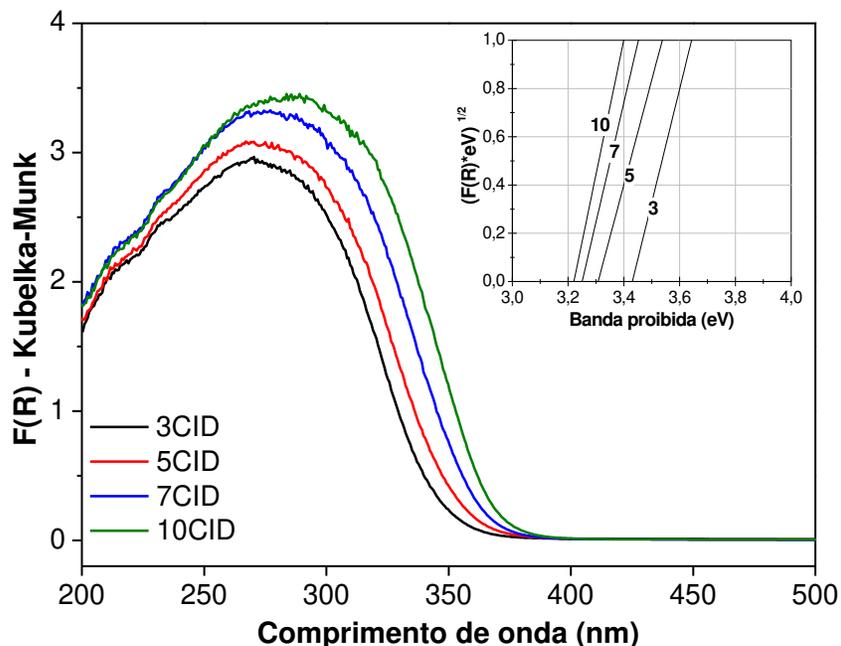


Figura 22. Espectros de reflectância difusa da região do UV-vis das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10). O detalhe da figura mostra a linearização da borda de absorção das amostras utilizada para o cálculo dos valores de energia da banda proibida.

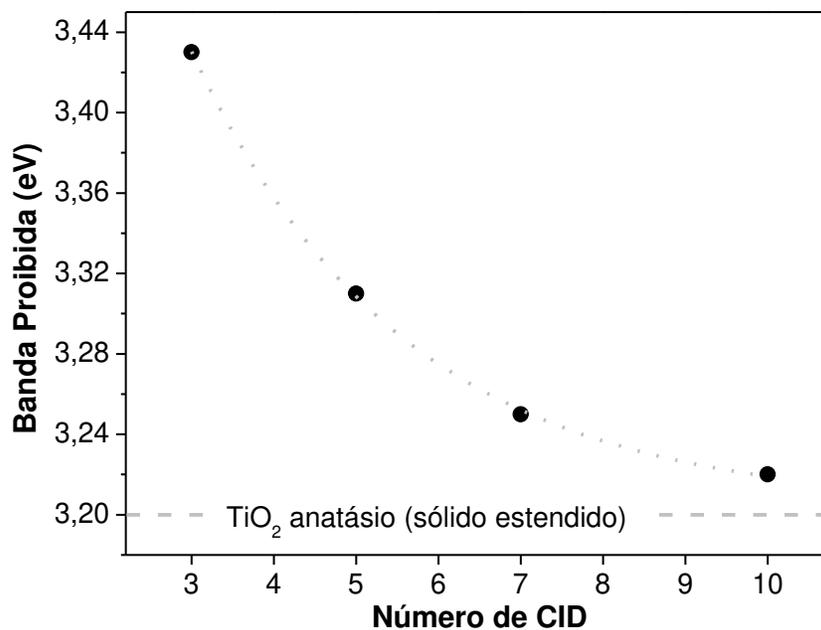


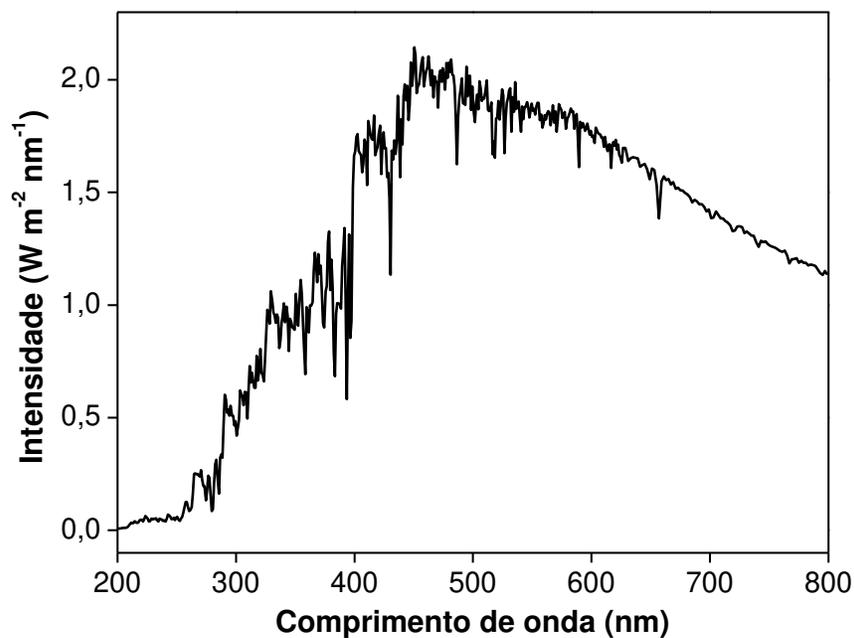
Figura 23. Valores de energia da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10) e valor esperado para o óxido de titânio na forma de sólido estendido (*bulk*).

As alterações na estrutura eletrônica do TiO_2 associam-se ao efeito de confinamento quântico de tamanho em escala nanométrica. Quanto menores são as partículas de TiO_2 (abaixo do raio de Bohr, confinamento quântico) maiores são os valores de energia da banda proibida em relação ao sólido estendido.

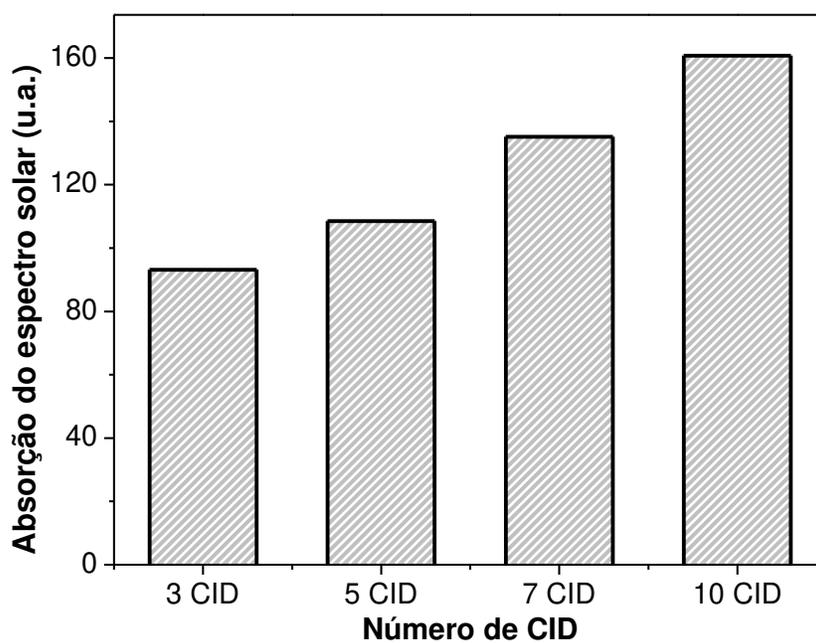
A partir destas observações concluímos que a metodologia de CID leva ao crescimento gradual e controlado das nanopartículas de TiO_2 no ambiente confinado dos mesoporos do PVG. Este crescimento deve estar associado a um mecanismo de deposição camada sobre camada (*layer-by-layer*) na superfície nas nanopartículas. A possibilidade de obtenção de nanopartículas de TiO_2 de tamanho controlado porém de cristalinidade comparável, visto que os materiais independentemente do número de CID empregado receberam o mesmo tratamento térmico, torna estes materiais bons candidatos a catalisadores onde seja possível a avaliação das propriedades fotocatalíticas associadas ao tamanho de cristalito sem influência da cristalinidade.

Os resultados de reflectância difusa na região do UV-vis permitem destacar dois aspectos importantes com relação a propriedades ópticas destes materiais que podem afetar a atividade fotocatalítica em decorrência da alteração do tamanho das nanopartículas de TiO_2 :

i) O deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em função do aumento dos cristalitos (aumento do número de CID) torna os materiais progressivamente melhores absorvedores do espectro solar, como é evidenciado na Figura 24 onde são mostrados os valores de absorção na região do UV-vis das amostras normalizadas em função do espectro solar. Materiais melhores absorvedores de luz são aqueles que potencialmente geram maior quantidade de portadores de carga (e^-/h^+) e, portanto, são aqueles que podem apresentar maior atividade fotocatalítica. Portanto, materiais obtidos com maiores números de CID (maior tamanho dos cristalitos) são aqueles que melhor absorvem luz no espectro UV-vis e devem, a princípio, serem os fotocatalisadores mais ativos.



(a)



(b)

Figura 24. a) Espectro solar padrão (ASTM E-490 AM0)^[120] b) Valores de área dos espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) normalizados em função da intensidade de irradiação da luz solar em cada um dos comprimentos de onda.

ii) Maiores valores da banda proibida relacionados a nanopartículas de tamanhos menores levam a potenciais de oxirredução do e^- e do h^+ também maiores devido a maior diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Este potencial relaciona-se com a capacidade de oxidação/redução das moléculas adsorvidas na superfície das nanopartículas pelos portadores de carga. Neste caso, nanopartículas de tamanhos menores são aquelas que possuem maior potencial de oxirredução, e portanto, devem reduzir/oxidar as moléculas adsorvidas com maior facilidade, o que as torna melhores fotocatalisadores.

Este dois aspectos atuam de maneira antagônica durante o processo fotocatalítico. Durante a avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais eles poderão ser confrontados no entendimento de qual deles é o dominante.

O Modelo de Aproximação da Massa Efetiva (MAME) dos portadores de carga, brevemente discutido no Capítulo 1.6.3 da Introdução, prevê uma correlação entre os valores da banda proibida e o tamanho dos cristalitos de materiais semicondutores como o óxido de titânio. Diversos autores tem estabelecido valores da massa do elétron e do buraco no MAME de maneira que este reflita os valores experimentais da banda proibida e do tamanho dos cristalitos. Este tipo de abordagem já foi utilizado pelo LMF também em estudos envolvendo nanopartículas de TiO_2 suportadas em PVG. Os valores de tamanho de partículas calculados a partir do MAME dos materiais $xTiO_2/PVG$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se que, como esperado, as nanopartículas do óxido semicondutor aumentam de tamanho em decorrência do aumento do número de ciclos de impregnação e decomposição utilizados.

Os difratogramas de raios X dos sistemas $xTiO_2/PVG$ adquiridos em um difratômetro convencional (não mostrados) apresentam sinais de baixa intensidade e baixa relação sinal/ruído não permitindo que sejam aplicados os cálculos de tamanho de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer. Por isto foram adquiridos difratogramas na região de $35,2$ a $41,2^\circ$ (2θ) na linha XRD10A ($\lambda = 1,23978 \text{ \AA}$ e energia igual a 10 keV) do LNLS e os mesmos estão apresentados na Figura 25.

Tabela 5. Valores de energia da banda proibida e tamanho de cristalito calculado a partir do MAME, usando os valores propostos por Corrêa et al.^[73], para os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10).

Material	E_g^* (eV)	d (nm)
$3\text{TiO}_2/\text{PVG}$	3,43	7
$5\text{TiO}_2/\text{PVG}$	3,30	10
$7\text{TiO}_2/\text{PVG}$	3,25	14
$10\text{TiO}_2/\text{PVG}$	3,21	20

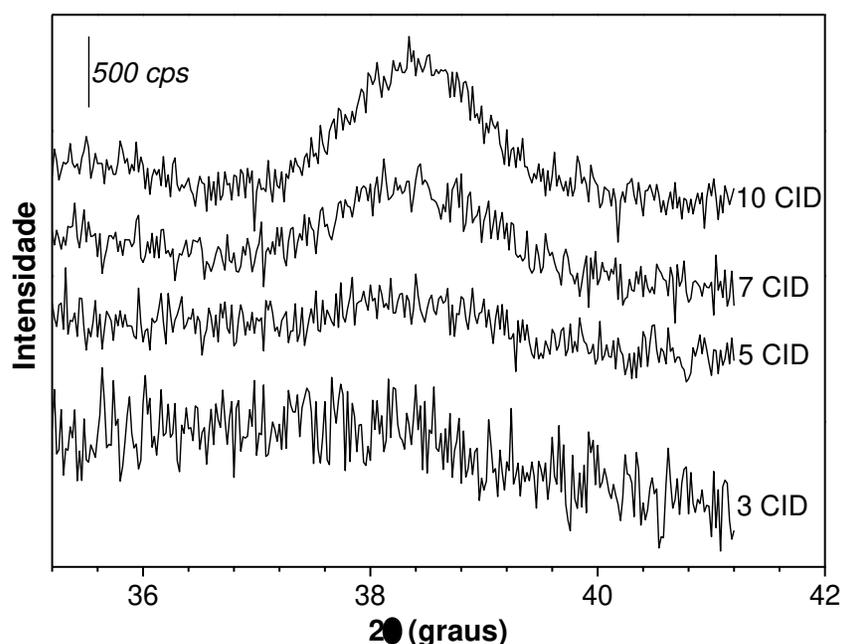


Figura 25. Difratogramas de raios X das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10).

Observa-se que com o aumento do número de CID mais intenso é o sinal referente aos planos 200 do óxido de titânio anatásio indicando que, como esperado devido ao ganho cumulativo de massa dos sistemas, há um aumento na concentração do TiO_2 na matriz porosa. Paralelamente verifica-se que há um estreitamento do pico com o aumento do número de CID indicando que há um aumento no tamanho dos cristalitos. É importante destacar que variações na largura a meia altura dos picos de difração pode estar também associadas à

cristalinidade dos materiais analisados, no entanto descarta-se este fator no caso em análise uma vez que as nanopartículas de TiO_2 devem ter cristalinidades comparáveis uma vez que são sintetizadas pelo mesmo método e são submetidas ao mesmo histórico térmico. Os valores de posição, largura a meia altura, tamanho médio dos cristalitos, distância interplanar dos planos 200 e parâmetro de cela “a” estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Posição (P), largura a meia altura (L), tamanho médio dos cristalitos (d), distância interplanar dos planos 200 (D_{200}) e parâmetro de cela “a” (a_{200}) calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) (Figura 25).

Amostra	P (2θ)	L (2θ)	d (nm)	d_{200} (Å)	a_{200} (Å)
3TiO ₂ /PVG	37,72	2,50	5,3	1,92	3,84
5TiO ₂ /PVG	38,31	1,38	9,7	1,89	3,78
7TiO ₂ /PVG	38,37	1,36	9,9	1,89	3,77
10TiO ₂ /PVG	38,39	1,18	11,3	1,89	3,77

Os valores do parâmetro de cela a_{200} diminuem com o aumento das nanopartículas. O comportamento de aumento do parâmetro de cela a_{200} foi anteriormente descrito na literatura^[121] e vem acompanhado de um aumento do volume da cela unitária quando as nanopartículas diminuem. Esta expansão da cela unitária é resultado da pressão negativa gerada pela curvatura das nanopartículas que é maior quanto as partículas são menores.

Outro fator que pode influenciar o volume da cela unitária do TiO_2 anatásio é a presença de vacâncias de oxigênio originadas para a garantia da eletroneutralidade na existência de espécies de Ti^{3+} . As espécies de Ti^{3+} são formadas na sua maioria na superfície de nanopartículas de TiO_2 . Levando em consideração que nanopartículas de menor tamanho são aquelas que apresentam maior área superficial em relação ao volume pode esperar-se que também apresentem maior quantidade relativa de espécie de Ti^{3+} e, portanto, maior quantidade de vacâncias de oxigênio. Esta proposição é alicerçada pelo fato de

que com o aumento das nanopartículas nos materiais sintetizados há uma diminuição da cela unitária que deve relacionar-se com a diminuição da quantidade de vacâncias de oxigênio. Destaca-se que vacâncias de oxigênio e sítios de Ti^{3+} são conhecidos como sítios de aprisionamento (*traps*) dos portadores de carga, como discutido no Capítulo 1.2.2. Os processos de aprisionamento dos portadores de carga, como visto anteriormente, têm papel decisivo na atividade fotocatalítica dos materiais, e portanto, espera-se uma relação entre a atividade fotocatalítica das nanopartículas com o seu tamanho em decorrência da quantidade de sítios de aprisionamento.

Na Figura 26 estão apresentados os espectros Raman das amostras $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID). Observa-se a presença das bandas características do TiO_2 anatásio: E_g ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 397 \text{ cm}^{-1}$), $A_{1g}+B_{1g}$ ($\sim 517 \text{ cm}^{-1}$) e E_g ($\sim 642 \text{ cm}^{-1}$). Não são observados sinais de outras fases do óxido de titânio como da fase rutilo ou brookita indicando que o protocolo de síntese utilizado leva a formação de nanopartículas constituídas unicamente pela fase de TiO_2 anatásio.

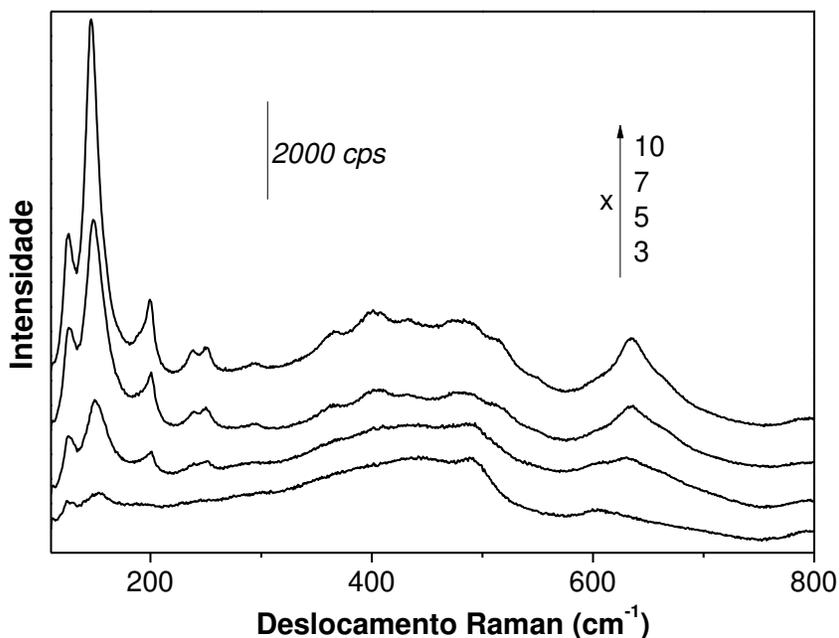


Figura 26. Espectros Raman das amostra de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10).

Tendo em vista as relações destacadas até aqui entre diversas propriedades do TiO_2 e a sua dimensão é de essencial importância que se consiga determinar o tamanho das nanopartículas deste óxido semicondutores por técnicas complementares ao XRD e DRS. Neste contexto a espectroscopia Raman tem sido utilizada com sucesso na determinação de propriedades relacionadas ao tamanho de óxidos semicondutores em regime nanométrico. Uma parte relevante dos estudos nesta área tem utilizado o Modelo do Confinamento de Fônons (MCF)^[74] que descreve a maneira com a qual o modo vibracional E_g ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$) do TiO_2 anatásio no espectro Raman sofre deslocamento^[73,86,87] em função do tamanho de cristalito. Deste modelo é possível obter um gráfico teórico que correlaciona a posição da banda E_g do TiO_2 anatásio com o tamanho de cristalito como discutido no Capítulo 1.6.2.

A banda E_g em $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$, dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ sintetizados neste trabalho, foi ajustada a uma função Lorentziana a fim de calcular a posição e largura a meia-altura. As curvas Lorentzianas para cada um dos casos estão mostradas na Figura 27, onde observa-se um comportamento tal qual o esperado de variação da posição e largura a meia-altura da banda Raman em $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ em função do tamanho de partícula. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

É possível observar nos resultados apresentados na Tabela 7 que com o aumento do número de CID há um deslocamento da banda E_g do TiO_2 anatásio para menores números de onda (*red shift*) enquanto ocorre um estreitamento da banda indicando que há um crescimento dos cristalitos de TiO_2 em decorrência do método de síntese utilizado. Estes resultados são coerentes com as discussões anteriormente realizadas acerca do ganho cumulativo de massa, variação dos valores da banda proibida e cálculo de tamanho de cristalito pela equação de Scherrer.

Os cálculos de tamanho de cristalito dos materiais utilizando-se o MCF confirma a observação acima. Os valores obtidos são coerentes com o tamanho esperado para nanopartículas confinadas no sistema poroso do PVG[®] uma vez que os valores de tamanho calculados são menores do que o diâmetro médio de poros da matriz mesoporosa ($\sim 12 \text{ nm}$), o que evidencia o papel da estrutura de

poros da matriz de sílica no controle do tamanho das nanopartículas impedindo que as mesmas sofram processos de crescimento por coalescência.

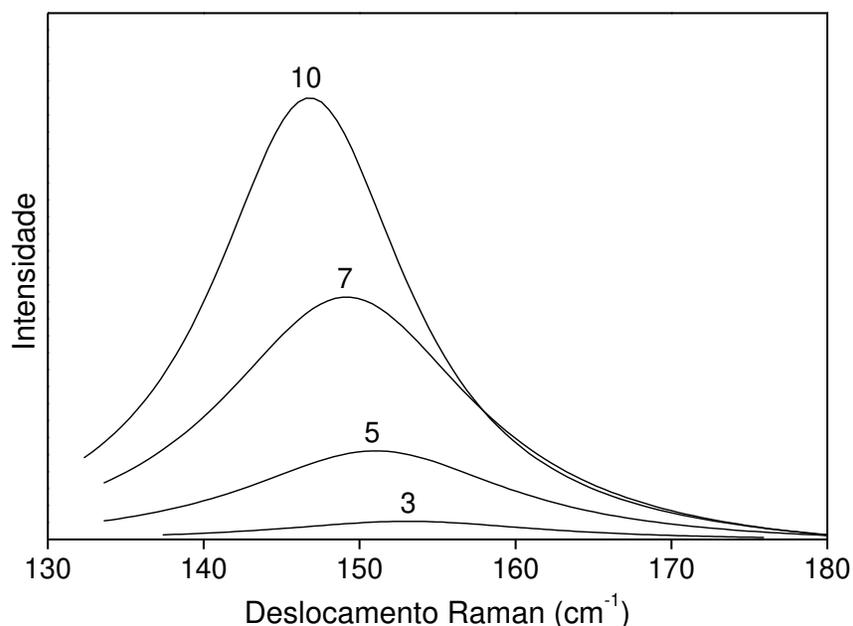


Figura 27. Ajustes Lorentzianos da banda E_g ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$) das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID).

Tabela 7. Valores de posição (ω_{Eg}), largura a meia-altura (β_{Eg}), obtidos pelo ajuste Lorentziano das bandas E_g , e tamanho de cristalito calculado pelo MCF para os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10).

Material	$\omega_{Eg} (\text{cm}^{-1})$	$\beta_{Eg} (\text{cm}^{-1})$	d (nm)
3TiO ₂ /PVG	153,23	21,96	4,6
5TiO ₂ /PVG	151,02	21,14	5,2
7TiO ₂ /PVG	149,17	20,10	5,9
10TiO ₂ /PVG	146,81	15,25	8,0

A partir de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foi possível determinar algumas das propriedades texturais das matrizes de $\text{PVG}^{\text{®}}$ contendo nanopartículas de TiO_2 . Os valores de área superficial específica (S_{BET}) e de volume de poros (V_p) estão apresentados na Tabela 8. Verifica-se que com o

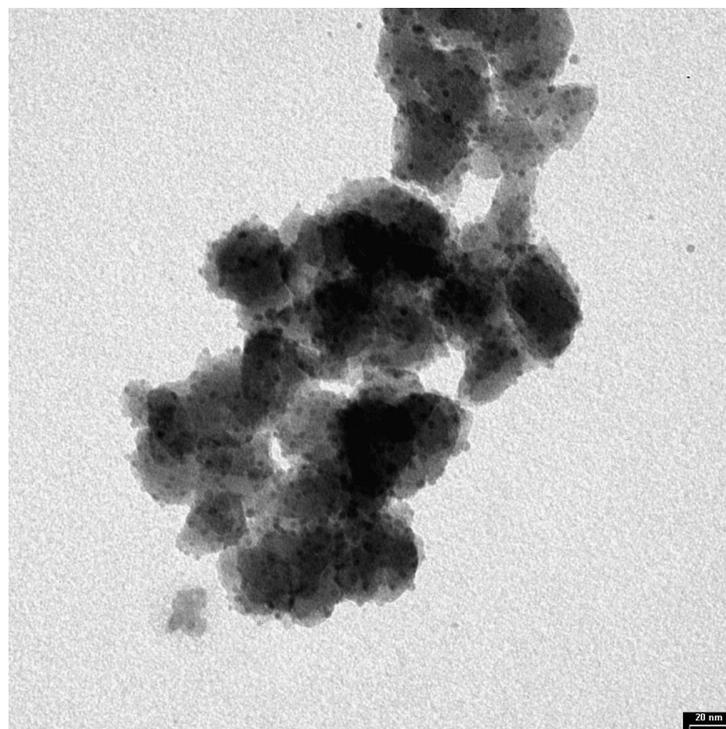
aumento do número de ciclos de impregnanção e decomposição há uma redução nos valores da área superficial bem como do volume de poros da matriz porosa. Isto indica que as nanopartículas formam-se no interior da estrutura porosa e que as mesmas aumentam de tamanho com o aumento da quantidade de CID a qual o material foi submetido como proposto pelas outras técnicas de análise.

Tabela 8. Valores de área superficial específica e volume de poros dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10).

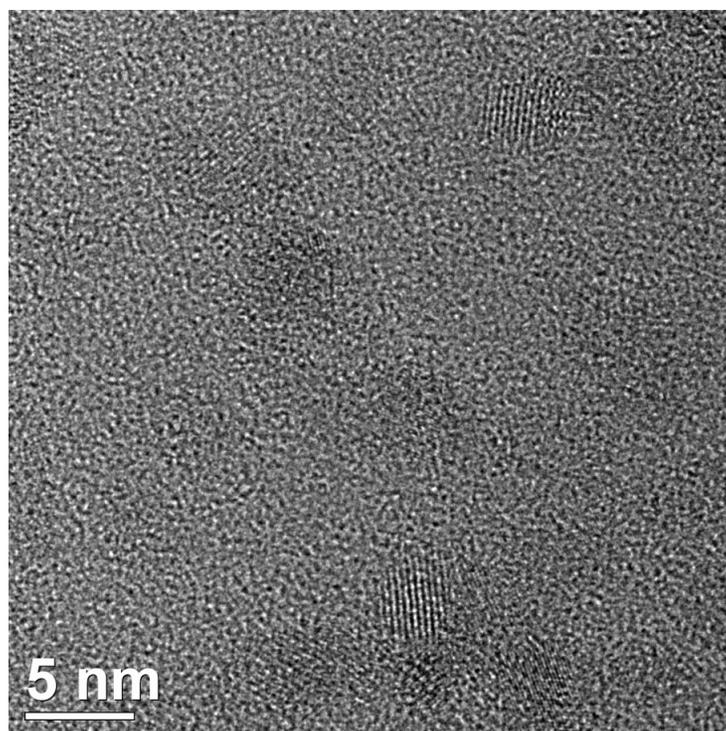
Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
PVG	124	0,21
$3\text{TiO}_2/\text{PVG}$	91	0,18
$5\text{TiO}_2/\text{PVG}$	89	0,17
$7\text{TiO}_2/\text{PVG}$	85	0,16
$10\text{TiO}_2/\text{PVG}$	82	0,15

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 28) mostram que as nanopartículas de TiO_2 possuem geometria esférica e encontram-se efetivamente dispersas no interior dos mesoporos do PVG[®]. As nanopartículas apresentam boa cristalinidade uma vez que é possível observar a presença de planos cristalinos nas imagens em maiores ampliações. A contagem de tamanho das nanopartículas nos materiais submetidos a 3, 5 ou 7 CID (Tabela 9) confirmam as proposições anteriormente apresentados de que há um crescimento dos cristalitos de TiO_2 em função do aumento do número de CID.

Na Tabela 9 estão compilados os valores de tamanho de partícula obtidos a partir de diferentes técnicas de caracterização. Os valores entre si são diferentes em decorrência principalmente das limitações de cada uma das técnicas. No entanto, em todos os casos, verifica-se a tendência de crescimento das nanopartículas em função do número de CID empregados, o que confirma estes materiais como bons candidatos aos estudos das correlações entre tamanho de partícula e atividade fotocatalítica.



(a)



(b)

Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de $7\text{TiO}_2/\text{PVG}$ em a) baixa e b) alta magnificação.

Tabela 9. Valores de tamanho das nanopartículas obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização para os sistemas $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID).

Material	d_{Scherrer}	d_{MCF}	d_{MAME}^*	d
	XRD (nm)	Raman (nm)	DRS (nm)	TEM (nm)
$3\text{TiO}_2/\text{PVG}$	5,3	4,6	2,2	3,5
$5\text{TiO}_2/\text{PVG}$	9,7	5,2	3,0	4,3
$7\text{TiO}_2/\text{PVG}$	9,9	5,9	3,6	4,9
$10\text{TiO}_2/\text{PVG}$	11,3	8,0	4,5	-

*Valores calculados utilizando o MAME com os valores de m_e , m_h e m_0 propostos por Enright *et al.*^[90]

Os valores obtidos a partir da equação de Scherrer (Tabela 9) apresentam grande variação com relação aos demais em decorrência da baixa razão sinal/ruído dos picos de difração implicando na determinação de valores de posição e largura a meia-altura imprecisos. Verifica-se, também, que os resultados de tamanho de cristalito calculados a partir do MCF para banda E_g do espectro Raman das nanopartículas de TiO_2 são comparáveis aos valores obtidos pela contagem de tamanho de partícula nas imagens TEM, o que torna a espectroscopia Raman uma técnica de destaque na caracterização das propriedades estruturais das nanopartículas de TiO_2 .

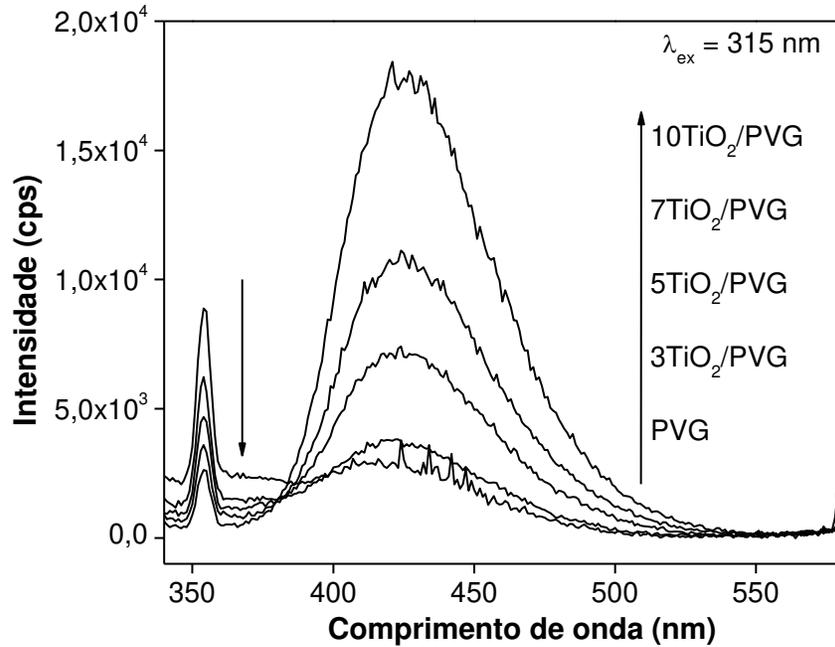
Com o intuito de correlacionar as propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas das nanopartículas de TiO_2 de tamanho controlado suportadas no PVG estes materiais foram testados em diferentes reações fotocatalíticas. Uma das espécies mais ativas formadas fotocataliticamente e envolvidas nas reações de oxirredução de compostos orgânicos por semicondutores irradiados por luz são os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$)^[12]. O monitoramento da formação destes radicais pode trazer informações importantes acerca da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados a base de TiO_2 . Um método bastante usual de avaliação da formação de radicais hidroxila é a sua reação com o ácido tereftálico levando a formação de ácido 2-hidróxi-tereftálico^[104.105]. Esta molécula possui propriedades luminescentes com uma banda de emissão em 425 nm, o que permite correlações entre a

quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ formados e a intensidade da sua banda de emissão. Trabalhos na literatura mostram que quantidades apropriadas de ácido tereftálico permitem avaliar a atividade catalítica dos materiais apenas em função da intensidade de emissão do produto formado^[104,105].

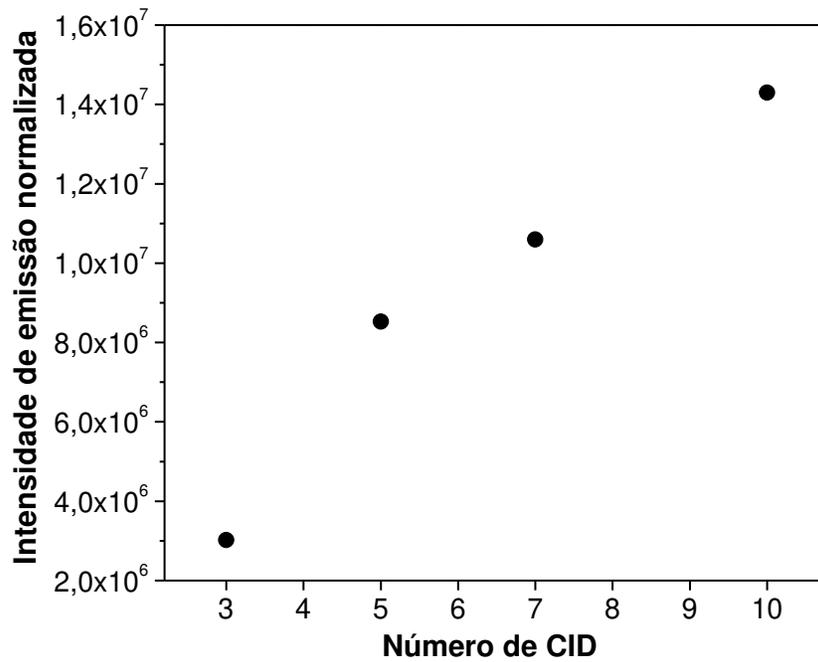
Na Figura 29a estão apresentados os espectros de emissão do produto da reação entre o ácido tereftálico e os radicais hidroxila formados durante a irradiação das amostras de $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10). Verifica-se que com o aumento do número de CID há um acréscimo na intensidade da banda de emissão em 425 nm, indicando que a formação do ácido 2-hidróxi-tereftálico (produto) é favorecida nos materiais contendo cristalitos de TiO_2 maiores. Ao mesmo tempo, observa-se uma redução na intensidade da banda de emissão em 360 nm, característica do ácido tereftálico (reagente), indicando que o mesmo é consumido na formação do produto em estudo. A Figura 29b mostra as curvas que relacionam a intensidade de emissão do reagente e do produto normalizadas pela massa de TiO_2 em função do número de CID, onde fica clara a relação entre a atividade fotocatalítica e o tamanho de partícula do TiO_2 .

Quando varia-se o tamanho dos cristalitos de TiO_2 basicamente quatro fatores afetam fortemente a atividade fotocatalítica destas materiais:

- i) Banda proibida: como discutido anteriormente o valor da banda proibida altera o potencial de oxirredução dos portadores de carga. Quando os cristalitos de TiO_2 crescem verificou-se que a banda proibida diminui.
- ii) Absorção de luz: quanto maior é a absorção de luz por um fotocatalisador maior é a taxa de geração dos portadores de carga que pode levar a materiais com atividade fotocatalítica melhorada. Portanto, cristalitos maiores e que absorvem mais luz são aquelas que geram maior quantidade de portadores de carga e, por isso, devem ser aquelas fotocataliticamente mais ativas.



(a)



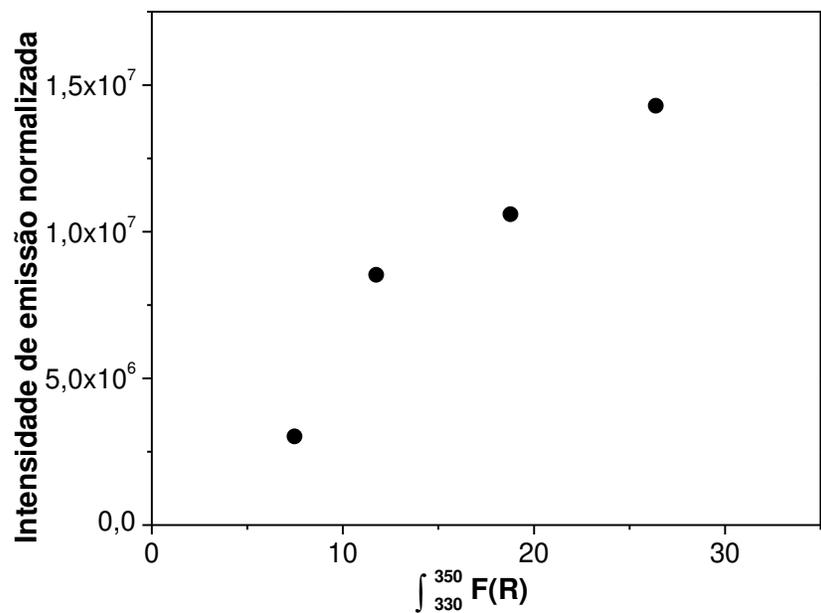
(b)

Figura 29. a) Espectro de emissão do ácido 2-hidróxi-tereftálico formado fotocataliticamente com o uso de diferentes catalisadores ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$). b) Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico em função do número de CID nos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10).

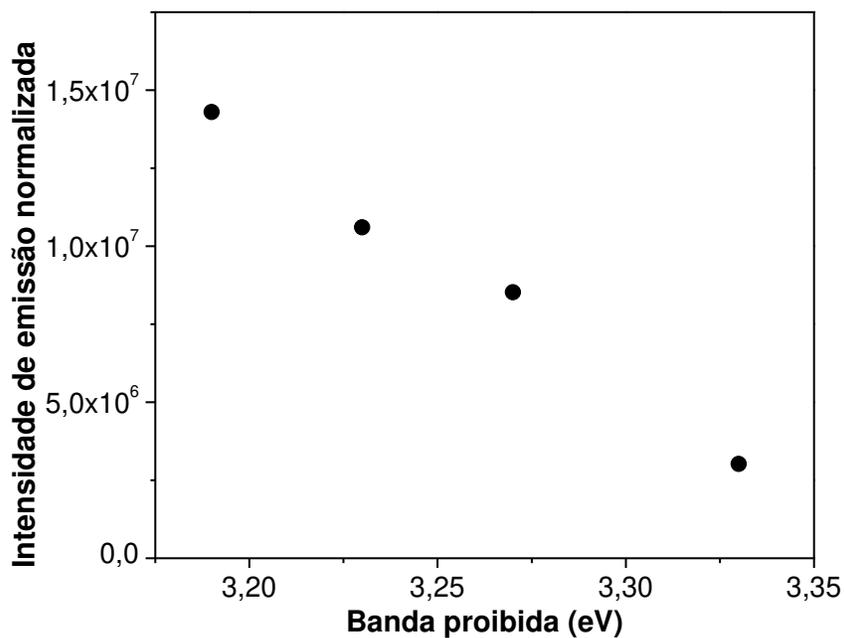
iii) Volume de recombinação: até que os portadores de carga atinjam a superfície da nanopartícula e possam atuar em reações de oxirredução os mesmos movimentam-se pelo volume da partícula. Durante este processo os e^- e h^+ podem ficar aprisionados em defeitos e/ou sofrer recombinação o que leva a aniquilação dos portadores de carga e redução da atividade fotocatalítica. Assim, nanopartículas maiores são aquelas com maior volume de recombinação e podem ter a sua atividade fotocatalítica afetada negativamente.

iv) Área superficial: tendo em vista que as reações fotocatalíticas de oxirredução das moléculas por nanopartículas de um óxido semiconductor dependem das adsorção das moléculas de reagente na superfície da partícula é esperado que aqueles materiais com área superficial maior sejam aqueles que apresentem melhor atividade.

A fim de compreender o papel de cada um destes fatores na reação de hidroxilação do ácido tereftálico pelos radicais hidroxila formados fotocataliticamente, o valor da intensidade de emissão normalizada do produto (ácido 2-hidróxi-tereftálico) foi relacionado aos: valores de área do gráfico de absorção na região de 330 a 350 nm da Figura 22; valores da banda proibida; valores do tamanho de partícula ao quadrado (proporcional a área superficial); e valores do tamanho de partícula ao cubo (proporcional ao volume) apresentados na Figura 30 e 31. É possível verificar na Figura 30a que a formação do ácido 2-hidróxi-tereftálico pelos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ é linear e diretamente proporcional aos valores de absorção de luz na faixa de comprimentos de onda utilizados durante o experimento. Isto indica que a atividade catalítica deve estar associada fortemente a taxa de geração dos portadores de carga pela iluminação do TiO_2 , de modo que nanopartículas que absorvem mais luz são aqueles que geram mais portadores de carga e, portanto, possuem melhor atividade fotocatalítica. Ainda acerca das propriedades ópticas dos materiais observa-se na Figura 30b que a formação do ácido 2-hidróxi-tereftálico é inversamente proporcional ao valor da banda proibida. Entende-se, neste caso, que apesar das nanopartículas menores serem aquelas em que os portadores de carga possuem maior potencial de oxirredução (maior banda proibida) a atividade fotocatalítica indica ser mais influenciada pela absorção de luz que possui relação direta com os valores de banda proibida em fotocatalisadores.



(a)



(b)

Figura 30. Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico de formação de radicais OH em função da a) área do gráfico de reflectância difusa nos comprimentos de onda utilizados no experimento, e da b) banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7, 10$).

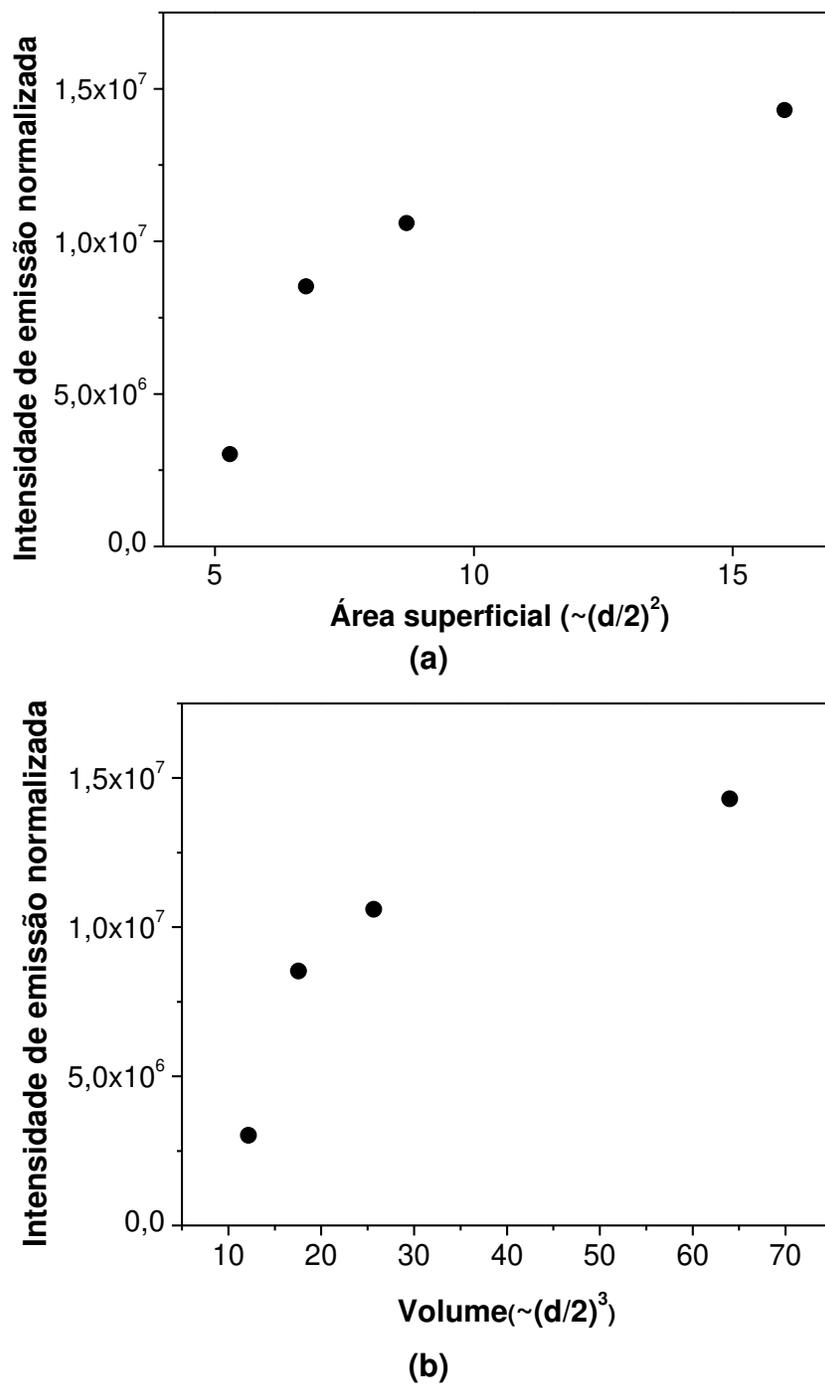
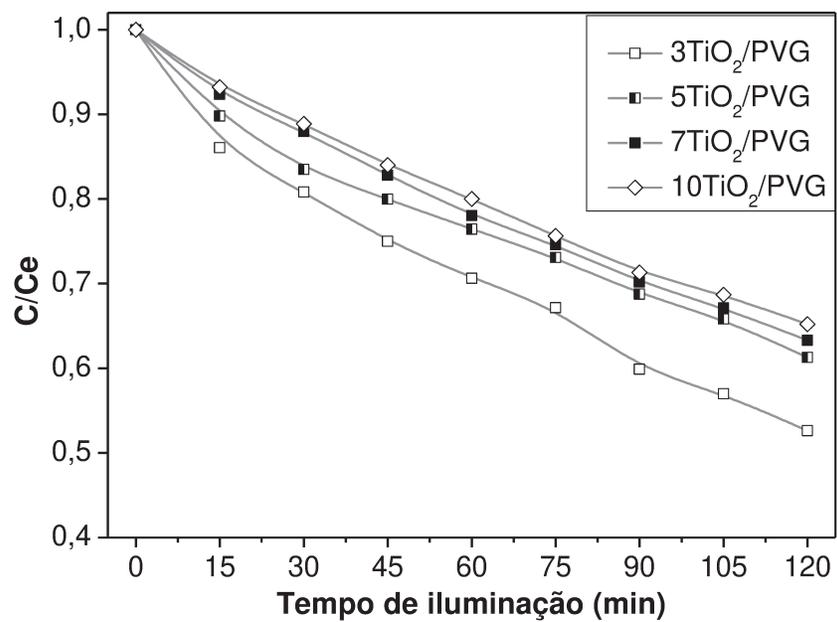


Figura 31. Valor do máximo de emissão normalizado pela massa de TiO_2 utilizada no experimento fotocatalítico de formação de radicais OH em função dos a) valores de $(d/2)^2$ proporcionais a área superficial das nanopartículas e dos b) valores de $(d/2)^3$ proporcionais ao volume de recombinação dos materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7, 10$). Os valores de d foram obtidos dos dados de espectroscopia Raman.

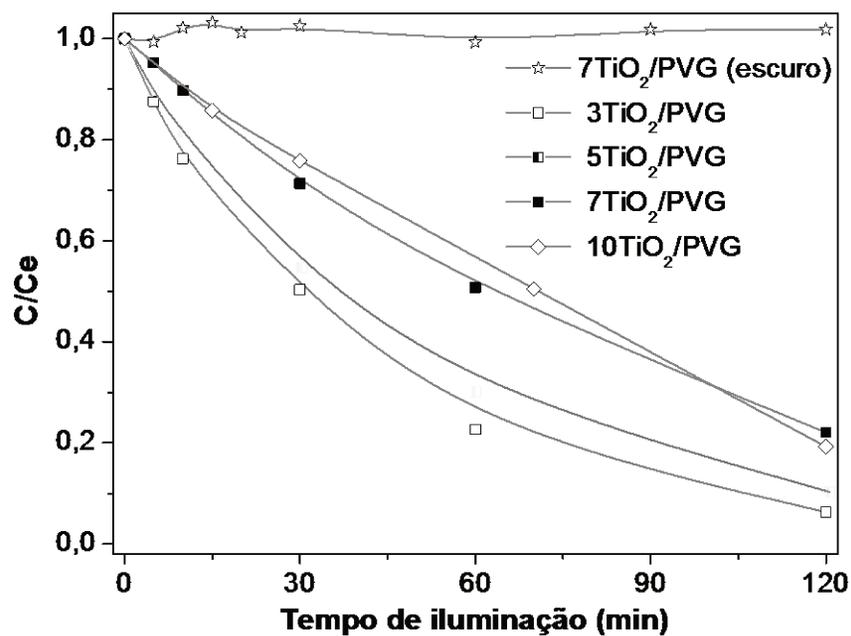
As Figura 31a e b apresentam a relação de concentração do produto da reação fotocatalítica em função dos aspectos dimensionais (área superficial $\sim(d/2)^2$, e volume $\sim(d/2)^3$) das nanopartículas. Em nenhum dos casos verifica-se uma relação direta entre os valores de intensidade normalizada de emissão do produto e os valores que refletem a dimensionalidade das nanopartículas, por isto a atividade fotocatalítica no caso dos materiais em questão não é fortemente influenciada pela área disponível para a adsorção dos reagentes nem pelo volume de recombinação do TiO_2 , reforçando os aspectos associados exclusivamente a capacidade de absorção de luz e geração dos e^-/h^+ discutidos anteriormente.

A atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores pode ser avaliada através da sua utilização em reações de fotodegradação de moléculas orgânicas. A Figura 32 apresenta as curvas de concentração relativa em função do tempo de iluminação das reações de fotodegradação de azul de metileno e de ácido salicílico utilizando os materiais $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ contendo nanopartículas de TiO_2 de diferentes tamanhos. Em ambos os casos verifica-se que materiais contendo nanopartículas menores (submetidos a menores números de CID) são aqueles que apresentam melhor atividade fotocatalítica em uma tendência inversa ao observado para a geração de radicais hidroxila. Os valores da constante de velocidade aparente de reação e de concentração relativa após 60 min de reação, apresentados na Tabela 10, confirmam esta observação, uma vez que se observa que os valores de constante de velocidade aparente como a concentração relativa em tempo fixo ($t = 60$) diminuem em função do aumento do tamanho das nanopartículas.

Estes resultados deixam claro que na fotodegradação das moléculas orgânicas (ácido salicílico e azul de metileno) o processo de excitação eletrônica não é o limitante como no caso da geração de radicais hidroxila já que os materiais que contém nanopartículas maiores de TiO_2 não são os mais ativos. Sugerimos, portanto, que o processo de adsorção/dessorção das moléculas na superfície das nanopartículas durante o processo fotocatalítico parece ser a limitante neste caso, tendo em vista que os materiais contendo as nanopartículas menores e de maior razão área superficial/volume são os que apresentam maior atividade fotocatalítica.



(a)



(b)

Figura 32. Medidas de a) fotodescoloração de azul de metileno e b) fotodegradação de ácido salicílico por $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID) em função do tempo.

Tabela 10. Valores de C/Ce após 60 min de iluminação ($(C/Ce)_{t60}$) e constante de velocidade aparente de reação (k_{app}) calculados para as medidas de fotodescoloração de azul de metileno e fotodegradação de ácido salicílico por $xTiO_2/PVG$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID).

Reação	Material	$(C/Ce)_{t60}$	$k_{app} \times 10^{-4} (s^{-1})$
Fotodegradação de ácido salicílico	3TiO ₂ /PVG	0,23	3,85
	5TiO ₂ /PVG	0,30	3,15
	7TiO ₂ /PVG	0,51	2,09
	10TiO ₂ /PVG	0,56	1,62
Fotodescoloração de azul de metileno	3TiO ₂ /PVG	0,71	0,93
	5TiO ₂ /PVG	0,76	0,73
	7TiO ₂ /PVG	0,78	0,67
	10TiO ₂ /PVG	0,80	0,61

De maneira secundária a este efeito principal, limitações difusionais das moléculas orgânicas, tanto dos reagentes como dos produtos, no sistema de poros da matriz podem também estar afetando progressivamente a atividade fotocatalítica quando as nanopartículas aumentam uma vez que estes materiais apresentam, como discutido anteriormente, área superficial específica e volume de poros menores do que os materiais contendo nanopartículas menores. No entanto, as pequenas variações nestas propriedades texturais não podem ser consideradas decisivas para justificar as atividades fotocatalíticas observadas sem que se avalie como fator principal os mecanismos de adsorção e dessorção das moléculas envolvidas na superfície dos fotocatalisadores.

4.3. Compreendendo a dopagem de um óxido semiconductor sintetizado pelo método de ciclos de impregnação e decomposição através de espectros de luminescência de Eu^{3+}

Para a síntese de nanopartículas de TiO_2 dopadas com íons de metais de transição foi escolhido o mesmo método de ciclos de impregnação e decomposição utilizado nos estudos acerca do tamanho de cristalito (Capítulo 4.2), adicionando-se a solução de impregnação também um composto metalorgânico do metal de transição de interesse na concentração desejada. O primeiro passo neste estudo foi compreender se o protocolo de síntese escolhido seria capaz de promover não só a dopagem do óxido semiconductor bem como a boa dispersão dos íons dopantes. Para tanto tornou-se necessária a escolha de um material modelo em que estas propriedades pudessem ser monitoradas com facilidade.

Foram então sintetizadas nanopartículas de SnO_2 dopadas com íons de Eu^{3+} , pelo método de ciclos de impregnação e decomposição (CID), no vidro poroso Vycor[®]. É conhecido que algumas transições observadas nos espectros de luminescência do Eu^{3+} são sensíveis ao ambiente químico do íon terra-rara, e por isto as variações nos espectros de emissão podem fornecer informações importantes acerca da dopagem de um óxido semiconductor que embasam a continuidade dos estudos envolvendo óxido de titânio dopado com os metais de transição. O SnO_2 foi escolhido pois, ao contrário do TiO_2 , este óxido possui sítios de inversão que tornam algumas bandas específicas do Eu^{3+} sensíveis ao monitoramento do ambiente químico.

A curva de ganho cumulativo de massa em função do número de CID apresentada na Figura 33 mostra que há um incremento na massa relacionado ao crescimento das nanopartículas de SnO_2 no interior dos mesoporos do PVG[®], de maneira semelhante ao que foi observado para os sistemas contendo nanopartículas de TiO_2 puro (Capítulo 4.2).

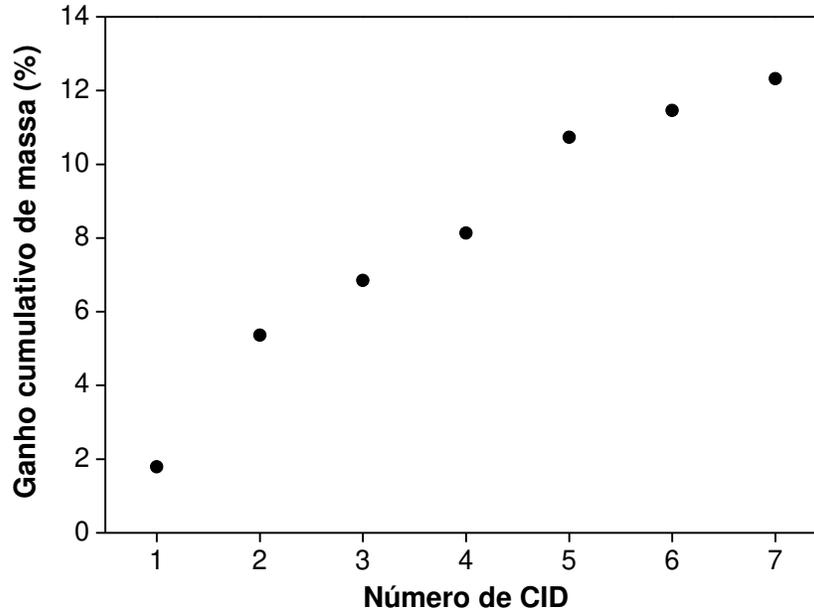


Figura 33. Curva de ganho cumulativo de massa para os sistemas $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1$ a 7).

A Figura 34a mostra os difratogramas de raios X da amostra de $7\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ e da amostra $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ (obtida pela decomposição dos precursores metalorgânicos livres) comparados aos difratogramas padrão de SnO_2 (JCPDF 41-1445) e de Eu_2O_3 (JCPDF 34-392). Verifica-se que o método de síntese empregado leva a formação da fase de óxido de estanho cassiterita de cela unitária tetragonal e grupo espacial $P42/mmm$. Observa-se também que não há outros picos de difração além daqueles esperados para a fase de SnO_2 indicando que possivelmente não há segregação de fase com formação de Eu_2O_3 .

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 34b referem-se às aquisições na região dos picos de difração dos planos 211 e 220 ($48-58^\circ$, 2θ) em modo passo (passos de $0,01^\circ$ com 5 s de tempo de acumulação) das amostras submetidas a diferentes números de CID ($x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$, $x = 1, 2, 3, 5$ ou 7 CID). Observa-se que os picos de difração aumentam de intensidade e ficam mais estreitos em função do número de CID, o que confirma as proposições acerca do crescimento nas nanopartículas realizado anteriormente pelos resultados obtidos de ganho cumulativo de massa para o sistema contendo TiO_2 . É importante

destacar que a largura a meia-altura dos picos de difração nestes sistemas sofre influência exclusivamente do tamanho das nanopartículas uma vez que a cristalinidade é considerada comparável nas amostras independentemente do número de CID já que todas as amostras foram submetidas aos mesmo histórico térmico durante os processos de decomposição do precursor metalorgânico (750 °C por um total de 56 h). Submeter os sistemas ao mesmo histórico térmico já se mostrou decisivo no estudo mostrado anteriormente onde as propriedades dos materiais SiTi5-X (Capítulo 4.1) foram modificadas pela alteração no grau de cristalinidade das nanopartículas de TiO₂, e por isto este cuidado foi tomado de forma recorrente quando se fez necessário nesta tese.

O tamanho das nanopartículas de SnO₂ dopadas com Eu³⁺ foi estimado a partir dos dados de difração de raios X aplicados a equação de Scherrer. O pico de difração escolhido para a determinação do tamanho das nanopartículas foi o referente ao plano 211 (51,8°, 2θ) uma vez que este é o pico mais intenso que não sofre influência do halo não-cristalino na matriz de sílica. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35. Nota-se que o tamanho das nanopartículas é dependente do número de CID a qual foi submetido o PVG[®]. Esta observação é importante uma vez que o mesmo é observado para os sistemas contendo nanopartículas de TiO₂ puro o que permite algumas relações entre os sistemas, e confirma a utilização do método de CID como protocolo de síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores de tamanho controlado. Por fim, as nanopartículas de SnO₂:Eu³⁺ devem estar confinadas no sistema de poros do PVG[®] uma vez que o tamanho máximo calculado das nanopartículas (13,6 nm) é menor do que o máximo permitido pelo diâmetro de poros da matriz de sílica (~20 nm). Para confirmar esta observação o tamanho das nanopartículas do SnO₂:Eu³⁺/*bulk* foi calculado como sendo aproximadamente de 30 nm, o que mostra o papel decisivo da matriz mesoporosa no controle do tamanho das nanopartículas pelo método de CID.

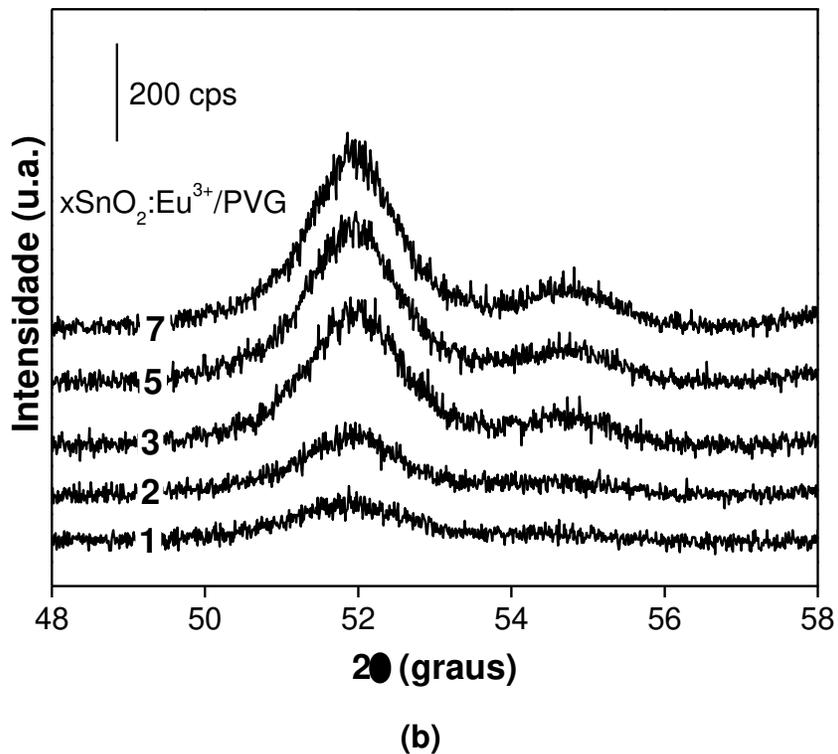
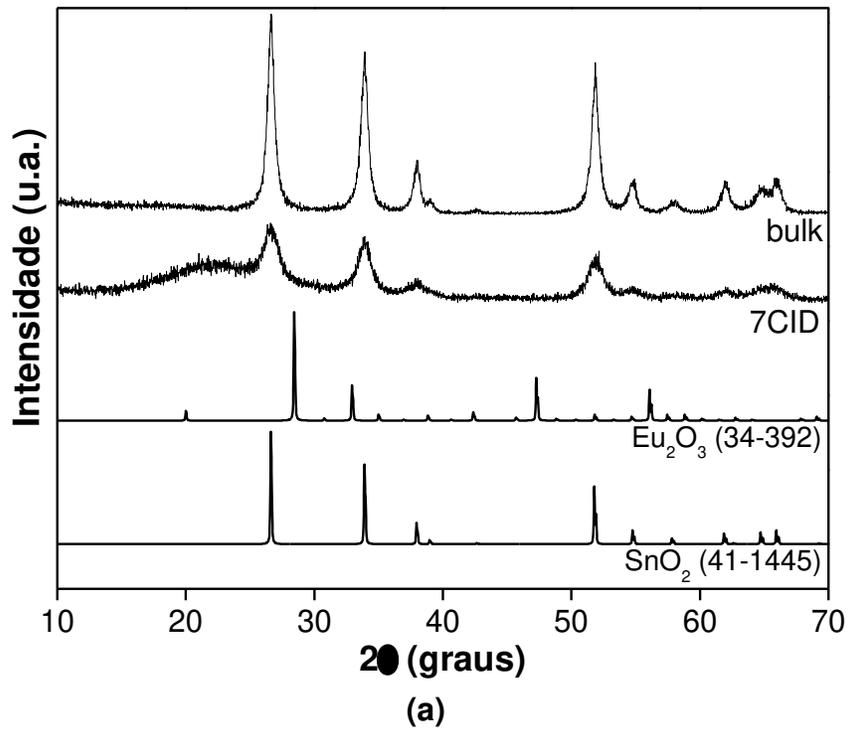


Figura 34. Difratomogramas de raios X dos a) materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ e $7\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ comparados aos padrões de SnO_2 e Eu_2O_3 , e b) dos sistemas $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7) adquiridos em modo passo.

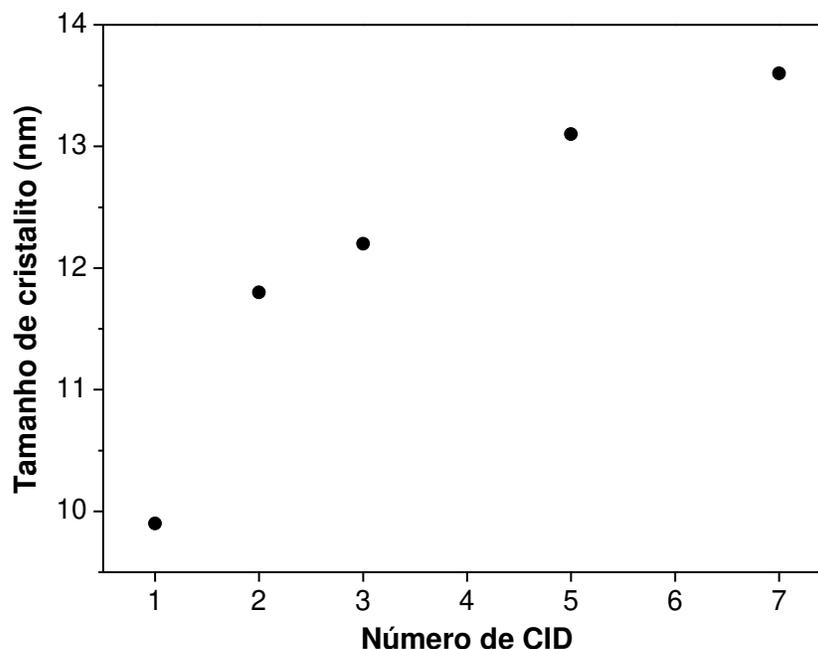


Figura 35. Relação entre o tamanho de cristalito calculado a partir da equação de Scherrer e o número de CID das amostras $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7).

Como visto anteriormente (Capítulo 1.6.3) as propriedades ópticas dos óxidos semicondutores são influenciadas por efeitos relacionados ao tamanho quando as partículas encontram-se sob regime nanométrico. A fim de confirmar as conclusões obtidas a partir dos difratogramas de raios X e cálculos de tamanho de partícula pela equação de Scherrer foram adquiridos espectros de refletância difusa na região do UV-vis dos materiais submetidos a diferentes CID ($x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$) e do material $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ (Figura 36). A função Kubelka-Munk foi aplicada a todos os espectros e destaca-se que o PVG[®] é transparente na região analisada (200-800 nm) e que, portanto, todas as variações observadas nos espectros devem-se exclusivamente às nanopartículas de SnO_2 dopadas com Eu^{3+} . Verifica-se que há um deslocamento da banda de absorção dos materiais para maiores comprimentos de onda (*red shift*) em função do aumento do número de CID, em direção a borda de absorção da amostra $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$. Este fenômeno já foi discutido anteriormente nesta tese e é extensivamente explorado na literatura onde o mesmo é atribuído a variações nos valores da banda proibida dos óxidos semicondutores em confinamento quântico de tamanho que afetam os

espectros de absorção como verificado na Figura 36. As variações observadas confirmam que o método de CID controla o tamanho das nanopartículas e que as mesmas crescem em função do aumento do número de CID.

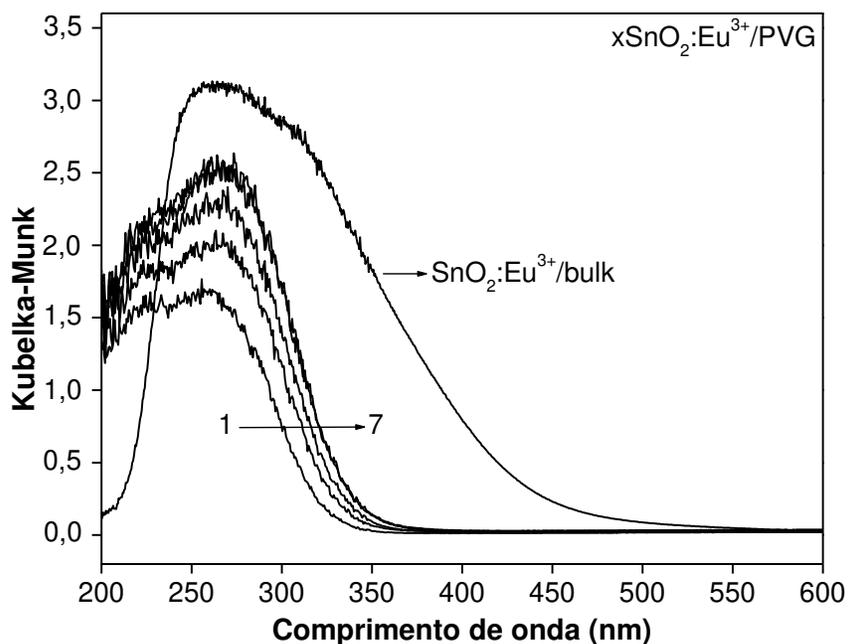
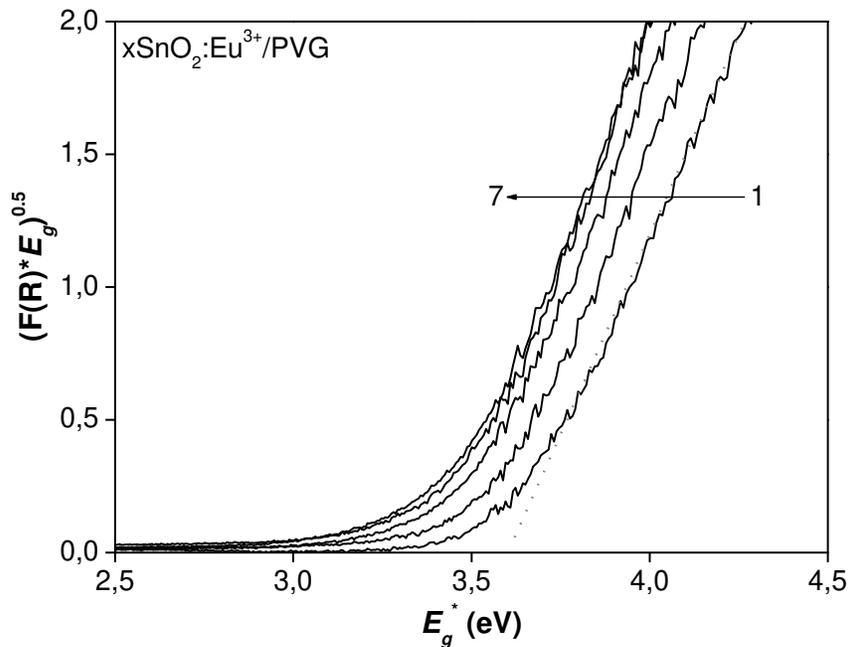


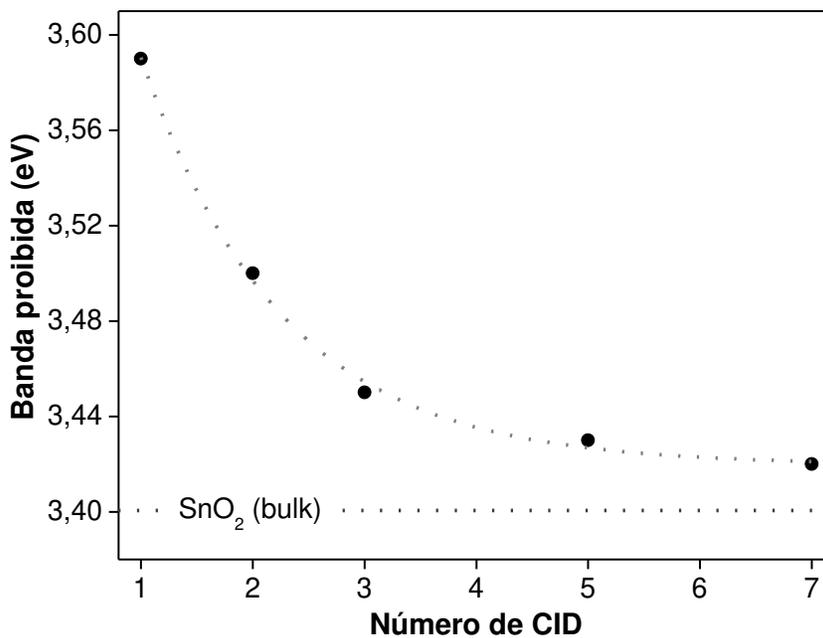
Figura 36. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis dos materiais submetidos a diferentes números de CID ($x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$, $x = 1, 2, 3, 5$ e 7) comparados ao espectro do material $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$.

No Capítulo 1.6.3 foi discutido que o valor da banda proibida pode ser calculada a partir da extrapolação da porção linear do gráfico de $(ahv)^x$ vs. energia do fóton (Figura 37a). Estes gráficos e os valores calculados por este método utilizando a banda proibida para os materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ estão apresentados na Figura 37b. Como esperado os valores da banda proibida são afetados pelo tamanho das partículas e quão maiores estas são tão próximo o valor da banda proibida estará ao valor esperado para o sólido estendido confirmando o caráter nanométrico das nanopartículas sintetizadas.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 38) das amostras permitiu a determinação da morfologia e do tamanho das nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ confinadas no PVG[®].

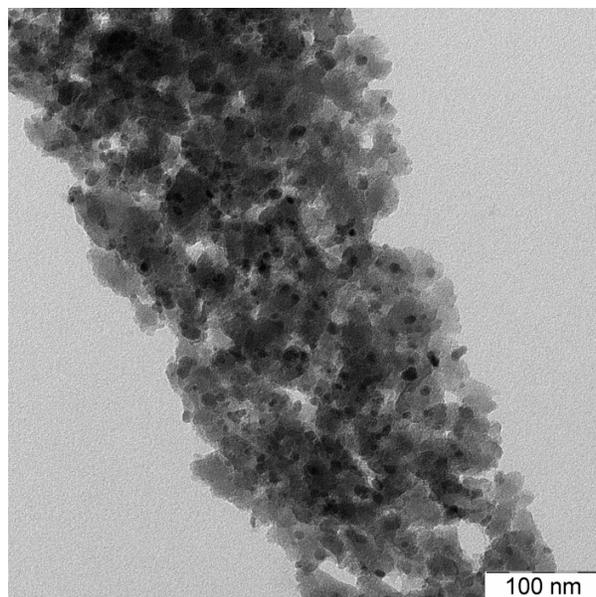


(a)

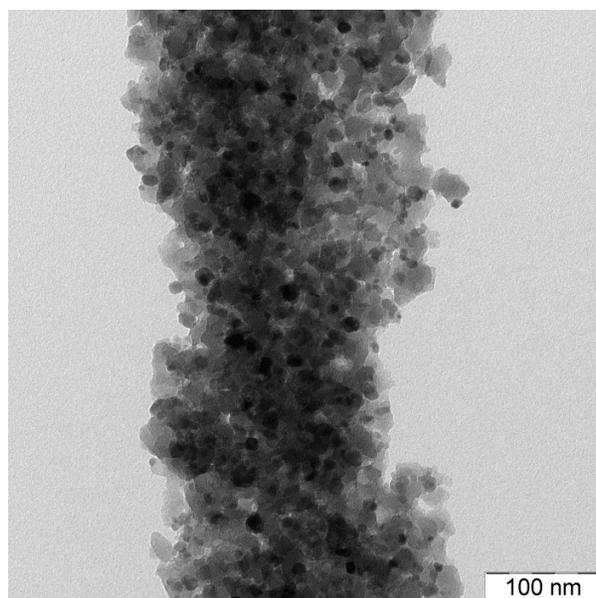


(b)

Figura 37. a) Gráficos $(\alpha h\nu)^x$ vs. energia do fóton e b) valores da banda proibida das amostras de $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7)



(a)



(b)

Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (campo claro) das amostras $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ submetidas a a) 3 CID e b) 7 CID.

Como pode ser observado as partículas encontram-se bem dispersas no interior da matriz bem como apresentam morfologia esferoidal, verifica-se também, como esperado, que as nanopartículas de maneira geral são maiores no sistema

com mais CID. Os gráficos de distribuição de tamanho das nanopartículas (Figura 39) foram obtidos a partir de várias imagens de campo claro.

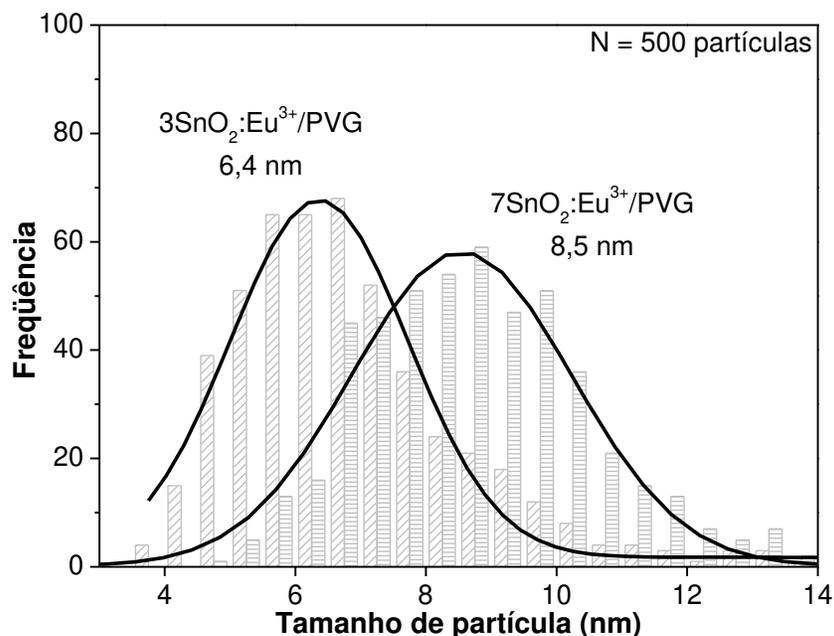


Figura 39. Distribuição de tamanho das nanopartículas dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 3$ e 7). Foram contadas 500 partículas em cada sistema.

Verifica-se que, como proposto pelos resultados de XRD e DRS, as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Eu^{3+} são maiores quando o PVG[®] é submetido a um maior número de CID. No entanto, verifica-se que os valores de tamanho obtidos a partir das imagens de TEM se comparados aos valores obtidos pela equação de Scherrer são diferentes entre si, o que é considerado aceitável frente às limitações da equação de Scherrer e pelos efeitos de amostragem das imagens de microscopia. Todos esses resultados não dão evidências acerca da segregação de fase, indicando que o Eu^{3+} está incorporado na rede. Antes de iniciar as discussões acerca dos resultados de luminescência do Eu^{3+} é importante destacar alguns pontos para o bom entendimento das correlações encontradas entre as propriedades estruturais e a dopagem com as variações observadas nos espectros de emissão do íon terra-rara.

Os espectros de luminescência de Eu^{3+} trazem informações importantes acerca da posição substitucional e sobre o campo cristalino da matriz que o cerca. Sabe-se que após a excitação do íon Eu^{3+} os elétrons no nível ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ decaem não-radiativamente ao nível ${}^5\text{D}_0$ e, então, fótons são emitidos devido às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (0-1) é uma transição permitida por dipolo magnético e não é afetada pelo ambiente química do íon, enquanto que, por outro lado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (0-2) é permitida por dipolo elétrico ($\Delta J \geq 2$) e, portanto, é considerada uma transição hipersensitiva ao campo cristalino local^[124,125]. A razão entre as intensidades destas duas transições (0-2/0-1) é chamada de razão assimétrica^[124] e pode ser utilizada na investigação acerca da distribuição local dos íons Eu^{3+} na matriz de SnO_2 . Quando esta razão tende a zero (baixas intensidades da transição 0-2) significa que os íons Eu^{3+} devem estar localizados em sítios substitucionais não distorcidos no lugar de íons Sn^{4+} com formação de uma vacância de oxigênio para que se mantenha a eletroneutralidade do sólido. Analogamente, espera-se que quando os íons de Eu^{3+} ocupam sítios cristalográficos distorcidos haja um aumento na razão assimétrica, como conseqüência observa-se o aumento de intensidade da transição 0-2. Desta forma, os espectros de emissão de Eu^{3+} foram utilizados neste trabalho na avaliação sobre a distribuição e localização do íon dopante terra-rara no óxido semiconductor em decorrência do método de CID.

A Figura 40 apresenta os espectros de emissão de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$) das amostras $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ ou 7) e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$ com intensidade normalizada em função a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ permitida por dipolo magnético. Espectros bem definidos são observados para todas as amostras, onde os picos centrados em 587, 593 e 599 nm são as três componentes da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e os sinais em 609 e 614 nm são atribuídos às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Verifica-se que a transição 0-2 é afetada pelo número de CID a qual foi submetido o $\text{PVG}^{\text{®}}$. Esta transição é sensível ao crescimento das nanopartículas de SnO_2 dopadas devido ao processo de crescimento associado ao método de CID.

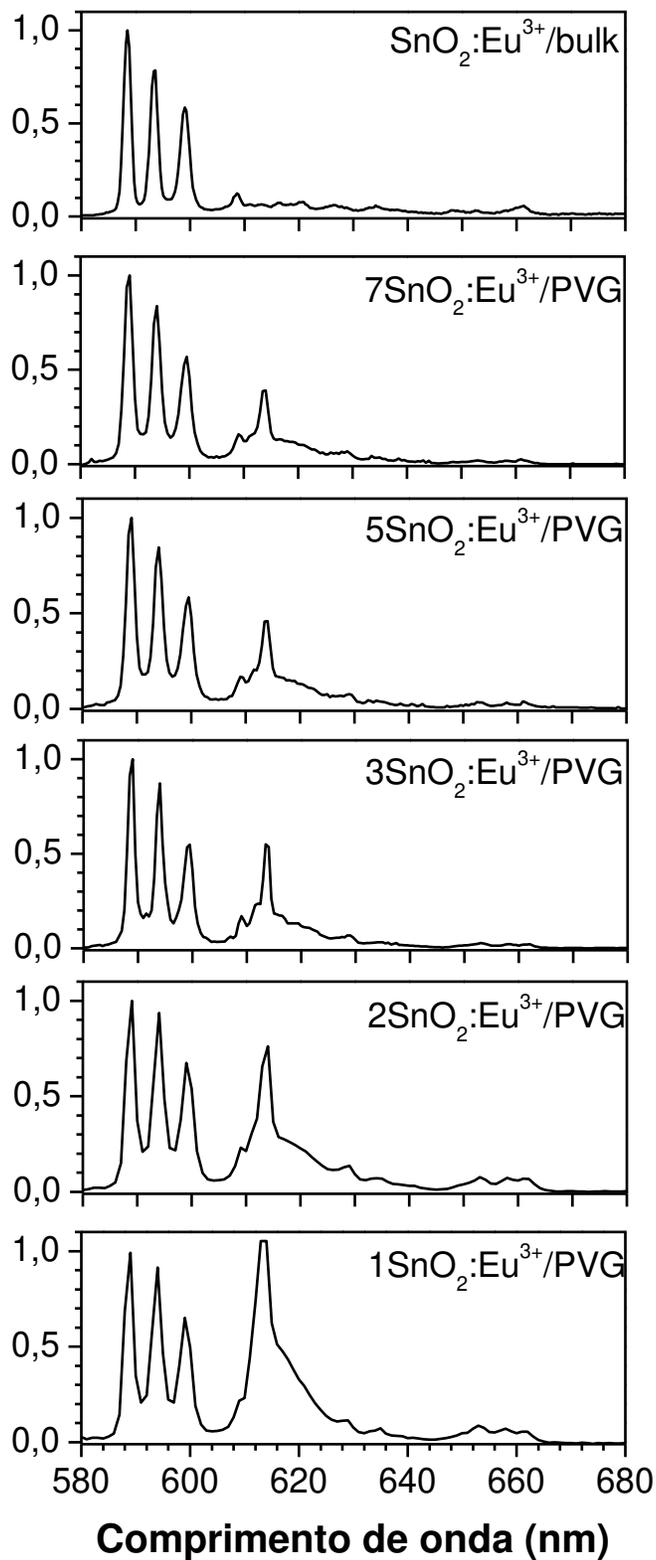


Figura 40. Espectros de emissão do Eu^{3+} sob excitação em 260 nm dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7) e do material $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{bulk}$.

A razão assimétrica (0-2/0-1) foi calculada para todos os materiais e foi traçado um gráfico destes valores em função do número de CID (Figura 41).

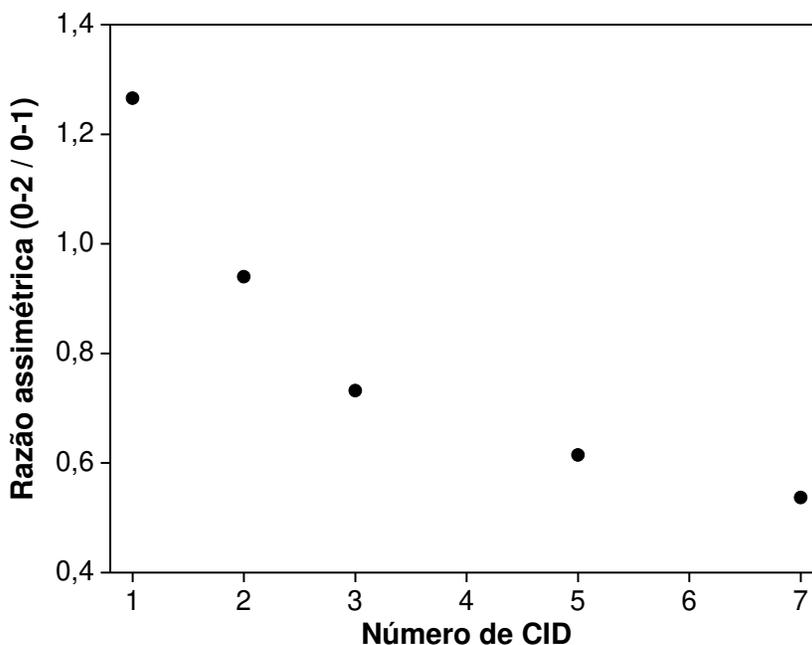


Figura 41. Gráfico de correlação entre os valores da razão assimétrica dos espectros de emissão de Eu^{3+} (0-2/0-1) pelo número de CID nos materiais $\text{xSnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 5$ e 7).

Lembrando que as análises de XRD e DRS bem como as distribuições de tamanho de partícula das imagens TEM mostraram o aumento do tamanho das nanopartículas em função do número de CID, a razão assimétrica é afetada pelo mesmo comportamento. Neste caso, sugere-se que a simetria ao redor dos íons Eu^{3+} localizados na superfície das nanopartículas deva ser distorcida em relação aos sítios localizados no interior da partícula, e portanto, com o aumento das nanopartículas e consequente diminuição da razão área superficial/volume ($A/V \sim 1/d$, $d =$ diâmetro da partícula) há uma redução nos valores da razão assimétrica. De fato, quando são correlacionados os valores da razão assimétrica e os valores da razão área superficial/volume (proporcional a $1/d$, $d =$ diâmetro da partícula) utilizando-se os valores de tamanho de partícula calculados por XRD e TEM,

como mostrado na Figura 42, é possível perceber que existe uma correlação linear entre ambos os valores de onde podemos tirar duas conclusões importantes:

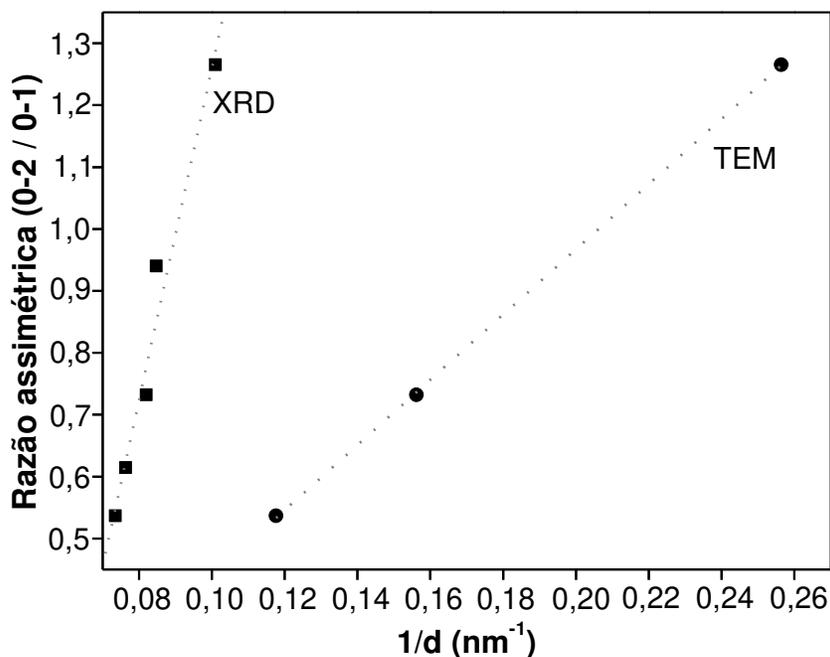


Figura 42. Razão assimétrica em função de $1/d$ ($\sim A/V$) utilizando-se os valores de tamanho de partícula calculados a partir dos dados de XRD e pelas imagens TEM dos materiais $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$. O tamanho das nanopartículas no sistema $1\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ foi considerado neste caso apesar da baixa contagem de partículas ($N = 100$).

i) É possível para o caso do SnO_2 relacionar o tamanho de partícula com os valores da razão assimétrica calculados a partir da razão de intensidades das emissões do íon Eu^{3+} relativas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

ii) A linearidade existente na relação entre a razão assimétrica e a razão A/V indica que os íons Eu^{3+} estão distribuídos uniformemente pela matriz, não existindo sítios de substituição preferencial entre o volume e a superfície da nanopartícula. Este comportamento fornece indicativos claros de que o método de ciclos de impregnação e decomposição pode ser utilizado com sucesso na dopagem de nanopartículas de óxidos semicondutores e que é possível uma distribuição homogênea dos átomos do dopante ao longo da estrutura das mesmas.

4.4. O papel da dopagem de nanopartículas de TiO₂ com metais de transição nas propriedades estruturais e ópticas que afetam a atividade fotocatalítica

Nos Capítulos 4.2 e 4.3 desta tese bem como em trabalhos anteriores do LMF^[29-34] foi comprovado que o ganho cumulativo de massa nos sistemas TiO₂/PVG pela realização de sucessivos ciclos de impregnação e decomposição (CID) relaciona-se diretamente com o crescimento das nanopartículas de óxido semiconductor confinadas no interior da estrutura mesoporosa do vidro poroso Vycor[®]. Coerentemente com o que foi observado anteriormente, o mesmo comportamento de ganho de massa cumulativo e linear foi observado para todos os materiais contendo nanopartículas de TiO₂ dopadas com metais de transição independentemente do tipo de dopante utilizado bem como a sua concentração. Esses ganhos de massa lineares das amostras preparadas em vidro poroso Vycor[®] indicam em um primeiro instante que é possível sintetizar nanopartículas dopadas de tamanho controlado no interior do sistema de mesoporos da matriz vítrea de sílica.

Para os estudos envolvendo a síntese de nanopartículas de TiO₂ dispersas em PVG dopadas com íons de metais de transição foram escolhidos 8 diferentes metais de transição (Mn, Co, Zn, Ce, Cu, Ni, Mo e Sn). A escolha destes metais de transição baseou-se em seus variáveis números de oxidação, raio atômico e absorvidades molares na região do UV-vis a fim de quem fosse possível estabelecer as correlações com a atividade fotocatalítica dos materiais finais. Foram escolhidas também 3 diferentes concentrações dos íons dopantes (0,1, 0,5 e 1,0%) para que além da influência do tipo de metal de transição fosse possível também avaliar aspectos relacionados a suas quantidade na rede cristalina do TiO₂.

A Figura 43 apresenta os valores do coeficiente angular (B) calculados a partir da linearização das curvas de ganho cumulativo de massa de cada uma das amostras com diferentes metais como dopantes e em diferentes concentrações. Verificou-se que os valores de R², em sua maioria, são > 0,99. Observou-se que os valores dos coeficientes angulares, que reflete a taxa de ganho de massa, dos

materiais dopados é comparável na maioria dos casos com o valor obtido para o estudo com o material livre de dopantes ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$). Isto indica que o mecanismo de crescimento das nanopartículas do TiO_2 dopado pode ser comparado ao das nanopartículas de TiO_2 puro de onde se espera que materiais submetidos ao mesmo número de CID contenham nanopartículas de tamanho comparável. Esta conclusão é bastante relevante no escopo do presente estudo uma vez que desejou-se avaliar os efeitos da inserção de metais de transição na rede de nanopartículas de TiO_2 nas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas e na eficiência como fotocatalisador sem que houvesse influência do tamanho das nanopartículas como estudado no Capítulo 4.2.

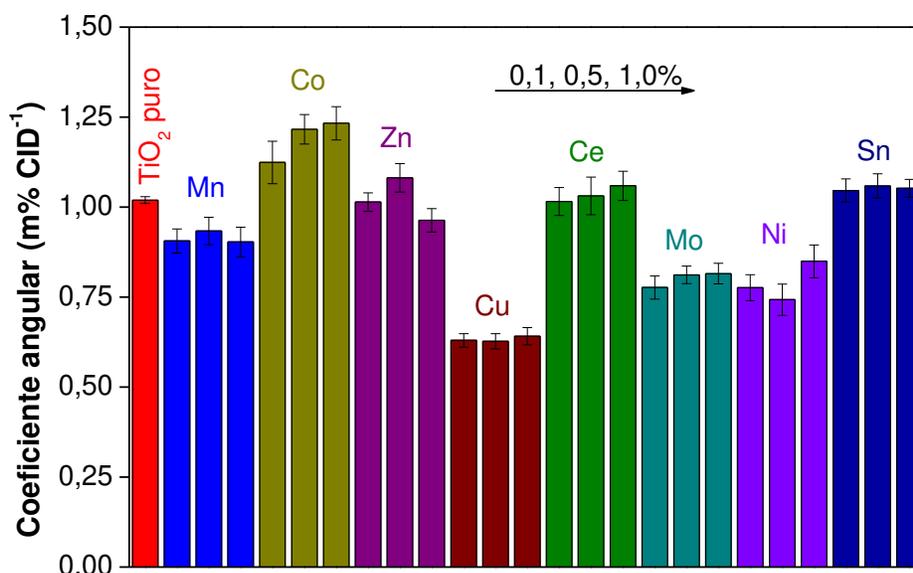


Figura 43. Valores dos coeficientes angulares das curvas de ganho de massa cumulativo para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 puro ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$) e para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes metais de transição em diferentes concentrações ($x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$).

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis para os materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ ou 10 CID e $y = 0,1, 0,5$ ou $1,0\%$) foram tratados conforme explicado no capítulo 1.6.3 para o cálculo dos valores da banda proibida e realizado anteriormente para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 puro

($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$). Todos os valores calculados da banda proibida dos diferentes materiais dopados estão apresentados na Figura 44 e Figura 45.

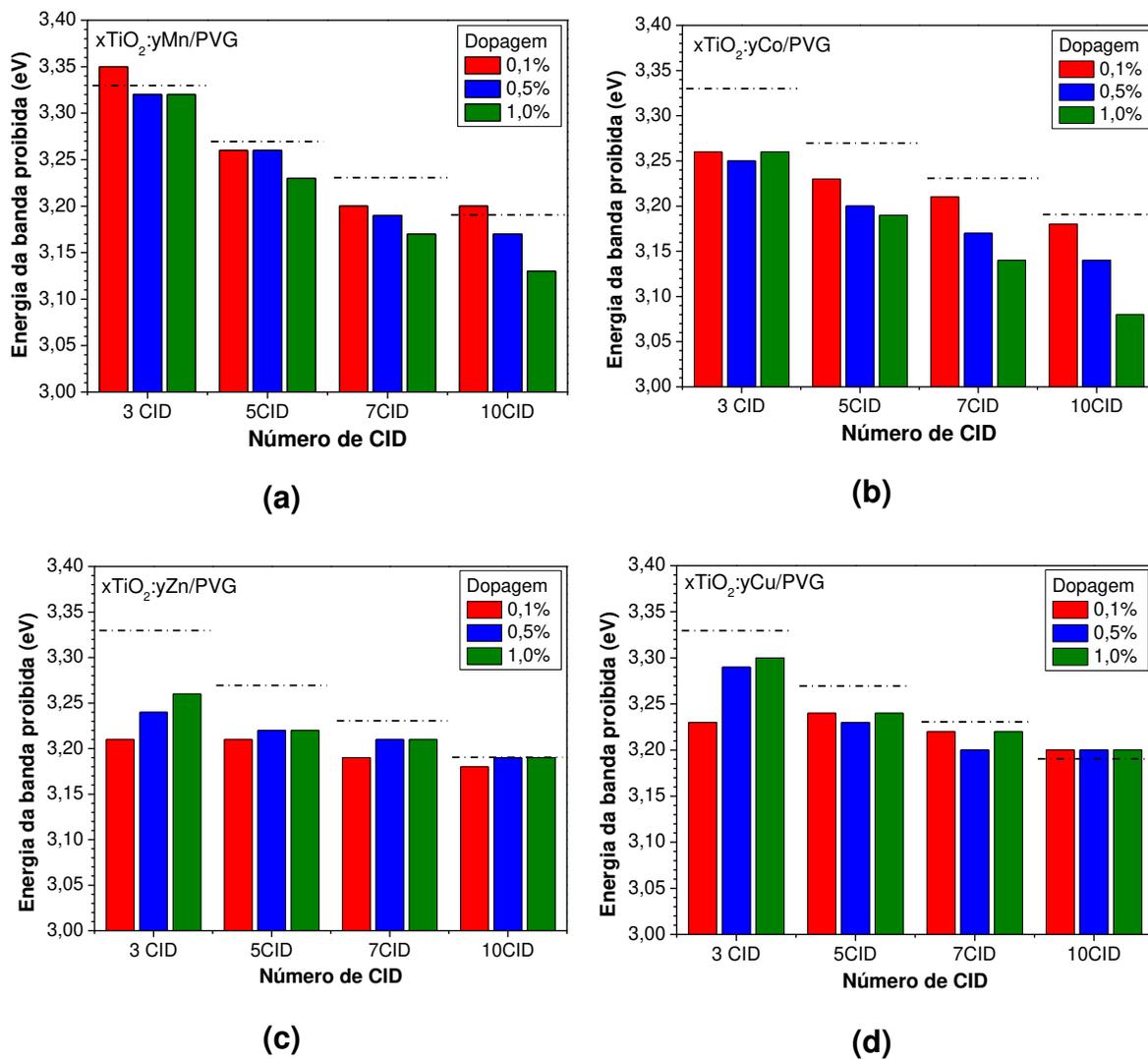


Figura 44. Valores da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2:\text{yM}/\text{PVG}$ contendo metais de transição como dopante em diversas concentrações. a) $x\text{TiO}_2:\text{yMn}/\text{PVG}$, b) $x\text{TiO}_2:\text{yCo}/\text{PVG}$, c) $x\text{TiO}_2:\text{yZn}/\text{PVG}$ e d) $x\text{TiO}_2:\text{yCu}/\text{PVG}$. As linhas tracejadas nos gráficos representam os valores para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$).

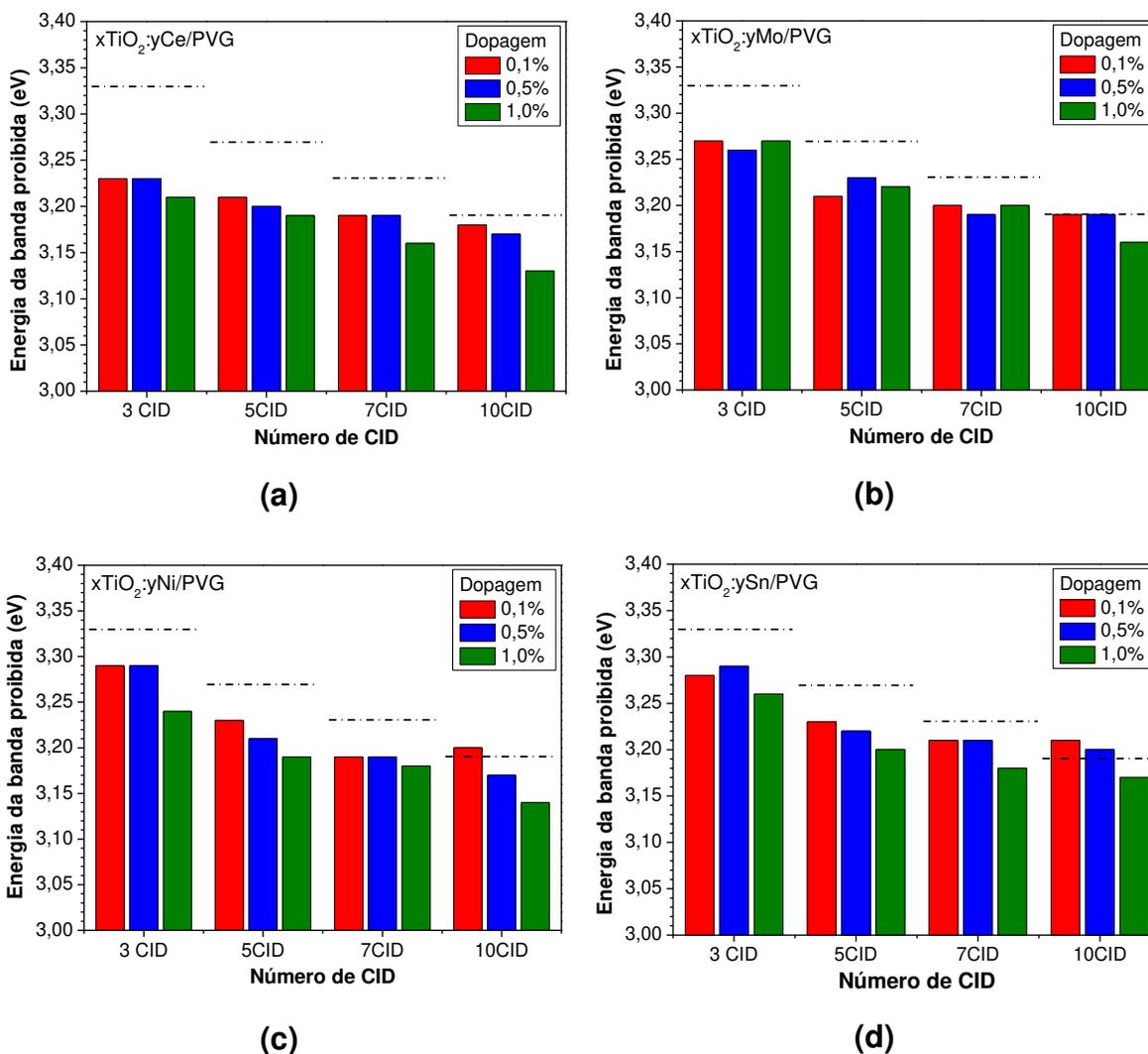


Figura 45. Valores da banda proibida dos materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ contendo metais de transição como dopante em diversas concentrações. a) $x\text{TiO}_2:y\text{Ce}/\text{PVG}$, b) $x\text{TiO}_2:y\text{Mo}/\text{PVG}$, c) $x\text{TiO}_2:y\text{Ni}/\text{PVG}$ e d) $x\text{TiO}_2:y\text{Sn}/\text{PVG}$. As linhas tracejadas nos gráficos representam os valores para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante ($x\text{TiO}_2/\text{PVG}$).

A análise dos resultados apresentados na Figura 44 e 45 permite algumas conclusões acerca das alterações nas propriedades eletrônicas dos materiais associadas ao tamanho de cristalito e a própria dopagem com os metais de transição:

i) Para todos os grupos de materiais contendo o mesmo metal de transição na mesma concentração observa-se que há um deslocamento para menores valores em energia com o aumento do número de ciclos de impregnação/decomposição, e por isto a banda proibida apresenta respectivamente menor energia. Este tipo de comportamento já foi discutido anteriormente no Capítulo 4.2 e é justificado pelas alterações na estrutura eletrônica do TiO_2 associado ao efeito de confinamento quântico de tamanho em escala nanométrica. Quanto menores são as partículas de TiO_2 (abaixo do limite de confinamento quântico) maiores são os valores de valores de energia da banda proibida em relação ao sólido estendido. Assim, com o aumento do número de CID a redução na energia da banda proibida é associado ao crescimento das nanopartículas de TiO_2 dopadas com metais de transição, confirmando mais uma vez que o método de CID é adequado para a obtenção de nanopartículas de óxido semicondutor de tamanho controlado.

ii) Comparando-se os valores da banda proibida de materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com o material contendo TiO_2 puro submetidos ao mesmo número de CID verifica-se um decréscimo no valor da energia da banda proibida. Este efeito relaciona-se com a inserção de níveis energéticos (dos metais de transição) na banda proibida de óxidos semicondutores^[10,58] levando a um deslocamento da sua borda de absorção em direção a região do visível como discutido no Capítulo 1.5. Adicionalmente, a dopagem leva a uma desordem a curta distância do sistema cristalino de TiO_2 nanométrico relacionado a inserção de um átomo de raio iônico, número de oxidação/eletronegatividade e organização cristalina preferencial diferente da matriz solvente de TiO_2 . Esta desordem pode alterar a posição das bandas de valência e condução do óxido semicondutor modificando os valores da banda proibida.

iii) Com algumas exceções, analisando se grupos de amostras contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com o mesmo metal de transição e mesmo número de CID mas valores de concentrações diferentes verifica-se que com o aumento na concentração do metal de transição utilizado como dopante leva a menores valores de energia da banda proibida. Quanto maior é a quantidade de átomos dopantes na rede cristalina do TiO_2 maior é a quantidade de distorções o que levaria a maiores

deslocamentos em direção ao espectro visível. Esta observação vem ao encontro da hipótese de que os metais de transição estão efetivamente dispersos na rede cristalina do óxido semicondutor na forma de uma solução sólida como verificado anteriormente para o sistema $x\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{PVG}$ (Capítulo 4.3)

A inserção dos metais de transição na rede cristalina das nanopartículas de TiO_2 levou a modificações claras na estrutura eletrônica de bandas do óxido semicondutor. No entanto, espera-se também que a inserção de níveis eletrônicos dos átomos de metais de transição leve a propriedades ópticas diferenciadas com relação ao material livre de dopantes, principalmente na absorção de radiação na região do espectro visível. A fim de que fosse possível estabelecer estas correlações, os espectros de reflectância difusa dos diferentes materiais dopados (com os diferentes metais de transição nas 3 diferentes concentrações) submetidos a 10 CID foram integrados na região do espectro visível (400-800 nm) de maneira a comparar a absorção de radiação nesta região das diferentes amostras (Figura 46). Neste estudo foram utilizados os materiais contendo as nanopartículas maiores a fim de diminuir ou eliminar os efeitos decorrentes do confinamento quântico de tamanho.

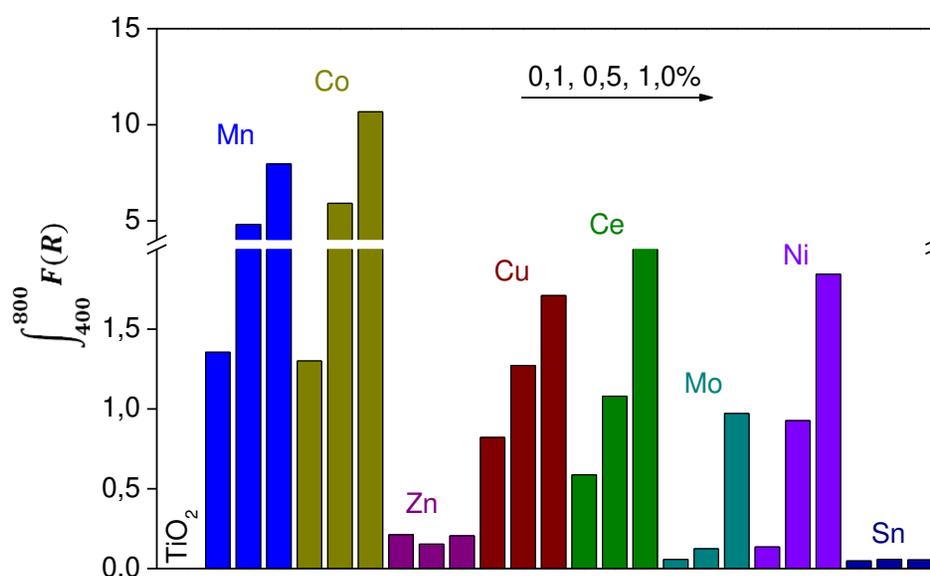


Figura 46. Valores da integração dos espectros de reflectância difusa das amostras $10\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($y = 0,1, 0,5$ ou $1,0\%$) que correlaciona-se com a quantidade de radiação absorvida nesta região por cada um dos materiais.

Verifica-se que, como esperado, com a inserção dos íons de metais de transição os materiais passam a apresentar absorção de radiação da região do espectro visível decorrente, como explicado anteriormente, da inserção de níveis eletrônicos na banda proibida das nanopartículas de TiO_2 . Podem ser verificadas alterações significativas na absorção de luz em relação ao tipo de metal de transição dopante bem como com relação a sua respectiva concentração:

i) *Inserção de íons de configuração d^{10} (Zn^{2+} ou Sn^{4+}):* Verifica-se que a inserção de íons de metal de transição de configuração d^{10} não melhora substancialmente as propriedades ópticas, com relação a absorção de radiação visível, das nanopartículas de TiO_2 . Neste caso, devido a sua configuração eletrônica, não existem transições nesta faixa de energia. Apesar de não apresentarem propriedades ópticas interessantes, a inserção destes íons na rede do TiO_2 é bastante interessante aos propósitos do trabalho, pois, permite o estudo da influência de defeitos e distorções da rede cristalina (sítios de aprisionamento) sem que estejam envolvidas variações na quantidade de radiação absorvida (excitação eletrônica). Isto é particularmente válido para o Zn^{2+} que não absorve radiação mas gera vacâncias de oxigênio. Os resultados serão comparados ao da dopagem com íons Sn^{4+} que não absorve radiação nem gera vacâncias de oxigênio.

ii) *Influência da concentração dos íons dopantes:* Observa-se que a absorção de radiação na região do espectro visível das nanopartículas de TiO_2 dopadas é diretamente proporcional a concentração do dopantes. Neste caso a inserção de um maior número de níveis eletrônicos na banda proibida bem como o aumento na quantidade de sítios absorvedores de radiação influenciam diretamente na quantidade de radiação visível absorvida pelos materiais de maneira que o processo de excitação eletrônica dos portadores de carga é privilegiado nestes materiais.

iii) *Papel do tipo de metal de transição utilizado como dopante:* É notável que existem diferenças na quantidade de radiação visível absorvida pelas nanopartículas de TiO_2 relacionadas ao tipo de metal de transição dopante. Os íons de Mn e de Co levaram a materiais com propriedades ópticas de absorção de

radiação visível muito melhores do que os demais materiais tornando-os bons candidatos a fotocatalisadores com eficiência melhor do que os outros. As nanopartículas de TiO_2 contendo íons de Cu, Ce, Mo e Ni também apresentaram absorção na região do visível, no entanto, apresentaram valores menores quando comparados ao materiais contendo Mn ou Co podem ser justificados pela menor absorvidade molar dos centros metálicos.

Nas reações fotocatalíticas estão envolvidos diversos processos eletrônicos. Por isto, materiais que absorvam maior quantidade de radiação e, portanto, são aqueles que geram maior quantidade de portadores de carga durante o processo de excitação eletrônica não são necessariamente aqueles que terão a melhor eficiência e atividade catalítica já que os fenômenos de aprisionamento e recombinação dos e^- e h^+ precisam ser levados em consideração. Estas correlações estão apresentadas mais adiante quando são discutidos os resultados das reações de fotooxidação de I^- pelos materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com metais de transição em diferentes concentrações.

O mesmo fenômeno de *red shift* e estreitamento da banda E_g ($\sim 144 \text{ cm}^{-1}$) é observado para os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com os diversos metais de transição (Tabela 11), independentemente do tipo ou concentração do dopante. Valores comparáveis de posição dos sinais quando comparados materiais submetidos ao mesmo número de CIDs permitem inferir que os valores de tamanho de cristalito nestes sistemas são bastante parecidos entre si. O que confirma a reprodutibilidade do método de síntese empregado, observada anteriormente nas curvas de ganho cumulativo de massa.

O fato de que os sistemas submetidos ao mesmo número de CIDs contém nanopartículas de tamanho comparável, como já destacado anteriormente, facilitará o entendimento dos estudos comparativos entre os sistemas com relação às suas propriedades associadas a atividade fotocatalítica. Além do mais as variações nos valores de banda proibida anteriormente observadas podem agora ser atribuídas exclusivamente a variação na concentração e tipo do dopante e não a variação no tamanho das nanopartículas quando comparamos materiais que foram submetidos ao mesmo número de CID.

Tabela 11. Valores de posição (ω_{Eg}) e largura a meia-altura (β_{Eg}) obtidos pelo ajuste Lorentziano das bandas Raman do modo E_g dos materiais $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$.

M	CID	0,1%		0,5%		1,0%	
		ω_{Eg} (cm ⁻¹)	β_{Eg} (cm ⁻¹)	ω_{Eg} (cm ⁻¹)	β_{Eg} (cm ⁻¹)	ω_{Eg} (cm ⁻¹)	β_{Eg} (cm ⁻¹)
Mn	3	152,1	23,2	152,3	22,7	152,6	27,2
	5	150,0	20,3	151,3	22,2	150,6	23,6
	7	149,7	22,7	149,1	19,6	149,3	21,9
	10	147,4	16,7	147,8	17,7	148,2	18,2
Co	3	150,3	20,4	150,5	21,8	151,7	24,8
	5	149,5	18,6	149,2	19,6	150,4	23,2
	7	148,0	16,5	148,7	18,2	149,3	20,5
	10	147,0	15,0	147,5	16,8	147,0	15,6
Zn	3	152,5	26,7	152,3	25,8	150,5	23,8
	5	149,5	21,0	149,3	21,2	149,8	24,0
	7	148,4	18,4	148,9	20,4	148,2	18,6
	10	147,7	18,0	147,1	16,9	146,7	15,9
Cu	3	151,4	24,8	151,1	24,5	150,9	23,4
	5	149,3	21,2	150,1	23,3	150,1	22,0
	7	148,1	17,8	148,3	18,8	148,9	21,0
	10	147,2	15,7	147,6	17,0	147,7	17,9
Ce	3	150,6	21,3	150,1	22,1	150,3	25,1
	5	148,4	17,7	149,3	20,9	147,9	18,5
	7	148,1	18,3	148,1	17,8	147,7	18,4
	10	146,2	14,5	146,4	14,7	147,7	17,4
Mo	3	151,0	26,3	151,7	25,5	152,7	26,3
	5	149,3	22,3	149,5	21,5	150,1	23,2
	7	148,5	18,9	148,5	18,7	148,7	19,5
	10	147,9	16,7	148,0	17,9	148,1	17,2
Ni	3	151,3	26,1	152,3	21,0	152,1	23,6
	5	149,5	21,3	150,2	20,0	150,0	22,7
	7	148,6	18,6	149,4	20,6	149,2	20,4
	10	148,1	16,4	147,9	16,9	148,3	17,7
Sn	3	150,3	26,8	151,0	26,8	152,0	26,1
	5	149,6	21,2	149,9	24,1	149,8	29,6
	7	148,3	18,1	148,2	18,3	148,1	18,4
	10	146,7	15,2	147,7	17,8	148,7	21,2

O MCF para o TiO_2 anatásio prevê um deslocamento de posição (ω) para menores números de onda e diminuição da largura a meia-altura (β) da banda E_g em função do aumento das nanopartículas. Desta forma espera-se que exista uma relação entre ω e β para nanopartículas de tamanhos diferentes. Na Figura 47 foi estabelecida graficamente esta relação para os sistemas contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante (- - -). Na mesma figura foram estabelecidas estas relações de posição e largura da banda E_g para os sistemas contendo nanopartículas de TiO_2 com 0,5% (- - -) e 1,0% (- - -) de dopante. Notoriamente há uma variação na tendência com a inserção dos dopantes.

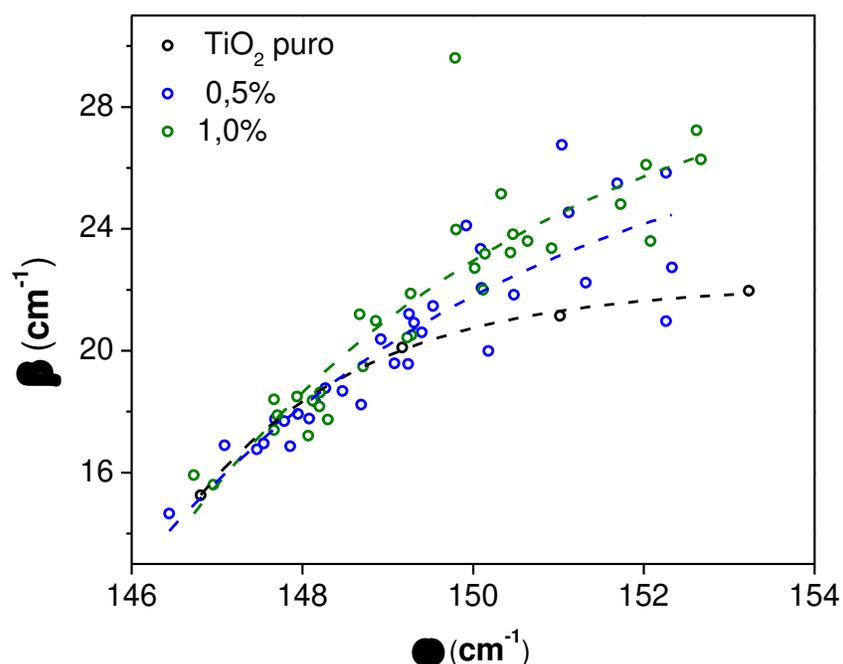


Figura 47. Relação entre a posição e largura a meia-altura da banda Raman E_g dos materiais e $x\text{TiO}_2/\text{PVG}$ ($x = 3, 5, 7$ e 10) e $x\text{TiO}_2:y\text{M}/\text{PVG}$ ($y = 0,5$ e $1,0\%$, $x = 3, 5, 7$ e 10).

Esse tipo de variação pode estar relacionado com a inserção de átomos de raio iônico (dopante) distinto ao raio iônico do Ti^{4+} na rede do TiO_2 anatásio, bem como pela formação de defeitos, como por exemplo vacâncias de oxigênio, oriundos do processo de dopagem. Em ambos os casos são criadas heterogeneidades locais na rede cristalina do semiconductor o que poderia alterar o

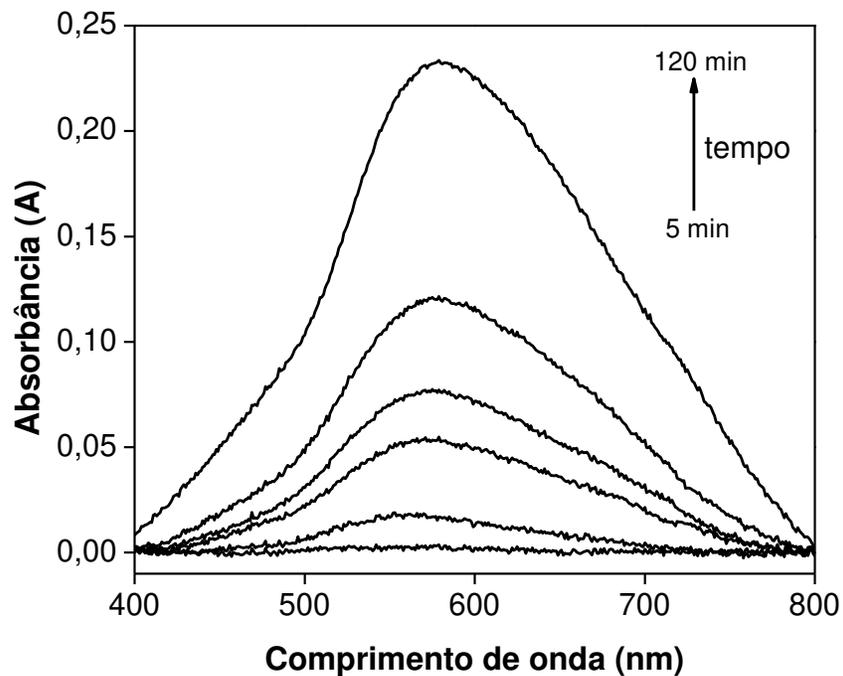
comportamento dos fônons de rede, de maneira que são observadas bandas Raman E_g mais largas para aqueles sistemas onde houve a dopagem com metal de transição, em concordância ao que foi discutido no capítulo 1.6.2 e mostrado em trabalhos na literatura^[82,83].

A fim de que fosse possível estabelecer de maneira segura o papel da dopagem da atividade fotocatalítica foi realizada a reação de fotooxidação de I^- ($2I^- \rightarrow I_2$) primeiramente utilizando um material contendo nanopartículas de TiO_2 sem dopante com partículas de tamanho comparável àquele dos materiais dopados com os metais de transição. Foram escolhidos para estes estudos os materiais submetidos a 10 CID.

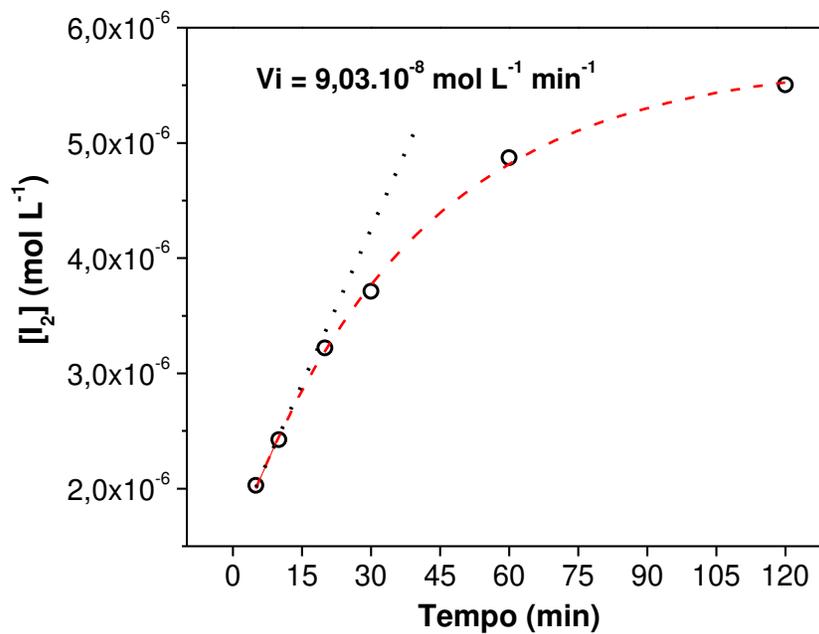
Os espectros de absorção na região do UV-vis das alíquotas após diferentes tempos para a reação usando o material contendo nanopartículas de TiO_2 puro estão apresentados na Figura 48a. Verifica-se que há um aumento na intensidade do sinal característico do complexo formado entre o I_2 e o amido em função do tempo; o mesmo comportamento foi observado para os materiais contendo nanopartículas dopadas.

A partir dos máximos de absorbância dos espectros apresentados na Figura 48a foram calculadas as quantidades de I_2 em $mol L^{-1}$ para cada tempo de reação apresentados na Figura 48b onde se verifica que há um aumento na quantidade de I_2 formada em função do tempo de reação. Esta curva foi utilizada para o cálculo de velocidade inicial da reação que é a inclinação da reta tangente no início da reação, que para os materiais testados foi da ordem de $10^{-8} mol L^{-1} min^{-1}$.

O curva apresentada na Figura 48b referente a fotooxidação de I^- usando como catalisador o TiO_2 puro (10 TiO_2 /PVG) foi utilizada como comparativo para as reações utilizando os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com os diversos metais de transição em diferentes concentrações apresentadas na Figura 49 e Figura 50. A primeira análise dos resultados das Figuras 49 e 50 permite concluir que existem diferenças substanciais na atividade fotocatalítica entre os mesmos e que, portanto, o metal de transição utilizado bem como a sua respectiva concentração possuem papel determinante nos processos eletrônicos envolvidos nesta reação fotocatalítica.



(a)



(b)

Figura 48. Resultados referentes ao teste fotocatalítico do material $10TiO_2/PVG$. a) Espectros de UV-vis das alíquotas após os diferentes tempos de reação ($t = 5, 10, 20, 30, 60$ e 120 min). b) Concentração do I_2 formado em função do tempo de reação.

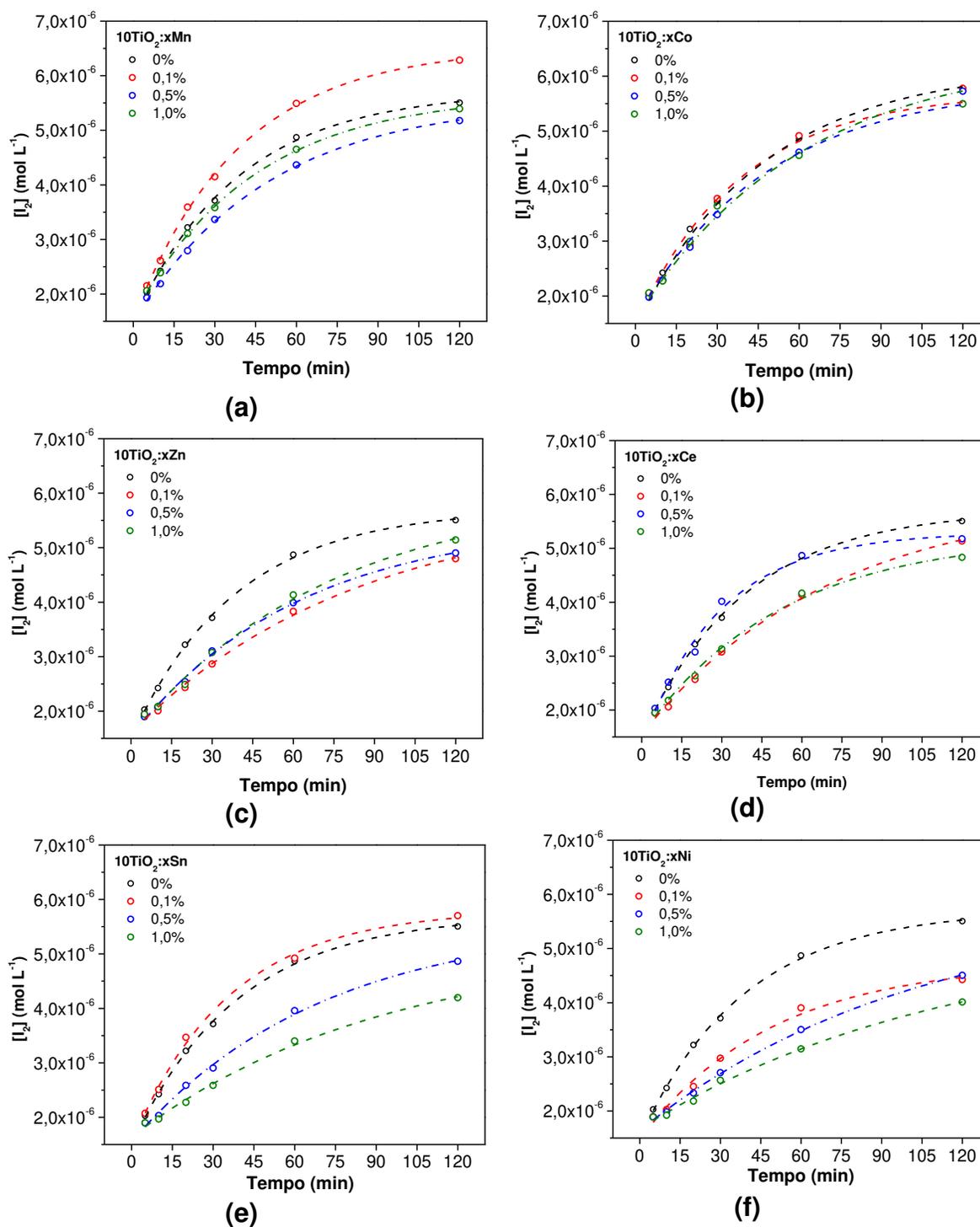


Figura 49. Resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos materiais $10\text{TiO}_2:\text{xM/PVG}$, onde a) Mn, b) Co, c) Zn, d) Ce, e) Sn e f) Ni, mostrando a concentração de I_2 formado em função do tempo de reação. A curva referente ao material sem dopante (0%, $10\text{TiO}_2/\text{PVG}$) é a mesma da apresentada na Figura 48b.

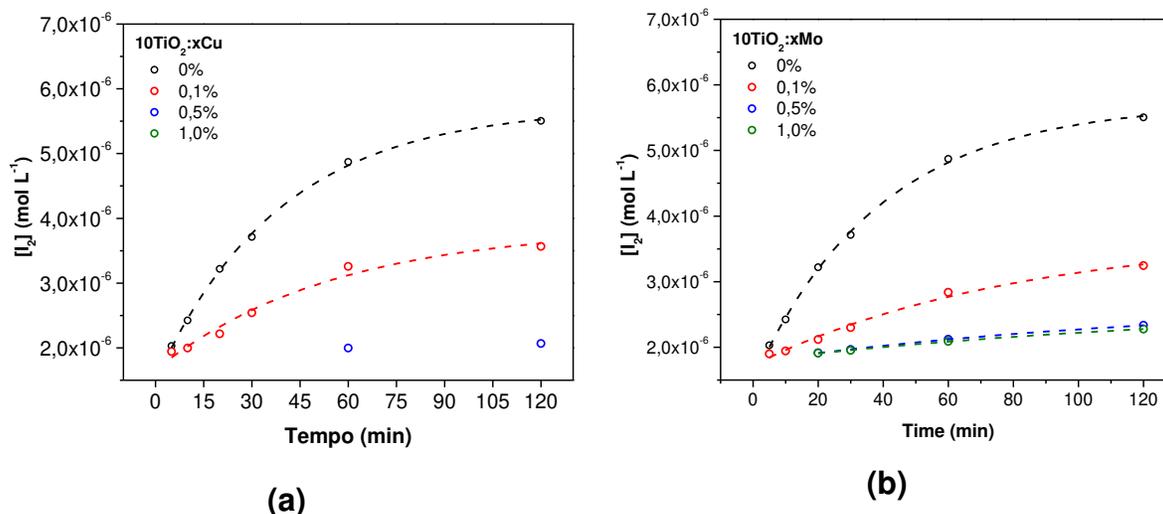


Figura 50. Resultados referentes aos testes fotocatalíticos dos materiais $10\text{TiO}_2:\text{xM}/\text{PVG}$, onde a) Cu e b) Mo, mostrando a concentração de I_2 formado em função do tempo de reação. A curva referente ao material sem dopante (0%, $10\text{TiO}_2/\text{PVG}$) é a mesma da apresentada na Figura 48b.

Para facilitar o estudo comparativo entre os diferentes materiais a velocidade inicial de cada uma das reações realizadas está apresentada na Figura 51.

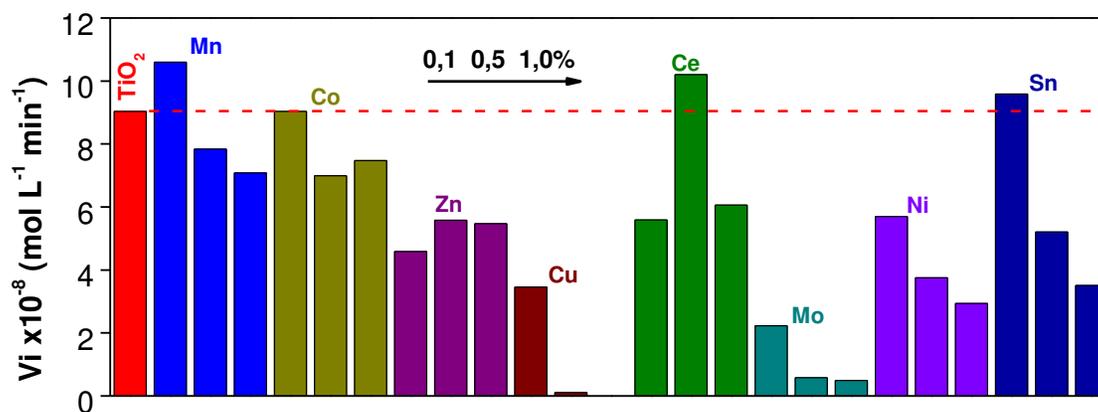


Figura 51. Velocidade inicial da fotooxidação de I^- para os diferentes materiais $10\text{TiO}_2:\text{yM}/\text{PVG}$ ($\text{y} = 0,1, 0,5$ e $1,0\%$).

Em primeiro lugar, verifica-se que com exceção das amostras contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com 0,1% de Mn, 0,5% de Ce e 0,1% de Sn a atividade fotocatalítica dos materiais dopados é inferior ao contendo nanopartículas de TiO_2 puro. Este efeito justifica-se principalmente pela inserção de distorções e

defeitos na rede cristalina oriundos da substituição de íons de Ti^{4+} da rede por íons dos metais de transição em questão. Isto se confirma quando são analisados os conjuntos de amostra contendo o mesmo dopante em concentrações diferentes (exceto para as amostras contendo Ce e para as contendo Zn) onde a atividade fotocatalítica diminui com o aumento da concentração de dopantes onde há maior quantidade de distorções e defeitos na rede cristalina do TiO_2 .

No entanto, um estudo mais detalhado procurando estabelecer as correlações existentes entre os tipos de dopante e efeitos observados na atividade fotocatalítica são necessários. Para tal, apresentamos na Tabela 12 algumas informações importantes dos metais de transição utilizados como os números de oxidação mais comuns e os respectivos raios iônicos, eletronegatividade, estrutura cristalina e potencial de oxirredução.

Daqui em diante os resultados serão analisados em grupos de amostras que possuam características estruturais, eletrônicas e/ou ópticas semelhantes entre si.

i) Efeito da distorção na rede cristalina pela substituição de íons de Ti^{4+} por íons de M^{4+} : Neste caso podem ser observados os resultados referentes as amostras contendo nanopartículas de TiO_2 contendo íons Sn^{4+} . Durante a substituição isomórfica de Ti^{4+} por íons de Sn^{4+} não há a formação de defeitos pontuais uma vez que o número de oxidação de ambos os íons é o mesmo. No entanto a diferença entre os raios iônicos dos íons leva a distorções na rede cristalina do TiO_2 . Na Figura 51 podemos verificar que com o aumento da concentração de íons de Sn há uma redução significativa na atividade fotocatalítica destes materiais que pode ser associada ao aumento nas distorções no óxido semicondutor que são relacionadas ao aumento no número sítios de aprisionamento dos portadores de carga que justificam a perda de eficiência observada. Esta correlação é especialmente verdadeira para o conjunto de amostras contendo Sn^{4+} pois, como discutido anteriormente, as mesmas não tem as suas propriedades ópticas alteradas de maneira significativa devido a dopagem como ocorre, por exemplo, para as amostras contendo Ce^{4+} em que idealmente não há formação de defeitos pontuais devido ao seu número de oxidação 4+ mas que absorvem mais luz do que os materiais contendo nanopartículas de TiO_2 puro.

Tabela 12. Parâmetros a serem considerados na substituição isomórfica de Ti^{4+} pelos possíveis M^{n+} utilizados no presente trabalho^[124,125] e potenciais de óxido-redução^[125].

Metal	Nox	Raio iônico (pm)	Estrutura cristalina
Ti	+4	75	Tetragonal (TiO ₂ anatásio)
Mn	+2	81/97	Ortorrômico (MnO)
	+3	72/79	Cúbico (Mn ₂ O ₃)
Co	+2	79/89	Cúbico (CoO)
	+3	69/75	Hexagonal (Co ₂ O ₃)
$CoO_2 \xrightarrow{+1,44} Co^{3+} \xrightarrow{+1,92} Co^{2+} \xrightarrow{-0,28} Co$			
Zn	+2	88	Cúbico (ZnO)
$Zn^{2+} \xrightarrow{-0,76} Zn$			
Ce	+3	115	
	+4	87	Cúbico (CeO ₂)
Cu	+1	91	Cúbico (Cu ₂ O)
	+2	87	Monoclínico (CuO)
	+3	68	
Mo	+5	75	
	+6	73	
Ni	+2	83	
$NiO_2 \xrightarrow{+1,30} Ni^{3+} \xrightarrow{+2,30} Ni^{2+} \xrightarrow{-0,24} Ni$			
Sn	+4	83	
$Sn^{4+} \xrightarrow{+0,15} Sn^{2+} \xrightarrow{-0,14} Sn$			

*A coordenação dos íons de Ti^{4+} no TiO₂ anatásio é octaédrica (O_h) e, por isto, o mesmo tipo de coordenação foi considerado para os íons dopantes.

ii) Efeito dos defeitos na rede cristalina pela substituição de íons de Ti^{4+} por íons de M^{n+} ($n < 4+$): A substituição isomórfica de íons de Ti^{4+} por íons de metal de transição com número de oxidação menor do que 4+ leva a formação de vacâncias de oxigênio para que seja mantida a eletroneutralidade do composto. Neste caso podem ser observados os resultados referentes aos materiais dopados com Zn (d^{10}). Verifica-se uma redução significativa na atividade fotocatalítica destes materiais se comparada ao do material sem dopante o que se justifica pelo fato de que defeitos pontuais, assim como as distorções do retículo discutidas anteriormente, atuam como centros de aprisionamento e recombinação dos portadores de carga. Mas para o caso do conjunto de amostras selecionado não observa-se relações com a concentração como no caso de outros metais com número de oxidação menor do que 4+ (Mn, Co e Ni por exemplo) que terão os seus resultados discutidos no próximo item devido às suas propriedades ópticas diferenciadas.

iii) Competição entre os efeitos dos defeitos na rede cristalina pela substituição de íons de Ti^{4+} por íons de M^{n+} ($n < 4+$) e a melhoria nas propriedades ópticas (absorção de luz): Para a substituição de íons de Ti^{4+} por íons de Mn, Co ou Ni espera-se também a formação de vacâncias de oxigênio uma vez que o número de oxidação do dopante é menor do que o do Ti. E, por isto, a redução na atividade fotocatalítica era esperada pelos mesmos motivos apresentados para as amostras contendo Zn. No entanto, para estes 3 conjuntos de amostras um outro fator deve ser levado em consideração nestes sistemas a absorção de radiação é maior e proporcional a concentração de dopante do que nos materiais contendo nanopartículas de TiO_2 puro. Materiais que absorvem mais radiação são aqueles em que o processo de excitação eletrônica é privilegiado e conseqüentemente mais portadores de carga (e^-/h^+) são fotogerados. O que justifica o fato de que as amostras contendo Mn e Co possuem melhor atividade fotocatalítica do que o material contendo Ni uma vez as mesmas absorvem mais radiação. No entanto nestes sistemas a presença de defeitos parece se sobrepor as propriedades ópticas uma vez que com o aumento da concentração de íons

dopantes e conseqüente aumento na quantidade de defeitos observa-se uma redução na atividade fotocatalítica dos mesmos.

iv) Efeitos da oxirredução dos dopantes na atividade fotocatalítica: Uma proposta diferenciada pode ser apresentada para os resultados dos materiais contendo nanopartículas de TiO_2 dopadas com Cu ou com Mo que justifique a menor eficiência fotocatalítica apresentada por estes materiais. Além da formação de defeitos pontuais relacionados ao número de oxidação destes dopantes em relação ao Ti^{4+} é conhecido que estes metais de transição formam pares redox ($\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$) com bastante facilidade. Neste caso, os e^- e h^+ fotogerados podem estar envolvidos em mecanismos de oxirredução reversível dos íons dopantes e não na fotooxidação do iodeto. Esta proposta se confirma pois em ambos os casos o aumento na concentração do dopante leva a uma redução drástica na atividade fotocatalítica uma vez que mais sítios de metais de transição estão disponíveis para os processos de oxirredução pelos portadores de carga.

Os resultados fotocatalíticos da reação de oxidação de I^- evidenciam a proposta de que o processo como um todo está interligado por suas diferentes etapas e que a inserção de um metal de transição pode atuar modificando uma ou mais de uma destas etapas de maneira positiva ou negativa. A análise destes resultados permite, no entanto, afirmar que as propriedades ópticas dos materiais influenciam diretamente os processos de excitação eletrônica dos portadores de carga enquanto que as propriedades estruturais influenciam fortemente os processos de aprisionamento e recombinação destes portadores de carga e que estes parecem ser definitivos na eficiência fotocatalítica dos materiais a base de TiO_2 dopado com metais de transição.

5. CONCLUSÕES

Foram aplicados com sucesso diferentes protocolos de síntese para a obtenção de nanopartículas de TiO_2 dispersas em matrizes de SiO_2 mesoporosa de maneira que cada um dos métodos utilizados favoreceu o estudo de diferentes questões relacionadas à nanoestruturação deste material. Estabeleceu-se as conexões existentes entre as suas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas, e os processos eletrônicos relacionados diretamente à atividade fotocatalítica dos mesmos. Foram selecionados para os estudos deste trabalho as variações relacionadas a cristalinidade, tamanho de partícula e dopagem com metais de transição das nanopartículas de TiO_2 . Em todas as etapas do projeto foi favorecido o uso de técnicas de caracterização simples como a espectroscopia UV-vis e a espectroscopia Raman na determinação dos parâmetros estruturais, ópticos e eletrônicos de maneira que os mesmos pudessem auxiliar no entendimento acerca das mudanças observadas na atividade fotocatalítica de grupos de amostras distintas.

O método de síntese sol-gel foi utilizado para a obtenção de nanopartículas de TiO_2 com baixa cristalinidade dispersas em uma matriz mesoporosa de SiO_2 amorfa. Tratamentos térmicos em temperaturas que variaram de 200 a 1000 °C sob atmosfera contendo O_2 induziram o aumento na cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 sem que houvesse variação no tamanho das mesmas. As caracterizações realizadas mostraram que as nanopartículas de TiO_2 estão dispersas e estabilizadas pela matriz de sílica o que evitou o fenômeno de coalescência e crescimento devido ao tratamento térmico. Entretanto, o mesmo foi responsável pelo progressivo ordenamento a longa distância dos domínios de anatásio. A espectroscopia Raman foi decisiva no estudo desta evolução da cristalinidade uma vez que ela mostrou a presença de nanodomínios formadores das nanopartículas de TiO_2 e o crescimento dos mesmos em função da temperatura. Este resultado foi corroborado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A presença destas nanodomínios foi associada a existência de defeitos e distorções pontuais na rede do óxido semiconductor que

diminuem em função do tratamento térmico sob atmosfera de O_2 . A cristalinidade mostrou-se um parâmetro decisivo na fotodescoloração de azul de metileno. Materiais com baixa cristalinidade devido a grande quantidade de defeitos pontuais foram aqueles que apresentaram menor atividade fotocatalítica, enquanto que com o aumento da cristalinidade em função da diminuição do número de defeitos pontuais pelo tratamento térmico levaram a uma melhora progressiva na atividade fotocatalítica dos materiais. Entendeu-se que estes defeitos atuam efetivamente como sítios de aprisionamento e recombinação dos portadores de carga o que diminui significativamente a quantidade de e^- e h^+ disponíveis para as reações de oxiredução fotoinduzidas.

Nanopartículas de TiO_2 com diferentes tamanhos de cristalito e mesmo grau de cristalinidade foram sintetizadas no interior do vidro poroso Vycor[®] a partir do método de ciclos de impregnação e decomposição (CID) de um composto metalorgânico de Ti. Verificou-se que com o aumento no número de CID a qual a matriz porosa foi submetida há um aumento de tamanho gradual das nanopartículas de TiO_2 . As variações no tamanho das nanopartículas levou a alterações nos valores da banda proibida bem como na faixa de radiação UV-vis absorvida pelos materiais que pode estar associado diretamente a excitação eletrônica dos portadores de carga. Isto foi confirmado a partir do teste de geração fotocatalítica de radicais OH onde verificou-se que materiais contendo nanopartículas maiores, que possuem menor banda proibida e maior faixa de absorção de radiação foram aqueles que apresentaram melhor atividade fotocatalítica, uma vez que, geram maior quantidade de e^- e h^+ . No entanto, um fenômeno antagônico a este foi observado para as reações de fotodegradação de azul de metileno e de ácido salicílico, em que os material que contém nanopartículas maiores de TiO_2 foram aqueles que apresentaram pior atividade fotocatalítica. Neste caso os fatores decisivos parecem ser os mecanismos de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos na superfície dos fotocatalisadores que são desfavorecidos em nanopartículas maiores, em detrimento as menores, por sua baixa razão área superficial/volume.

O método de CID foi empregado na síntese de SnO₂ dopado com Eu³⁺ para o entendimento, a partir de resultados de luminescência do terra rara, dos aspectos relacionados a distribuição dos íons dopantes na rede cristalina de um óxido semicondutor modelo. Verificou-se que este protocolo de síntese levou a nanopartículas de SnO₂:Eu³⁺ em que o íon dopante encontra-se homoganeamente distribuído na rede cristalina do óxido. Esta conclusão foi possível a partir dos resultados de emissão do íon Eu³⁺ que possui uma banda sensível ao ambiente químico que teve sua intensidade relativa associada a razão área/volume das nanopartículas indicando que os íons de Eu³⁺ superficiais encontram-se em sítios de simetria distorcidos em relação aos do volume.

A influência da dopagem das nanopartículas de TiO₂ com metais de transição de diferentes naturezas nas suas propriedades eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas foi estudada em materiais sintetizados a partir do método de CID. Neste caso, além das variações anteriormente relacionadas ao crescimento das nanopartículas, relações importantes com o tipo e concentração do dopante foram estabelecidas. Verificou-se que, de maneira geral, independentemente do metal de transição dopante o aumento da concentração leva a uma redução da banda proibida associada a variações na estrutura eletrônica de bandas do material. Adicionalmente, nanopartículas com maior teor de dopantes apresentaram na maioria dos casos maior faixa de absorção do espectro UV-vis, aspectos estes que favorecem o processo de excitação eletrônica. Íons de metais de transição com configuração eletrônica d^{10} (Zn²⁺ ou Sn⁴⁺) não melhoraram a absorção de radiação das nanopartículas enquanto que a dopagem com íons de Mn ou Co levaram a uma melhora substancial nesta propriedade. No entanto a substituição isomórfica de íons de Ti⁴⁺ por íons de metal de transição com número de oxidação diferente de 4 leva à formação de defeitos pontuais na rede cristalina do TiO₂ a que se mostraram limitantes na atividade fotocatalítica destes materiais.

A fotooxidação de I⁻ foi utilizada neste contexto e verificou-se que distorções e defeitos pontuais na rede cristalina do TiO₂ são decisivos em sua atividade fotocatalítica. Eles atuam como centros de aprisionamento e recombinação dos portadores de carga o que diminui a atividade fotocatalítica

mesmo naqueles materiais dopados com íons de metais de transição com boas propriedades ópticas de absorção de radiação. Em alguns casos redução drástica na atividade fotocatalítica foi observada devido a processos de oxiredução dos próprios metais de transição pelos e^- e h^+ fotogerados. Em ambos os casos materiais contendo mais íons dopantes foram aqueles que apresentaram pior desempenho fotocatalítico uma vez que é formada maior quantidade de defeitos e distorções ou estão presentes mais sítios oxidáveis ou redutíveis.

6. REFERÊNCIAS

- ¹ Grimm, N. B., Faeth, S. H., Golubiewski, N. E., Redman, C. L., Wu, J. , Bai, X., Briggs, J. M. *Science* **(2008)**, 319, 756.
- ² Zhang, M., Wang, J., Fu, H.; *J. Mater. Proces. Tech.* **(2008)**, 119, 274.
- ³ Nowotny, J., Sorrell, C.C., Sheppard, L.R., Bak, T.; *Int. J. Hydrogen Energy* **(2005)**, 30, 521.
- ⁴ Kofstad, P., Nonstoichiometry, electrical conductivity and diffusion in binary metal oxides. New York: Wiley; **1972**.
- ⁵ Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C., *J. Phys. Chem. Solids* **(2003)**, 64, 1043.
- ⁶ Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C., *J. Phys. Chem. Solids* **(2003)**, 64, 1057.
- ⁷ Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C., *J. Phys. Chem. Solids* **(2003)**, 64, 1069.
- ⁸ Nowotny, J., Sorrell, C.C., Sheppard, L.R., *Materials for energy conversion devices*. Cambridge: Woodhead, **2005**.
- ⁹ Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC, **1999**.
- ¹⁰ Nalwa, H. S., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, 669, 2004.
- ¹¹ Smart, L.E., Moore, E.A. *Solid State Chemistry – An Introduction*, 3rd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- ¹² Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. *Chem. Rev.* **(1995)**, 95, 69.
- ¹³ Ziolli, R. L., Jardim, W. F., *Química Nova* **(1998)**, 21, 319.
- ¹⁴ Day P. *Chemistry in Britain* **(1996)**, 7, 29.
- ¹⁵ Narayanan, R., El-Sayed M. *J. Phys. Chem. B* **(2005)**, 109, 12663.
- ¹⁶ Murray, C.B., Kagan, C.R. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **(2000)**, 30, 545.
- ¹⁷ Varma, R.S. *Green Chem.* (1999), 1, 143.

- ¹⁸ Mazali, I.O., Souza Filho, A.G., Viana, B.C., Mendes Filho, J., Alves, O.L. *J. Nanopart. Res.* (2006), 8, 141.
- ¹⁹ Marccone G.P.S., Oliveira Á.C., Almeida G., Umbuzeiro G.A., Jardim W.F. *J. Hazard. Mater.* (2012), 211-212, 436.
- ²⁰ Kahru A., Dubourguier H.-C. *Toxicology* (2010), 269, 105.
- ²¹ Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J.L. *J. Hazard. Mater.* (2011), 186, 1.
- ²² Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. *Science* (1998), 279, 548.
- ²³ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 10834.
- ²⁴ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* (1992), 359, 710.
- ²⁵ Laugel G., Arich J., Bernhardt P., Molière M., Kiennemann A., Garin F., Louis B.C. R. *Chimie* (2009), 12, 731.
- ²⁶ Venezia A.M., Liotta F.L., Pantaleo G., Beck A., Horvath A., Geszti O., Kocsonya A., *Appl. Catal. A-Gen* (2006), 310, 114.
- ²⁷ Zhou Z.H., Wang J., Xue J.M, Chan H.S.O. *Appl. Phys. Lett.* (2001), 79, 3167.
- ²⁸ Bard A.J. *Integrated chemical systems – A chemical approach to nanotechnology.* New York, John Wiley & Sons, 1994.
- ²⁹ Carneiro, N.M., Nunes, W.C., Borges, R.P., Godinho, M., Fernandez-Outon, L.E., Macedo, W.A.A., Mazali, I.O. *J. Phys. Chem. C* (2010), 114, 18773.
- ³⁰ Cangussu, D., Nunes, W.C., Corrêa, H.L.S., Macedo, W.A.A., Knobel, M., Alves, O.L., Filho, A.G.S., Mazali, I.O. *J. Appl. Phys.* (2009), 105, art. no. 01390.
- ³¹ Mazali, I. O., Alves, O. L. *J. Phys. Chem. Solids* (2005), 66, 37.
- ³² Mazali, I.O., Viana, B.C., Alves, O.L., Mendes Filho, J., Souza Filho, A.G. *J. Phys. Chem. Solids* (2007), 68, 622.
- ³³ Santos, E.B., Sigoli, F.A., Mazali, I.O. *J. Solid State Chem.* (2012), 190, 80.
- ³⁴ Strauss, M., Destefani, T.A., Sigoli, F.A., Mazali, I.O. *Cryst. Growth Des.* (2011), 11, 4511.
- ³⁵ Turner, W.E.S. *Trans. Faraday Soc.* (1920), 16, 109.

- ³⁶ H. P., Hood, M. E., Nordberg *Treated borosilicate glass*, U.S. Patent No. 2,106,744, **1938**.
- ³⁷ Volf, M.B., *Technical approach to glass*, Amsterdam, Elsevier, 392, **1990**.
- ³⁸ Facchin, G., Carturan, G., Campostrini, R., Gialanella, S., Lutterotti, L., Armelao, L., Marci, G., Palmisano, L., Sclafani, A., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* (**2000**), *18*, 29.
- ³⁹ Wultzius, P., Bates, F. S., Dierker, S.B., Wignall, G. D., *Phys. Rev. A* (**1987**), *36*, 2991.
- ⁴⁰ Page, K. S., Monson, P. A., *Phys. Rev. E* (**1996**), *54*, 6557.
- ⁴¹ Low, M. J. D., Ramasubramanian, N. *J. Phys. Chem.* (**1966**), *70*, 2740.
- ⁴² Elmer, T. H., Chapman, I. D., Nordberg, M. E., *J. Phys. Chem.* (**1962**), *66*, 1517.
- ⁴³ Anpo, M., Wada, T., Kubokawa, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (**1975**), *48*, 2663.
- ⁴⁴ Anpo, M., Aikawa, N., Kobukawa, Y., Che, M., Louis, C., Giamello, E., *J. Phys. Chem.* (**1985**), *89*, 5017.
- ⁴⁵ Yamashita, H., Ichihashi, Y., Harada, M., Stewart, G. Fox, M.A., Aampo, M., *J. Catal.* (**1996**), *158*, 97.
- ⁴⁶ Xu, W., Raftery, D., *J. Phys. Chem. B* (**2001**), *105*, 4343.
- ⁴⁷ Justus, B.L., Tornucci, R.J., Berry, A.D., *Appl. Phys. Lett.* (**1992**), *61*, 3151.
- ⁴⁸ Hendershot, D.G., Gaskill, D.K., Justus, B.L., Fatemi, M., Berry, A.D., *Appl. Phys. Lett.* (**1993**), *63*, 3324.
- ⁴⁹ Kuczynski, J., Thomas, J. K., *J. Phys. Chem.* (**1985**), *89*, 2720.
- ⁵⁰ Huber, C. A., Huber, T. E., *J. Appl. Phys.* (**1988**), *64*, 6588.
- ⁵¹ Zarbin, A.J.G., Vargas, M. D., Alves, O. L. J., *J. Mater. Chem.* (**1999**), *9*, 519.
- ⁵² Darsillo, M.S., Gafney, H.D., Paquete, M.S., *J. Am. Chem. Soc.* (**1987**), *109*, 3275.
- ⁵³ Simon, R., Gafney, H. D., Morse, D.L., *Inorg. Chem.* (**1983**), *22*, 573.
- ⁵⁴ Costa, L. P., *Controle Morfológico de Nanopartículas de Prata e Nanoestruturas do Tipo Carço-Casca Ag@SnO₂*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, **2011**.
- ⁵⁵ Mecherikunnel, A. T., Richmond, J. C. *Spectral Distribution of Solar Radiation*, NASA Technical Memorandum 82021, **1980**.
- ⁵⁶ Chen, J., Yao, M., Wang, X., *J. Nanopart. Res.* (**2008**), *10*, 163.

- ⁵⁷ Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Naumov, V., Chernyak, V., Khalyavka, T., Kshnyakin V., *Ukr. J. Phys. Opt.* **(2008)**, 9, 197.
- ⁵⁸ Di Paola, A., Marc, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., Ohtani, B., *J. Phys. Chem. B* **(2002)**, 106, 637.
- ⁵⁹ Choi, W., , Termin, A., Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem.* **(1994)**, 98, 13669.
- ⁶⁰ Li, Y., Peng, S., Jiang, F., Lu, G., Li, S., *J. Serb. Chem. Soc.* **(2007)**, 72, 393.
- ⁶¹ Al-Salim, N. I., Bagshaw, S. A., Bittar, A., Kemmitt, T., McQuillan, A. J., Mills, A. M., Ryan, M. J., *J. Mater. Chem.* **(2000)**, 10, 2358.
- ⁶² Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B., Li, W., *J. Mol. Catal. A* **(2000)**, 151, 205.
- ⁶³ Li, W., S. Shah, I., Huang, C.-P., Jung, O., Ni, C., *Mater. Sci. Eng. B* **(2002)**, 96, 247.
- ⁶⁴ Chen, J., Yao, M., Wang, X., *J. Nanopart. Res.* **(2008)**, 10, 163.
- ⁶⁵ Colmenares, J.C., Aramendi, M.A., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A* **(2006)**, 306, 120.
- ⁶⁶ Weibel, A., Bouchet, R., Boulc'h, F., Knauth, P. *Chem. Mater.* **(2005)**, 17, 2378.
- ⁶⁷ Gouadec, G., Colomban, P. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **(2007)**, 53, 1.
- ⁶⁸ Scherrer, P., *Göttinger Nachrichten Gesell.* **(1918)**, 2, 98.
- ⁶⁹ Patterson, A. *Phys. Rev.* **(1939)**, 56, 978.
- ⁷⁰ Wu, J., Lü X., Zhang, L., Xia, Y., Huang, F., Xu, F. *J. Alloy. Compd.* **(2010)**, 496, 234.
- ⁷¹ Liqiang, J., Xiaojun, S., Baifu, X., Baiqi, W., Weimin, C., Honggang F. *J. Solid State Chem.* **(2004)**, 177, 3375.
- ⁷² Hsiang, H.-I, Lin, S.-C. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **(2004)**, 380, 67.
- ⁷³ Corrêa, D. N., *Síntese de Nanopartículas de Óxidos Semicondutores Tipo Carço-Casca em Ambiente Confinado*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, **2009**.
- ⁷⁴ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and applications in inorganic chemistry*, 5th ed., **1997**.
- ⁷⁵ Bersani, D., Lottici P. P., Ding X. Z., *Appl. Phys. Lett.* **(1998)**, 72, 73.

- ⁷⁶ Richter, H., Wang, Z.P., Ley, L., *Solid State Commum.* (1981), 39, 625.
- ⁷⁷ Raman, C. V., Krishnan, K. S., *Nature* (1928), 121, 501.
- ⁷⁸ Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., Qi, L. *Chem. Mater.* (1995), 7, 663.
- ⁷⁹ Betsch, R. J.; Park, H. Lee; White, W. B. *Mater. Res. Bull.* (1991), 26, 613.
- ⁸⁰ Xie, J., Lü X., Liu J., Shu H. *Pure Appl. Chem.* (2009), 81, 2407.
- ⁸¹ Campbell, I. H., Fauchet, P. M. *Solid State Commum.* (1986), 58, 739.
- ⁸² Sahoo S., Arora A. K., Sridharan V. *J. Phys. Chem. C* (2009), 113, 16927.
- ⁸³ J.C. Parker, R.W. Siegel *J. Mater. Res.* (1990), 5, 1246.
- ⁸⁴ Fochs, P. D., *Proc. Phys. Soc. B* (1956), 70, 36.
- ⁸⁵ Karvaly, B., Hevesi, I. *Z. Naturforsch.* (1971), A26, 245.
- ⁸⁶ Brus, L. *J. Chem. Phys.* (1984), 80, 4403.
- ⁸⁷ Brus, L. *J. Phys. Chem.* (1986), 90, 2555.
- ⁸⁸ Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- ⁸⁹ Toyoda, T., Tsuboya, I. *Rev. Sci. Instrum.* (2003), 74, 782.
- ⁹⁰ Enright, B., Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 1027.
- ⁹¹ Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M.E., Cab, C., De Coss, R., Oskam, G. *Nanotechnology* (2008), 19, 145605.
- ⁹² Wilson, G.J., Matijasevich, A.S., Mitchell, D.R.G., Schulz, J.C., Will, G.D. *Langmuir* (2006), 22, 2016.
- ⁹³ Baiju, K. V., Shukla, S., Sandhya, K. S., James, J., Warriar, K. G. K. *J. Phys. Chem. C* (2007), 111, 7612.
- ⁹⁴ Zhang M., Wang J., Fu H. *J. Mater. Process. Technol.* (2008), 199, 274.
- ⁹⁵ Ramaswamy, V., Jagtap, N. B., Vijayanand, S., Bhange, D. S., Awati, P. S. *Mater. Res. Bull.* (2008), 43, 1145.
- ⁹⁶ Carneiro, J. T., Savenije, T. J., Moulijn, J. A., G. Mul *J. Phys. Chem. C* (2010), 114, 327.
- ⁹⁷ Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R. *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 13669.
- ⁹⁸ Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* (1994), 33, 1091.
- ⁹⁹ Litter, M. I. *Appl. Catal. B-Environ.* (1999), 23, 89.
- ¹⁰⁰ Chen, J., Yao, M., Wang, X. *J. Nanopart. Res.* (2008), 10, 163.
- ¹⁰¹ Vest, R.W., Singaram, S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1986), 60, 35.

¹⁰² Assumpção, R. M. V., Morita, T. *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 1^a Ed., Edgard Blücher, São Paulo, **1968**.

¹⁰³ VYCOR® Brand Porous Glass 7930, <http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/Vycor%207930.pdf> (acessado em 30.10.2012), Corning Inc., **2001**.

¹⁰⁴ Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto K. *Electrochem. Commun.* (**2000**), *2*, 207.

¹⁰⁵ Li, D., Chen, Z., Chen, Y., Li, W., Huang, H., He, Y., Fu, X. *Environ. Sci. Technol.* (**2008**), *42*, 2130.

¹⁰⁶ Karunakaran, C., Anilkumar, P., Gomathisankar, P. *Mon. Chem.* (**2010**), *141*, 529.

¹⁰⁷ Karunakaran, C., Anilkumar, P. *J. Mol. Catal. A-Chem.* (**2007**), *265*, 153.

¹⁰⁸ S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, **2006**.

¹⁰⁹ Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller E. *J. Am. Chem. Soc.* (**1938**), *60*, 309.

¹¹⁰ Krýsa, J., Kepperta, M., Jirkovskýb, J., Štenglc, V., Šubrtc, J., *Mater. Chem. Phys.* (**2004**), *86*, 333.

¹¹¹ Tanaka, Y., Suganuma, M., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (**2001**), *22*, 83.

¹¹² Tseng, Y. H., Lin, H. Y., Kuo, C. S., Li, Y. Y., Huang, C. P., *React. Kinet. Catal. L.* (**2006**), *89*, 63.

¹¹³ Armadori, T., Milella, F., Notari, B., Willey R.J., Busca, G., *Top. Catal.* (**2001**), *15*, 63.

¹¹⁴ Bonapasta, A. A., Filippone, F., Mattioli, G., Alippi, P. *Catal. Today* (**2009**), *144*, 177.

¹¹⁵ Suriye, K., Jongsomjit, B., Satayaprasert, C., Prasertthdam, P. *Appl. Surf. Sci.* (**2008**), *255*, 2759.

¹¹⁶ Kumar, K. V., Porkodi, K., Rocha, F. *Catal Comm.* (**2008**), *9*, 82.

¹¹⁷ de Barros Santos, E., de Souza e Silva, J. M., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *J. Nanopart. Res.* (**2011**), *13*, 5909.

¹¹⁸ Corrêa, D. N., de Souza e Silva, J. M., Santos, E. B., Sigoli, F. A., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O. *J. Phys. Chem. C* (**2011**), *115*, 10380.

- ¹¹⁹ Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O. *Vib. Spectrosc.* **(2010)**, 54, 89.
- ¹²⁰ Solar Spectra: Standard Air Mass Zero, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/ASTM2000.html> (acessado em 01.11.2012).
- ¹²¹ Ahmad, M. I., Bhattacharya, I. I. *Appl. Phys. Lett.* **(2009)**, 95, 191906.
- ¹²² Morais, E. A., Scalvi, L. V. A., Tabata, A., de Oliveira, J. B. B., Ribeiro, S. J. L. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 345.
- ¹²³ Morais, E. A., Scalvi, L. V. A., Ravaro, L. P. *Phys. Procedia* **(2009)**, 2, 353.
- ¹²⁴ Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **(1976)**, A32, 751.
- ¹²⁵ Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed. HarperCollins College Publishers, Upper Saddle River, **1993**.