



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Tese de Doutorado

**TiO₂ E TiO₂ DOPADO COM FERRO:
EFEITOS DA INSERÇÃO DO DOPANTE E DA SEGREGAÇÃO DE
HEMATITA NAS PROPRIEDADES E NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR**

Reginaldo da Silva Santos

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Longo

Campinas

2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Sa59t Santos, Reginaldo da Silva.
TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar / Reginaldo da Silva Santos. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Profa. Dra. Claudia Longo.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. TiO₂ dopado com ferro. 2. Refinamento *Rietveld*. 3. Hematita. 4. Atividade fotocatalítica.
I. Longo, Claudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: TiO₂ and iron doped TiO₂: effects of dopant insertion and hematite segregation on the properties and photocatalytic activity for solar energy conversion

Palavras-chaves em inglês: Iron doped TiO₂, Rietveld refinement, Hematite, Photocatalytic activity

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Claudia Longo (orientadora), Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni (IQ-UNESP-Araraquara), Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho (IQSC-USP), Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo (IFGW-UNICAMP)

Data de defesa: 30/05/2011

“... Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenha transmitido...”

Pitágoras

Nós não somos o que gostaríamos de ser.
Nós não somos o que ainda iremos ser.
Mas, graças a Deus, não somos mais quem nós éramos.

Martin Luther King

À minha querida esposa Irlanny, aos meus pais Isabel e Cícero; aos meus irmãos e ao meu filho Marcelo que nascerá em Setembro.

AGRADECIMENTO

Eu gostaria de agradecer a colaboração de muitos que contribuíram para a realização desse trabalho:

- ✓ À Profa. Dra Cláudia Longo pela oportunidade, orientação, apoio, motivação e paciência;
- ✓ Aos colegas e ex-integrantes do Laboratório de Fotoeletroquímica e Conversão de Energia: Haroldo, Thiago, Bruno, Rúbia, Marina, Bárbara, Alana, Laura, Érika, Edmundo, Daniel, Fernando e Marcus, pela agradável convivência e valiosos momentos de discussões;
- ✓ Aos Prof. Dr. Marco A. De Paoli e Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira pelo acesso ao laboratório e equipamentos;
- ✓ Ao Prof. Dr. Carlos Giles (IFGW) pela utilização do equipamento de difração de raios X e ajuda durante as caracterizações realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); ao Guilherme Faria pela ajuda no refinamento dos dados de XRD utilizando o método de Rietveld;
- ✓ Ao Dr. Carlos Leite pelas imagens de TEM e FIB/FE-SEM;
- ✓ Ao Daniel Razzo pelas análises de microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ Ao Prof. Marco Zezzi Arruda pela utilização do Laboratório GEPAM e pelas discussões sobre os resultados de ICP OES; ao meu amigo Herbert S. Barbosa pelo auxílio no preparo das amostras para as medidas de ICP OES;
- ✓ À Profa Daniela Zanchet pela ajuda no tratamento dos dados de absorção de raios X e discussões dos resultados;
- ✓ Ao Prof. Krishnan Rajeshwar e à Dra Norma Tacconi da *University of Texas at Arlington* (EUA) pela colaboração no estudo de produção de hidrogênio;
- ✓ A todos os funcionários de IQ que contribuíram direta e indiretamente para realização desse trabalho;
- ✓ À CAPES pelo apoio financeiro no país e ao CNPq pela bolsa destinada ao estágio no exterior;
- ✓ Aos meus pais Isabel Silva e Cícero Santos por sempre me apoiarem; aos meus irmãos Antônio Carlos, Antônio José e Tatiana pelos incentivos; à minha sogra Maria das Dores, uma segunda mãe, por seus eternos incentivos e suas orações;
- ✓ À minha querida esposa Irlanny Santos pela compreensão, incentivo e apoio em todos os momentos.

CURRÍCULUM

Formação Acadêmica

✓ **Mestrado em Química**

Título: Síntese e caracterização térmica e mecânica de compósitos de cardanol-formaldeído reforçados com fibras de buriti (*Mauritia flexuosa*)

Área de concentração: Físico-química

Local e período: Universidade Federal do Piauí - 2005 a 2007

Orientadora: Profa. Dra. Cleide Maria Leite de Souza

✓ **Graduação**

Local e período: Universidade Estadual do Piauí – 2001 a 2005

✓ **Curso técnico (nível médio)**

Curso: Técnico em Edificações

Local e período: Centro Federal de Educação Tecnológica do Piauí – 1996 a 2000

Publicações

1. Santos, R.S.; Souza, A.A.; De-Paoli, M.A.; Souza, C.M.L. “Cardanol formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: preparation e characterization”. Composites. Part A, v 41, p. 1123-1129, 2010.
2. Santos, R.S.; Jannuzzi, S.A.V.; Formiga, A.L.B. “Acetatos homo e heterotrinucleares de ferro: um experimento para o laboratório de química de coordenação”. Quimica Nova, v. 33, p. 1815-1820, 2010.
3. Santos, R.S.; Oliveira, H.G.; Longo, C. “Characterization of Fe-TiO₂ films synthesized by sol-gel method for application in energy conversion devices”. Proceedings of *SPIE Optics + Photonics*, v. 7408, p. 1-8, 2009.

Congressos

1. Santos, R.S.; Faria, G.A.; Giles, C.; Leite, C.A.P.; De Tacconi, N.R.; Rajeshwar, K.; Longo, C. “Nanocrystalline Fe doped TiO₂ thin films obtained from sol-gel and hydrothermal methods”. IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto-MG, 2010. (Oral presentation).

2. Santos, R.S.; Faria, G.A.; Giles, C.; Leite, C.A.P.; Arruda, M.A.Z.; Longo, C. “Caracterização morfológico-estrutural de TiO_2 dopado com Fe^{3+} ”. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2010.
3. Santos, R.S.; Longo, C. “Propriedades morfológico-estruturais de TiO_2 e TiO_2 dopado com enxofre sintetizado pelo método sol-gel”. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008.
4. Santos, R.S.; Souza, C.M.L.; Silveira, E.L.C. “Estudo das propriedades mecânicas de compósitos de matriz termofixa reforçada com fibras de buriti. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007.
5. Santos, R.S.; Souza, C.M.L. “Determinação dos parâmetros cinéticos de cura da resina cardanol-formaldeído por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial. Congresso Brasileiro de Química, Salvador, 2006.
6. Santos, R.S.; Rego, J.F.; Oliveira, J.P.C. Souza, C.M.L. “Estudo da influência do agente endurecedor na cinética de cura da resina epoxídica”. Congresso Brasileiro de Química, Salvador, 2006. (Apresentação Oral).

Cursos

1. 4ª Escola de Eletroquímica da USP, Universidade de São Paulo, 2009. Carga horária: 40 h.
2. Escuela de Química de Superficie, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2008. Carga horária: 43 h.
3. III Escola de Química Ambiental, Unicamp, 2008. Carga horária: 43 h.
4. III Escuela de Síntesis de Materiales: proceso sol-gel, Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2007. Carga horária: 70 h.

Experiência Didática

1. Programa de Estágio Decente (PED - C), nas disciplinas Química Inorgânica Experimental I e II. Períodos: 2008/2 à 2009/1.
2. Professor (período especial) na Universidade Estadual do Piauí nas disciplinas: Físico-Química I e II, Química Instrumental, Estatística aplicada à química, Metodologia do ensino de química e Prática de ensino I. Período: 2005 à 2007.
3. Professor de Química no ensino médio, Escola Técnica Estadual do Piauí. Período: 2002 à 2005.

RESUMO

Nanopartículas de TiO_2 foram preparadas por método sol-gel a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio, tratamento hidrotérmico (200 °C, 8 h) e calcinação (450 °C, 30 min); amostras de TiO_2 dopado com ferro ($\text{Fe}:\text{TiO}_2$) foram obtidas pela mesma metodologia incluindo nitrato férrico nos precursores (razão molar Fe/Ti de 1, 3 e 5%). Para comparação, investigou-se também uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Fe/Ti = 4 %). O intervalo de banda proibida, de 3,2 eV para o TiO_2 , diminuiu de 3,0 para 2,7 eV com o aumento do teor de Fe. Análises por difração de raios X e refinamento Rietveld revelaram que o TiO_2 é constituído por anatasa (82 %) e brookita (18 %); para $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, observou-se 30 % de brookita e identificou-se 0,5; 1,0 e 1,2 wt % de hematita nas amostras com Fe/Ti de 1; 3 e 5%. Filmes porosos, com espessura de 1,5 μm , foram depositados em eletrodos de vidro a partir de suspensões com polietilenoglicol e calcinação. Em solução aquosa, irradiados com um simulador solar, os eletrodos apresentaram comportamento de semicondutor tipo-n: para o TiO_2 , fotopotencial de -0,95 V em circuito aberto e fotocorrente de 0,34 mA cm^{-2} em 0,8 V; valores muito menores foram observados para $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. O TiO_2 também apresentou maior atividade fotocatalítica para degradação de fenol e, quando utilizado como foto-anodo em célula de dois compartimentos, polarizado a + 0,7 V por 4 h, promoveu a oxidação de formiato e a produção de 18 μmol de H_2 sobre contra-eletrodo de Pt. Os eletrodos de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ apresentaram valores menores de corrente, impossibilitando a obtenção de H_2 no catodo. Embora as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ tenham apresentado maior aproveitamento da luz visível, a inserção do ferro como dopante e a hematita segregada podem dificultar a separação das cargas fotogeradas e o transporte de elétrons através dos contornos de grãos, resultando em menor atividade fotocatalítica nas aplicações decorrentes da conversão de energia solar.

ABSTRACT

TiO₂ nanoparticles were synthesized by sol-gel method from hydrolysis of titanium isopropoxide followed by hydrothermal treatment (200 °C, 8 h) and annealing (450 °C, 30 min). Fe doped TiO₂ (Fe:TiO₂) samples were synthesized by similar methodology adding ferric nitrate, with Fe/Ti atomic ratio corresponding to 1, 3 and 5 %. A mixture of α -Fe₂O₃/TiO₂ (with Fe/Ti = 4 at %) was also investigated. The band gap energy, estimated as 3.2 eV for TiO₂, gradually ranged from 3.0 to 2.7 eV with increasing iron content. Rietveld refinement of X ray diffraction data revealed that TiO₂ consisted of 82 % anatase and 18 % brookite; for Fe:TiO₂, brookite increased to 30 % and hematite was also identified (0.5; 1.0 and 1.2 wt % for samples prepared with 1; 3 and 5 % of Fe/Ti). Porous films, 1.5 μ m thick, were deposited on transparent electrodes from aqueous suspension with polyethylene glycol and annealing. In aqueous solution, irradiated by a solar simulator, the electrodes exhibited n-type semiconductor behavior: for TiO₂ electrode, -0,95 V of photo-potential at open circuit condition and 0,34 mA cm⁻² of photocurrent when biased at 0.8 V; much lower values were observed for Fe:TiO₂ and α -Fe₂O₃/TiO₂ electrodes. TiO₂ film also exhibited higher photocatalytic activity for phenol oxidation than other samples. The electrodes were also used as photo-anodes in a two-compartment electrochemical cell with Pt counter-electrode and HCOONa as hole scavenger. The cell assembled with irradiated TiO₂ anode biased at + 0.7 V for 4 h produced 18 μ mol of H₂ at the cathodic compartment. H₂ evolution was not detected and very low currents were observed for Fe:TiO₂ or α -Fe₂O₃/TiO₂ photo-anodes. Although Fe:TiO₂ samples exhibited higher sunlight harvesting, inserted iron and segregated hematite can hinder the separation of photogenerated charges, as well as the electron transport across the grain boundaries, resulting in lower photocatalytic activity for solar energy conversion.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de abreviaturas e siglas	xxiii
Lista de símbolos	xxiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	9
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Dióxido de titânio: estrutura e propriedades	15
3.2 TiO ₂ : estratégias para aumentar o aproveitamento da luz solar	16
3.2.1 Compósitos ou óxidos mistos	17
3.2.2 Dopagem	19
3.2.2.1 Dopantes não-metálicos	21
3.2.2.2 Dopantes metálicos	23
3.3 Atividade catalítica do TiO ₂ em aplicações que envolvem a conversão de energia solar ...	25
3.3.1 Descontaminação de água (ar) por oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos	25
3.3.2 Produção foto-eletrólítica de H ₂	28
3.3.3 Outras aplicações	31
3.4 Referências bibliográficas	35
CAPÍTULO 4 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS	43
4.1 Introdução	45
4.2 Fundamentos das técnicas utilizadas para caracterização das propriedades dos óxidos.....	46
4.2.1 Difração de raios X e o método de Rietveld	46
4.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X	50
4.2.3 Estimativa da energia de banda proibida através da função de Kubelka-Munk	54
4.3 Experimental	55
4.3.1 Síntese do TiO ₂ , Fe:TiO ₂ e α -Fe ₂ O ₃	55
4.3.2 Análise química (Ti e Fe) das amostras de Fe:TiO ₂ por ICP OES	58
4.3.3 Difração de raios X e o refinamento Rietveld	59
4.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X	60
4.3.5 Espectroscopia de UV-Vis e estimativa do E _{BG}	61
4.3.6 Área superficial e diâmetro médio das partículas	61

4.4	Resultados e discussão	61
4.4.1	Análise química (Ti e Fe) das amostras de Fe:TiO ₂ por ICP OES	61
4.4.2	Difração de raios X e o refinamento Rietveld	63
4.4.3	Espectros na região XANES e EXAFS	69
4.4.4	Espectroscopia de UV-Vis e a estimativa da energia de <i>band gap</i>	74
4.4.5	Área superficial e diâmetro médio das partículas	76
4.5	Referências bibliográficas	80
CAPÍTULO 5 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO₂ e Fe:TiO₂		83
5.1	Introdução	85
5.2	Experimental	86
5.2.1	Preparação dos eletrodos	86
5.2.2	Caracterização das suspensões dos óxidos	86
5.2.3	Propriedades morfológicas e composição química da superfície dos filmes	87
5.2.4	Propriedades eletroquímicas dos filmes	88
5.3	Resultados e discussão	90
5.3.1	Propriedades térmicas das suspensões dos óxidos	90
5.3.2	Morfologia e composição química da superfície dos filmes	91
5.3.3	Propriedades eletroquímicas dos filmes em eletrólito inerte	96
5.3.4	Propriedades eletroquímicas dos eletrodos em presença de formiato de sódio	99
5.4	Referências bibliográficas	106
CAPÍTULO 6 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS FILMES DE TiO₂ E Fe:TiO₂ NA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR		109
6.1	Introdução	111
6.2	Experimental	112
6.2.1	Degradação fotocatalítica de fenol	112
6.2.2	Produção foto-eletroquímica de hidrogênio	113
6.3	Resultados e discussão	114
6.3.1	Degradação fotocatalítica de fenol	114
6.3.2	Produção foto-eletroquímica de hidrogênio	116
6.4	Referências bibliográficas	121
CAPÍTULO 7 – PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES		123
APÊNDICE – Determinação da Intensidade de radiação emitida pelo simulador solar		129

Lista de Figuras

Capítulo 1	Página
Figura 1.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (<i>band gap</i>).	4
 Capítulo 3	
Figura 3.1. Estrutura cristalina das fases (a), rutila (b) anatasa e (c) brookita.	15
Figura 3.2. Posição relativa das bandas de valência e condução para o composto de WO ₃ /TiO ₂ depositado sobre eletrodo de vidro revestido com ITO (<i>Indium doped Tin Oxide</i>).	17
Figura 3.3. Esquema representativo para as possíveis posições do dopante, p. ex., Fe, na estrutura do TiO ₂ na fase anatasa.	19
Figura 3.4. Esquema ilustrando os níveis de energia de semiconductor intrínseco e extrínsecos do tipo-n e tipo-p.	20
Figura 3.5. Níveis de energias das bordas de bandas de valência e condução de vários semicondutores em eletrólito aquoso com pH 1. À direita estão apresentados vários pares redox, com potencial relativo ao eletrodo normal de hidrogênio – NHE.	29
Figura 3.6. Representação de uma célula solar de TiO ₂ /corante e as reações envolvidas no processo de conversão de energia solar em energia elétrica.	32
 Capítulo 4	
Figura 4.1. Espectro representativo de XAS destacando as regiões de pré-borda, borda de absorção, XANES e EXAFS.	51
Figura 4.2. Ilustração das etapas para o tratamento dos dados de EXAFS: (a) espectro de absorção obtido; (b) subtração da região de pré-borda; (c) normalização do espectro; (d) oscilações EXAFS, (e) Transformada de Fourier do sinal EXAFS e (f) ajuste dos dados experimentais a valores calculados.	53
Figura 4.3. Esquema das etapas realizadas no preparo das amostras de TiO ₂ e Fe:TiO ₂ : I-Mistura dos reagentes, II-Peptização, III-Tratamento hidrotérmico e IV-Calcinação.	56

- Figura 4.4.** Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de (a) TiO₂ e (b) Fe:TiO₂(5%) após peptização (Etapa II), tratamento hidrotérmico (Etapa III) e calcinação a 450 °C por 30 min (Etapa IV). Detalhe da região característica dos picos (1 0 4) e (1 1 0) da fase hematita. 63
- Figura 4.5.** Difractogramas de raios X para amostras de (a) TiO₂ e Fe:TiO₂ com diferentes razões Fe/Ti, após calcinação a 450 °C; (b) região dos picos (1 0 4) e (1 1 0) da fase hematita. 64
- Figura 4.6.** Difractogramas obtidos experimentalmente (símbolos) e resultados do refinamento Rietveld (linha cheia) para mistura α-Fe₂O₃/TiO₂ (χ² = 1,14). As reflexões de Bragg para as fases anatasa, brookita e hematita são apresentadas como barras verticais. 65
- Figura 4.7.** Difractogramas obtidos experimentalmente (símbolos) e resultados do refinamento Rietveld para amostras calcinadas a 450 °C de (a) TiO₂, (b) Fe:TiO₂(1%), (c) Fe:TiO₂(3%) e (d) Fe:TiO₂(5%). As reflexões de Bragg para as fases anatasa, brookita e hematita são apresentadas como barras verticais. 66
- Figura 4.8.** Espectros XANES na borda-K do Ti (a) e na borda-K do Fe (b) obtidos a partir dos pós das amostras calcinadas a 450 °C de TiO₂, α-Fe₂O₃, Fe:TiO₂ e α-Fe₂O₃/TiO₂. Detalhe na Fig. 4.7b: região da pré-borda. 70
- Figura 4.9.** Amostras de α-Fe₂O₃, Fe:TiO₂ e α-Fe₂O₃/TiO₂ calcinadas a 450 °C: oscilações EXAFS (a) e suas respectivas FT (b) para medidas realizadas nas bordas-K de Ti e Fe. 71
- Figura 4.10.** Esquema da célula unitária da fase anatasa e posições dos primeiros 6 átomos de O (pico C), 4 de Ti (pico D) e 8 de O (pico E), mais próximos do átomo de Ti absorvedor. 72
- Figura 4.11.** (a) Espectros de UV-vis obtidos no modo de reflectância difusa para α-Fe₂O₃, TiO₂, Fe:TiO₂ preparado com diferentes concentrações de ferro e mistura α-Fe₂O₃/TiO₂ (4%); (b) respectivas curvas de Kubelka-Munk para estimativa do E_{BG}. 74
- Figura 4.12.** Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para Fe:TiO₂ preparado pelos métodos sol-gel/hidrotérmico. 76
- Figura 4.13.** Imagem TEM (a) e distribuição do diâmetro de partículas (b) para Fe:TiO₂(5%) obtida após tratamento térmico a 450 °C. 78
- Figura 4.14.** Imagens de TEM e mapeamento (Inset: espectros de EELS) para (a,b) mistura física de α-Fe₂O₃/TiO₂ e (c,d) para amostra de Fe:TiO₂(5%). 79

Capítulo 5

- Figura 5.1.** Esquema da célula foto-eletroquímica com compartimentos anódico (A) e catódico (C) separados por uma membrana. Em A: foto-eletródo e referência em solução aquosa; Em C: CE de Pt. 89
- Figura 5.2.** Curvas termogravimétricas e DSC das suspensões aquosas dos óxidos. 90
- Figura 5.3.** Espectros UV-Vis dos filmes de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ (com razão Fe/Ti 1, 3 e 5%) depositados sobre eletrodos de vidro-FTO. 91
- Figura 5.4.** (a) Filmes de TiO_2 (i) e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ com razão Fe/Ti de 1 (ii), 3 (iii) e 5 % (iv). (b,c) Imagens FE-SEM da superfície e (d) FIB/FE-SEM de uma área “escavada”. 92
- Figura 5.5.** EDS para filme de $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$: espectro (a) e mapeamento de O, Fe e Ti (b). 93
- Figura 5.6.** Espectros de XPS dos filmes de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ preparados com diferentes concentrações de Fe e calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$, nas regiões de energia de ligação do (a) Ti 2p, (b) O 1s e (c) Fe 2p. 94
- Figura 5.7.** Potencial de circuito aberto (V_{oc}) de eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ em solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de KClO_4 no “escuro” e sob irradiação policromática (simulador solar, $28\text{ }^\circ\text{C}$). 97
- Figura 5.8.** Voltametria cíclica (10 mV s^{-1}) para eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$ no escuro e sob irradiação policromática em solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de (a) KClO_4 e (b) Na_2SO_4 . 98
- Figura 5.9.** Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) no escuro e sob irradiação policromática para o eletrodo de TiO_2 em $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de HCOONa . 99
- Figura 5.10.** Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) obtidos em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ M}$ / $\text{HCOONa}\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$, no escuro e sob irradiação policromática, para os eletrodos de TiO_2 , mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}:\text{TiO}_2(3\%)$ e vidro-FTO. 100
- Figura 5.11.** Voltamogramas obtidos em 5 mV/s com interrupção da irradiação policromática (*chopper* em $0,2\text{ Hz}$) em $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$ e em $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HCOONa}\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$. (a) filme de TiO_2 e (b) filmes de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$. 101
- Figura 5.12.** Curvas de IPCE em função do comprimento de onda determinadas sob $+0,5\text{ V}$ (vs Ag/AgCl) para eletrodo de (a) TiO_2 em diferentes eletrólitos e (b) para os eletrodos de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ em meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HCOONa}\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$. 102
- Figura 5.13.** Variação de V_{oc} em função do tempo obtidas em $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HCOONa}\ 0,1\text{ M}$, pH de 12,5 no compartimento anódico e pH 2,5 no compartimento catódico para eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$. 103

Figura 5.14. Esquema para separação das cargas elétron-lacuna e o transporte do elétron até o substrato em eletrodos porosos constituído de partículas cristalinas. 105

Capítulo 6

Figura 6.1. Representação esquemática do simulador solar utilizado no estudo de degradação de fenol: (1) Lâmpada de vapor metálico e (2) célula contendo solução 50 mg L⁻¹ de fenol e filme do óxido. 112

Figura 6.2. Esquema da célula foto-eletrólítica com compartimentos anódico (A) e catódico (C) separados por uma membrana. A: foto-eletrólito e Ag/AgCl em solução aquosa. C: CE de Pt e um tubo para coletar em uma bureta o gás gerado sobre o CE. 113

Figura 6.3. Cromatogramas obtidos para H₂ padrão e para o gás produzido no compartimento catódico sobre o CE de Pt. 116

Figura 6.4. Variação da corrente e produção de H₂ no decorrer do tempo em célula foto-eletrólítica contendo solução aquosa de HCOONa/Na₂SO₄ 0,1 M com pH 2,5 no compartimento catódico (CE de Pt) e com pH 12,5 no compartimento anódico, com foto-anodo de (a) TiO₂ ou (b) Fe:TiO₂(3%) irradiado com luz policromática. 117

Figura 6.5. Curvas de corrente em função do tempo obtidas para os eletrodos de TiO₂, mistura α-Fe₂O₃/TiO₂ (4%) e Fe:TiO₂(3%). 118

Figura 6.6. Eletrodos de TiO₂, Fe:TiO₂(3%) ou mistura α-Fe₂O₃/TiO₂ em solução 0,1 M de Na₂SO₄ contendo 50 ppm de fenol: (a) voltamogramas cíclicos obtidos no escuro e sob irradiação policromática (20 mV/s); (b) variação da corrente sob polarização em diferentes valores de potencial, sob irradiação. 120

Apêndice

Figura A.1. (a) curvas de I-V para a célula de TiO₂/corante determinadas sob irradiação no banco óptico (em diferentes valores de intensidade de irradiação) e no simulador solar (—■—); (b) variação dos valores de I_{sc} em função da intensidade de radiação. 132

Lista de Tabelas

Capítulo 4

Tabela 4.1. Átomos, sítios e posições atômicas do TiO ₂ na fase brookita.	60
Tabela.4.2. Átomos, sítios e posições atômicas do TiO ₂ na fase anatasa.	60
Tabela 4.3. Átomos, sítios e posições atômicas do óxido de ferro na fase hematita.	60
Tabela 4.4. Concentrações de Fe ³⁺ e Ti ⁴⁺ presentes nos óxidos, determinadas por ICP OES.	62
Tabela 4.5. Fases cristalinas que compõem as amostras e parâmetros de rede para TiO ₂ e Fe:TiO ₂ estimados a partir dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld.	67
Tabela 4.6. Volume de poros, área superficial, tamanho médio de poros e diâmetro médio de partículas dos óxidos.	77

Capítulo 5

Tabela 5.1. Composição química, estimada por XPS, para a superfície dos filmes calcinados.	95
Tabela 5.2. Valores de V _{oc} no escuro e sob irradiação para os eletrodos de TiO ₂ e Fe:TiO ₂ em solução aquosa de HCOONa/Na ₂ SO ₄ 0,1 M em PEC de dois compartimentos.	104

Capítulo 6

Tabela 6.1. Remediação de solução aquosa contendo 50 ppm de fenol utilizando filmes de TiO ₂ , Fe:TiO ₂ e mistura α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , a (24 ± 1) °C. Degradação do poluente estimada por medidas de COT, após 4 h sob irradiação policromática.	115
---	-----

Lista de abreviaturas

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CE	Contra-eletrodo
Fe:TiO₂	Óxido de titânio dopado com ferro
FH	Fotocatálise heterogênea
FHE	Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente assistida
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>fluorine tin oxide</i>)
NHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (<i>normal hydrogen electrode</i>)
PEC	Célula foto-eletrquímica (<i>photoelectrochemical cell</i>)
POA	Processos oxidativos avançados
PEG	Polietilenoglicol
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
COT	Carbono orgânico total
DRS UV-Vis	Espectroscopia de UV-Vis com reflectância difusa (<i>UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (<i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
FIB	Feixe iônico focalizado (<i>focused ion beam</i>)
ICP OES	Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
IPCE	Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (<i>incident photon to current conversion efficiency</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscopy</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>transmission electron microscopy</i>)
TG	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
UV	Ultravioleta
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)

XANES	Espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda de absorção (<i>X-ray absorption near edge structure</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Difração de raios X (<i>X-ray diffraction</i>)

Lista de símbolos

C₀	Concentração inicial
D	Diâmetro médio
D_c	de cristalitos
D_p	de partículas
E	Energia
E_{BG}	intervalo de banda proibida ou energia de <i>band gap</i>
E_F	nível de Fermi
E_{fot}	Fóton
F(R_∞)	Função de Kubelka-Munk
e⁻	Elétron
h⁺	Lacuna
I_{sc}	Corrente de curto circuito
R_{exp}	Fator utilizado no Refinamento Rietveld (<i>Expected factor</i>)
R_{wp}	Fator utilizado no Refinamento Rietveld (<i>Weighted factor</i>)
V_{oc}	Potencial de circuito aberto
λ	Comprimento de onda
χ²	χ² = R_{wp} / R_{exp} (<i>Goodness-of-fit</i>). Parâmetro que expressa a qualidade do ajuste obtido pelo Refinamento Rietveld, considerando sua semelhança com os dados experimentais.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A busca por formas alternativas de energia tem sido motivada por fatores que incluem a ameaça de esgotamento e o alto impacto ambiental decorrente da utilização de combustíveis fósseis, tais como petróleo, carvão mineral e gás natural. A luz solar é a mais abundante, limpa e importante fonte de energia do planeta; porém, ainda é relativamente pouco utilizada.^[1,2] A energia solar pode ser convertida em eletricidade por células solares; pode ser utilizada para produzir o “hidrogênio solar”, resultante da hidrólise foto-eletroquímica da água, ou para obtenção de compostos orgânicos, através da redução fotocatalítica do CO₂; e ainda, também pode promover a descontaminação de água ou ar através da degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise.^[3-8]

A conversão da energia solar é obtida graças a um processo de separação de cargas que ocorre no semicondutor sob irradiação. De modo geral, quando um semicondutor é irradiado com energia igual ou maior ao intervalo de banda proibida (*band gap*, E_{BG}), um elétron (e^-) é promovido para banda de condução (BC) deixando uma carga positiva (lacuna- h^+) na banda de valência (BV) (Figura 1). A eficiência do processo de conversão de energia solar para cada uma das aplicações mencionadas depende de diversos fatores; de modo geral, o principal fator limitante consiste na recombinação das cargas fotogeradas.

Desde que Fujishima e Honda^[9] relataram ter obtido a hidrólise foto-eletroquímica da água sobre eletrodos de TiO₂, este semicondutor vem sendo extensivamente investigado em diversas aplicações que envolvem a conversão de energia solar. O TiO₂ apresenta posições adequadas das bordas das BC e BV para produção de O₂ e H₂ pela foto-eletrólise da água. De modo geral, este procedimento pode ser realizado com o semicondutor em suspensão ou na forma de filmes,

utilizados como foto-anodos em célula foto-eletrólítica constituída de dois compartimentos.

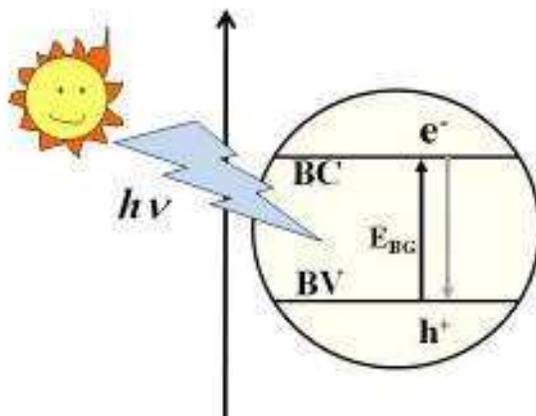


Figura 1.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*).

Nas aplicações que envolvem a degradação de poluentes orgânicos em água ou ar por fotocatalise heterogênea (FH), o TiO_2 também pode ser usado como filme ou em suspensão. Em geral, o sistema em suspensão apresenta maior eficiência, porém, o emprego de filmes suportados em vidros ou cerâmicas vem ganhando destaque devido à maior facilidade para separar o fotocatalisador do meio reacional. Além disso, quando um filme do fotocatalisador é depositado sobre um substrato condutor, o processo de FH pode ser conduzido sob aplicação de potencial e ser eletroquimicamente assistido (FHE), minimizando-se a recombinação das cargas elétron-lacuna, o que resulta em maior eficiência para a degradação dos poluentes.^[10,11]

O TiO_2 apresenta diversas vantagens que incluem baixo custo e elevada estabilidade química em meio aquoso. Mencionava-se, também, sua baixa toxicidade; no entanto, recentemente, esta questão vem sendo discutida já que esta propriedade depende do tamanho e formato das partículas do óxido.^[12,13] Devido ao

elevado valor do E_{BG} (3,2 eV para fase anatasa), a foto-atividade do TiO_2 é observada apenas sob radiação com $\lambda < 380$ nm, o que representa somente cerca de 5% do espectro solar. Além disso, a rápida recombinação do par elétron-lacuna fotogerado diminui a eficiência do TiO_2 na conversão de energia solar.^[14,15]

As estratégias para aumentar o aproveitamento da luz visível pelo TiO_2 incluem a mistura de óxidos semicondutores (p.ex.: WO_3/TiO_2) formando compósitos com melhores propriedades ópticas e catalíticas,^[16] e a inserção de dopantes, o que pode reduzir o E_{BG} e diminuir a taxa de recombinação elétron-lacuna. Para o TiO_2 , a dopagem com ferro vem sendo investigada devido à similaridade entre os raios iônicos do Fe^{3+} e do Ti^{4+} .^[17,18] Em princípio, o dopante deve ser inserido na rede cristalina do óxido; porém, existe um limite na quantidade que pode ser incorporada e, quando este limite é excedido, pode ocorrer a segregação de outra fase cristalina. No caso da dopagem com ferro, pode ocorrer a formação de óxido de ferro ($\alpha-Fe_2O_3$).^[19,20] De modo geral, a inserção de ferro como dopante promove maior aproveitamento da luz visível; porém, nas aplicações decorrentes da conversão de energia solar, o desempenho catalítico do TiO_2 dopado com ferro, $Fe:TiO_2$, ainda apresenta resultados bastante controversos.^[21]

Esta Tese apresenta a síntese de TiO_2 , $Fe:TiO_2$ e os estudos sobre o efeito da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade catalítica para conversão de energia solar. As etapas de preparo e caracterização morfológico-estrutural de amostras de TiO_2 , $Fe:TiO_2$ e de uma mistura $\alpha-Fe_2O_3/TiO_2$ são descritas no Capítulo 4. Em seguida, apresenta-se a preparação de filmes dos óxidos, depositados em eletrodo transparente, e a caracterização das propriedades eletroquímicas destes eletrodos na ausência de luz e sob irradiação com simulador solar. O Capítulo 6 descreve a atividade destes materiais na oxidação de fenol por fotocatalise heterogênea e utilização dos eletrodos como foto-anodos para produção

de H₂ sobre contra-eletrodo de Pt. Os principais resultados e conclusões desta Tese são discutidos no Capítulo 7.

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos deste trabalho e uma breve revisão bibliográfica referente às propriedades gerais do TiO₂ e sua atividade fotocatalítica em aplicações que envolvem a aproveitamento da energia solar.

Referências bibliográficas

-
- [1] Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". Surf. Sci. Rep. **63** (2008) 12, 515-582.
- [2] Nozik, A. J.; Miller, J. R. "Introduction to solar energy conversion". Chem. Rev. **110** (2010) 11, 6443-6445.
- [3] Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C.C.; Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. Int. J. Hydrogen Energy **27** (2002) 10, 991-1022
- [4] Rajeshwar, K. "Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces". J. Appl. Electrochem. **37** (2007) 7, 765-787.
- [5] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation" Chem. Rev. **110** (2010) 11, 6503-6570.
- [6] Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. "Solar energy supply and storage for the legacy and nanolegacy Wolds". Chem. Rev. **110** (2010) 11, 6474-6502.
- [7] Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. "Solar water splitting cells" Chem. Rev. **110** (2010) 11, 6446-6473.
- [8] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, K.; Pettersson, H. "Dye sensitized solar cells" Chem. Rev. **110** (2010) 11, 6595-6663.
- [9] Fujishima, A.; Honda, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". Nature **238** (1972) 37.
- [10] Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. "Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films". Sol. Energy Mater. Sol. Cells **38** (1995) 1-4, 401-410.
- [11] Oliveira, H. G.; Nery, D.C.; Longo, C. "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". Appl. Catal. B **93** (2010) 3-4, 205-211.
- [12] Magrez, A.; Horvath, L.; Smajda, R.; Salicio, V.; Pasquier, N.; Forró, L.; Schwaller, B. "Cellular toxicity of TiO₂ based nanofilaments". ACS Nano **3** (2009) 8, 2274-2280.
- [13] Adams, L.; Lyon, D.; Alvarez, P. J. J. "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions". Water Res. **40** (2006) 19, 3527-3532.
- [14] Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. "Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂". J. Phys. Chem. C **114** (2010) 2, 783-792.
- [15] Tong, T.; Zhang, J.; Tian, B.; Chen, F.; He, D. "Preparation of Fe³⁺ doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation". J. Hazard. Mater. **155** (2008) 572-579.
- [16] Somasundaram, S.; Tacconi, N.; Chenthamarakshan, R. N.; Rajeshwar, K.; De Tacconi, N. R. "Photoelectrochemical behavior of composites metal oxides semiconductor films with a WO₃ matrix and occluded Degussa P-25 TiO₂ particles". J. Electroanal. Chem. **577** (2005) 1, 167-177.

-
- [17] Wang, X. H.; Li, J-G.; Kamiyama, H.; Moriyoshi, Y.; Ishigaki, T. "Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation". *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6804–6809.
- [18] Shannon, R. D. "Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography". *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
- [19] Litter, M. I.; Navío, J. A. "Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors" *J. Photochem. Photobiol. A* **98** (1996) 3, 171-181.
- [20] Wang, Y. Q.; Cheng, H. M.; Hao, Y. Z.; Ma, J. M.; Li, W. H.; Cai, S. M. "Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III) doped TiO₂ nanoparticles". *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 15, 3721-3729.
- [21] Tryba, B. "Increase of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Carbon and Iron Modifications" *Int. J. Photoenergy* **2008** (2008) 721824, 1-15.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

A proposta geral desta Tese de Doutorado consiste em investigar a síntese de TiO_2 e TiO_2 dopado com ferro e avaliar os efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar.

Os objetivos específicos incluem:

- (i) a síntese das amostras de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ através dos métodos sol-gel/hidrotérmico utilizando razão atômica Fe/Ti de 1, 3 e 5 %, visando obter partículas cristalinas com dimensão coloidal;
- (ii) a caracterização das propriedades estruturais das amostras de TiO_2 , $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e de uma mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (com Fe/Ti de 4 %) por difração de raios X e, através do método de Rietveld, a quantificação do teor de TiO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em cada amostra;
- (iii) a avaliação da morfologia, área de superfície e determinação do E_{BG} “óptico” das amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$;
- (iv) a deposição de filmes de TiO_2 , $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre substrato condutor e a investigação das suas propriedades morfológicas e eletroquímicas;
- (v) a avaliação da atividade dos filmes dos óxidos na degradação fotocatalítica de fenol em solução aquosa;
- (vi) o estudo da aplicação dos eletrodos de TiO_2 , $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ como foto-anodos para produção de hidrogênio em célula eletroquímica de dois compartimentos.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de titânio: estrutura e propriedades

O TiO_2 é um óxido semicondutor que pode ser encontrado nas fases cristalinas rutila, anatasa e brookita (Figura 3.1). A construção estrutural destas fases pode ser discutida considerando octaedros de TiO_6 constituídos de um átomo de titânio e seis átomos de oxigênio: na fase rutila, octaedros vizinhos compartilham arestas; na anatasa são compartilhados vértices e, na brookita, vértices e arestas são compartilhados.^[1]

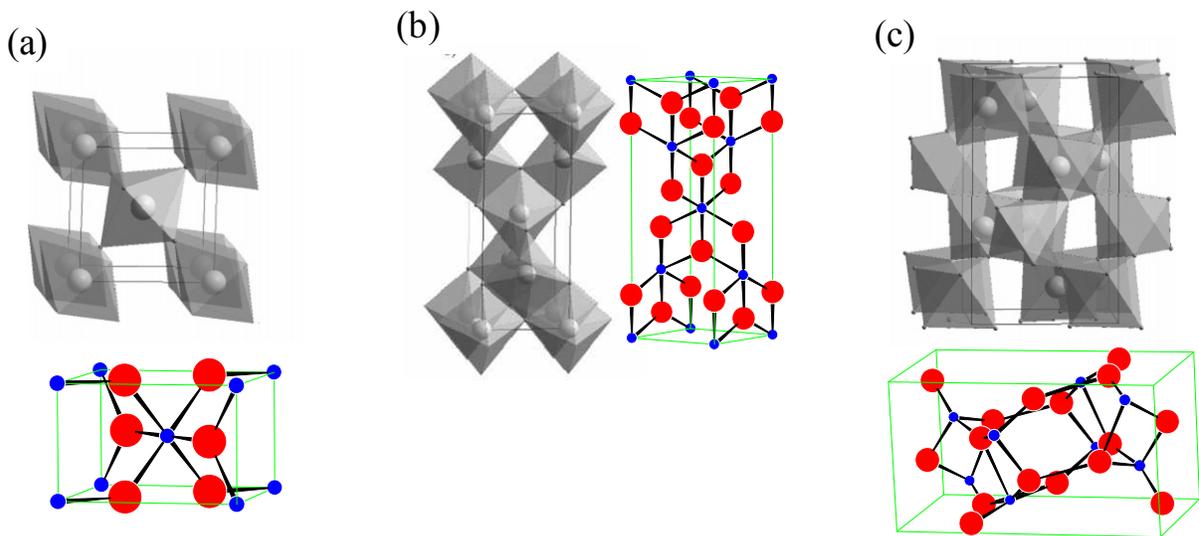


Figura 3.1. Estrutura cristalina das fases (a), rutila (b) anatasa e (c) brookita.^[2]

A fase rutila é a mais estável termodinamicamente e pode ser obtida pelo tratamento térmico do óxido em ca. 700 °C.^[3] Porém, há um estudo que mostra uma relação entre o tamanho de partículas e a estabilidade destas fases cristalinas. Em experimento realizado sob temperatura e pressão constantes, Zhang e Banfield^[4] perceberam que a fase anatasa é mais estável para partículas menores que 11 nm;

brookita para partículas com tamanhos variando de 11 a 35 nm e rutila para aquelas maiores que 35 nm.

O TiO_2 é um semicondutor tipo-n, com E_{BG} de 3,2 eV, que apresenta foto-atividade para radiação com $\lambda < 380$ nm. Este semicondutor apresenta excelente estabilidade química em uma ampla faixa de pH e tem sido utilizado como fotocatalisador em diversos processos que envolvem a conversão de energia solar. Sua atividade catalítica depende de diversos parâmetros, que incluem composição, morfologia, tamanho de partículas, área superficial e estrutura cristalina.

De modo geral, diversos estudos indicam que a fase anatasa apresenta o melhor desempenho fotocatalítico. Para a anatasa, o plano cristalino (1 0 1) é considerado o mais importante devido a sua interação com moléculas de água; para a fase rutila, tal interação tem sido atribuída ao plano (1 1 0).^[5-7] Este parâmetro não tem sido discutido para a fase brookita, provavelmente, devido à dificuldade para sua obtenção. Embora a literatura apresente alguns estudos, as razões para tais diferenças ainda não foram completamente esclarecidas.^[2]

3.2 TiO_2 : estratégias para aumentar o aproveitamento da luz solar

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é observada somente sob radiação UV com $\lambda < 380$ nm, o que corresponde a cerca de 5 % do espectro da energia solar. As estratégias para deslocar a absorção para a região do visível e obter melhor aproveitamento da luz solar incluem o preparo de compósitos (ou óxidos mistos), utilizando TiO_2 e outro semicondutor de E_{BG} menor, e a dopagem do TiO_2 com espécies metálicas ou não-metálicas.

3.2.1 Compósitos ou óxidos mistos

O aproveitamento da radiação visível pode ser melhorado se o TiO_2 for misturado com semicondutores tais como CdSe e WO_3 , que além de absorver em $\lambda > 400$ nm, apresentam as bordas das bandas de condução e valência em posições favoráveis, o que minimiza a recombinação das cargas foto geradas (Figura 3.2). A alta constante dielétrica do WO_3 em relação ao TiO_2 (ϵ corresponde a 300 e 86, respectivamente) também contribui, favorecendo a separação das cargas e o transporte de elétrons através das partículas que constituem o compósito.^[8,9]

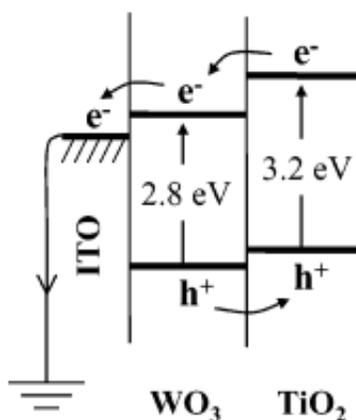


Figura 3.2. Posição relativa das bandas de valência e condução para o compósito de WO_3/TiO_2 depositado sobre eletrodo de vidro revestido com ITO (*Indium doped Tin Oxide*).^[10]

Recentemente Bang e Kamat^[11] investigaram eletrodos nanoestruturados de TiO_2 modificados com CdSe (preparados por método hidrotérmico/solvotérmico) e observaram que, sob radiação visível, os elétrons foto-excitados no CdSe são rapidamente injetados na BC do TiO_2 . De Tacconi et al.^[12], observaram este efeito para filmes de WO_3/TiO_2 preparados por método eletroquímico. Compósitos de WO_3/TiO_2 também foram investigados por Sajjad e colaboradores,^[13] o material preparado com razão molar W/Ti de 4 % apresentou o melhor desempenho catalítico,

com a degradação de 83 % do corante metilorange e 67 % de fenol após 5 h sob radiação visível.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido semicondutor que apresenta E_{BG} de 2,1 eV e posições relativas das bordas das BC e BV similares à do WO_3 ; portanto, sua mistura com TiO_2 deveria resultar em melhor aproveitamento da radiação visível e contribuir para a separação das cargas foto geradas, minimizando sua recombinação. Contudo, existem poucos estudos combinando TiO_2 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, provavelmente, devido à considerável solubilidade da hematita em meio aquoso.^[14,15] Embora não haja discussões na literatura, um outro possível agravante pode estar relacionado à baixa constante dielétrica da hematita ($\epsilon=12$).

A mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ já foi investigada como fotocatalisador para a degradação de O-cresol, ciclohexano, corantes e etc.^[16-19] Em geral, estes estudos têm sido realizados com o óxido disperso em suspensão, ainda há poucos relatos para o material suportado (filmes). Por exemplo, Akhavan e Azimirad^[20] investigaram a atividade catalítica de filmes de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na inativação da bactéria *Escherichia coli*; e o efeito catalítico superior foi atribuído à melhor separação das cargas elétron-lacuna no compósito. Além de facilitar a remoção do catalisador do meio reacional, os filmes de óxidos semicondutores têm sido investigados por permitirem o estudo das propriedades eletroquímicas do material, as quais podem ser correlacionadas com sua atividade catalítica.

Recentemente foram publicados alguns estudos relatando o preparo e as propriedades de nanotubos de TiO_2 (obtidos por anodização de titânio) modificados com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[21-23] Em princípio, espera-se que a estrutura organizada do compósito, disposto perpendicularmente ao substrato, facilite o transporte de cargas contribuindo para melhor desempenho dos eletrodos na conversão de energia solar. Kuang et al.^[20] observaram maior fotocorrente na presença de hematita, mas não avaliaram a

atividade catalítica do material. Jeon et al.^[21] observaram pior desempenho para degradação de fenol (em condições de FH) para os eletrodos “decorados” com hematita; que foi atribuído à maior recombinação das cargas fotogeradas.

3.2.2 Dopagem

A dopagem de semicondutores é uma estratégia que pode ser utilizada para adequar as propriedades eletrônicas do material para uma determinada aplicação. Para o TiO_2 , tais propriedades podem ser alteradas substituindo-se o Ti^{4+} ou O^{2-} da rede cristalina por outras espécies (dopagem substitucional) ou inserindo tais espécies nos interstícios (dopagem intersticial), conforme esquematizado na Figura 3.3. Para que a estrutura cristalina seja mantida, o dopante deve estar presente em baixa concentração.

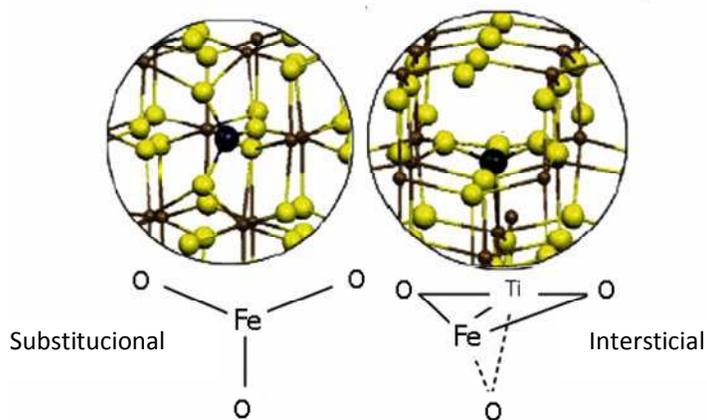


Figura 3.3. Esquema representativo para as possíveis posições do dopante, p. ex., Fe, na estrutura do TiO_2 na fase anatasa (adaptado a partir da referência 24).

A dopagem de um semicondutor pode ocorrer de modo não-intencional, devido à falta de controle durante sua obtenção, ou pode ser obtida intencionalmente, utilizando precursores e condições de síntese adequadas a este propósito. A presença

de dopantes altera a posição do nível de Fermi (E_F)^{*} e a estrutura eletrônica através da inserção de níveis doadores ou aceptores de cargas.

De modo geral, em semicondutores intrínsecos, o E_F encontra-se localizado na metade do intervalo entre as bordas de BV e BC.^[25] Em semicondutores extrínsecos do tipo-n, o E_F localiza-se próximo a BC do semicondutor, logo acima de um nível doador introduzido pelo dopante. No caso de semicondutores tipo-p, o E_F localiza-se logo acima da BV do semicondutor (Figura 3.4).

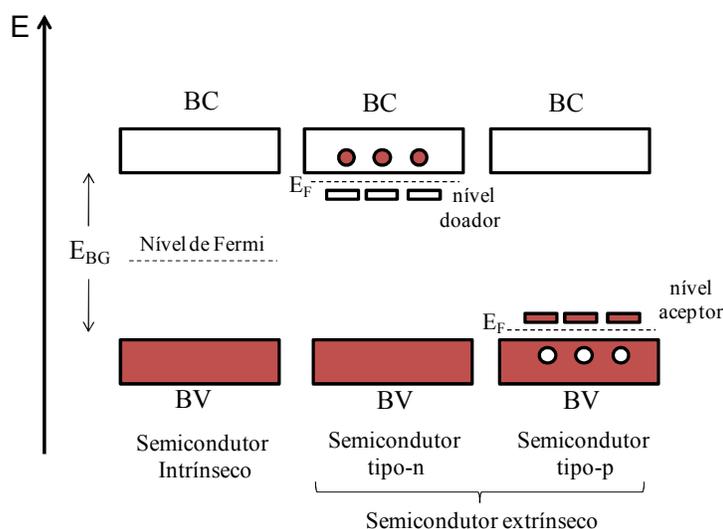


Figura 3.4. Esquema ilustrando os níveis de energia de semicondutor intrínseco e extrínsecos do tipo-n e tipo-p (adaptado a partir da referência 26).

A presença de níveis intermediários torna o intervalo de banda proibida mais estreito, e conseqüentemente, desloca a borda de absorção para regiões de maior comprimento de onda; porém, tais níveis intermediários podem atuar como armadilhas e se tornam centros de recombinação das cargas foto geradas, o que reduz a atividade fotocatalítica do material.^[27]

* Na temperatura de 0 K, o E_F é definido como o nível de energia no qual a probabilidade de ocupação por um elétron é equivalente a $\frac{1}{2}$.

3.2.2.1 Dopantes não-metálicos

De modo geral, existe um grande número de publicações que relatam estudos da inserção de dopantes não-metálicos, tais como enxofre, carbono e nitrogênio na estrutura do TiO_2 ,^[6,28-30] estes materiais podem ser obtidos por procedimentos que incluem o método sol-gel, *sputtering*, deposição química por vapor, etc.^[31] Os dopantes não-metálicos são inseridos em substituição a íons de oxigênio e geralmente não promovem a segregação de fases. Chen et al.^[32] estimaram, por modelos teóricos, que a dopagem com C, N e S introduz níveis de energia adicionais acima da BV do TiO_2 . Estes níveis de energia, responsáveis pelo deslocamento da região de absorção do TiO_2 , poderiam promover maior atividade catalítica sob radiação visível.

Para TiO_2 (anatasa) dopado com nitrogênio, p. ex., Di Valentin et al.^[33] sugeriram que os níveis $2p$ do N estão localizados logo acima da BV, reduzindo o *gap* de energia entre as bandas. Outros pesquisadores também apresentam a mesma explicação para o deslocamento da borda de absorção do $\text{N}:\text{TiO}_2$ para valores maiores de λ no espectro de UV-Vis.^[34-36]

Asahi et al.^[37] prepararam filmes de $\text{TiO}_2:\text{N}$ pelo método de *sputtering* e investigaram sua atividade catalítica, sob radiação com λ variando de 350 a 520 nm, na degradação de azul de metileno e acetaldeído. Lin et al.^[38] prepararam $\text{TiO}_2:\text{N}$ pelo método de micro-emulsão e investigaram sua atividade catalítica na produção de H_2 sob radiação visível, utilizando alcoóis como reagentes de sacrifício. Yuan et al.^[39] também investigaram a produção fotocatalítica de H_2 utilizando $\text{TiO}_2:\text{N}$ preparado pelo tratamento térmico do óxido (350-700 °C) em presença de uréia. Em todos os exemplos citados, os pesquisadores observaram boa atividade catalítica do $\text{TiO}_2:\text{N}$ sob radiação visível.

Conforme comentado anteriormente, a presença do dopante também pode atuar como centro de recombinação de cargas e reduzir a atividade catalítica do TiO_2 . Por exemplo, Mrowetz et al.^[40] investigaram atividade catalítica de $\text{TiO}_2\text{:N}$ na oxidação de HCOO^- e observaram que mesmo que os óxidos tenham apresentado espectros de UV-Vis com absorção na região do visível, os estudos catalíticos não mostraram desempenho superior para os óxidos sob radiação UV ou visível.

A dopagem do TiO_2 com enxofre também tem mostrado resultados promissores para o melhor aproveitamento da luz solar. No entanto, os estudos mostram que a introdução do S^{2-} na rede cristalina deste óxido, em substituição ao O^{2-} , é dificultada devido à diferença dos seus raios iônicos. Em trabalho pioneiro, Umebayashi e colaboradores^[41] prepararam com sucesso TiO_2 dopado com S ($\text{TiO}_2\text{:S}$) a partir de TiS_2 . Posteriormente relataram o bom desempenho catalítico do $\text{TiO}_2\text{:S}$ para degradação de azul de metileno sob radiação visível ($420 < \lambda < 500$ nm).^[42] O método sol-gel também tem sido utilizado para preparar TiO_2 dopado com diferentes espécies.^[43] Ohno e colaboradores^[44] relataram sucesso no preparo de $\text{TiO}_2\text{:S}$ por método sol-gel utilizando tiouréia e isopropóxido de titânio com precursores e excelente atividade catalítica para degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, incluindo azul de metileno e 2-propanol. Contudo, Takeshita et al.^[45] e Sakthivel e Kisch,^[46] utilizando condições de síntese semelhantes, obtiveram resultados distintos. De modo geral, os resultados dependem do método utilizado na obtenção do fotocatalisador e da espécie orgânica utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica.

A dopagem do TiO_2 com carbono ($\text{TiO}_2\text{:C}$) também tem sido investigada. Khan et al.^[47] investigaram a produção foto-eletrólítica de H_2 sob radiação policromática utilizando $\text{TiO}_2\text{:C}$, preparado a partir do tratamento térmico de Ti metálico (850 °C) em atmosfera oxidante utilizando gás natural. $\text{TiO}_2\text{:C}$ obtido pelo

método hidrotérmico também apresentou atividade catalítica para degradação de metilorange sob radiação visível.^[48] A decomposição de 2-propanol na fase gasosa, sob radiação visível, foi investigada por Irie et al.^[49] utilizando TiO₂:C preparado a partir do tratamento térmico de TiC em atmosfera oxidante. Porém, vale ressaltar que em diversos estudos, a caracterização da atividade catalítica do TiO₂ dopado é feita somente sob radiação UV.^[50]

3.2.2.2 Dopantes metálicos

A dopagem do TiO₂ com metais de transição também tem sido investigada.^[51-53] Nagaveni et al.^[54] investigaram a dopagem de TiO₂ com diferentes dopantes metálicos e investigam a atividade catalítica dos óxidos para degradação do poluente 4-nitrofenol. Hoffmann et al.^[55] também realizaram um estudo sistemático com 21 dopantes metálicos para TiO₂ preparado pelo método sol-gel e observaram que a dopagem com os íons Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺ e V⁴⁺ aumentou significativamente a foto-atividade do TiO₂ para a degradação de CHCl₃ sob radiação policromática. No entanto, a dopagem com Al³⁺ e Co²⁺ resultou em materiais com menor atividade catalítica; em estudos mais recentes relataram que a dopagem do TiO₂ com Cr³⁺, V³⁺ e Fe³⁺ promove significativo deslocamento da região de absorção para a região do visível; em contraste, os dopantes La³⁺, Y³⁺, Ag⁺ e Rb⁺ não resultaram em mudanças significativas.^[56]

De modo geral, a comparação dos relatos publicados revela que as propriedades do TiO₂ dopado com metais depende do método de preparo e da concentração do dopante. Fan et al.,^[57] investigaram Cr:TiO₂ preparado por método sol-gel (razão molar Cr/Ti 0,1, 0,5 e 1,0 %) e observaram fase anatasa “pura” para todas as amostras. O aumento no teor do dopante deslocou a borda de absorção do óxido para maiores valores de λ ; contudo, diminuiu a atividade catalítica do óxido

para degradação de acetaldeído. Xin et al.^[58] prepararam Cu:TiO₂ e observaram que não ocorre segregação de fase para os óxidos sintetizados na proporção molar Cu/Ti variando de 0,02 a 3,0 %. A atividade catalítica do Cu:TiO₂ para degradação de Rodamina-B aumentou gradualmente com o aumento do teor de Cu até 0,06 %; a menor atividade catalítica para as outras amostras foi atribuída a vacâncias de oxigênio e centros de recombinação de cargas.

Dentre os dopantes metálicos, o ferro tem sido bastante investigado devido à semelhança entre os raios iônicos dos íons Ti⁴⁺ (0,604 Å) e Fe³⁺ (0,645 Å).^[59,60] Na dopagem, o Fe³⁺ pode ser incorporado na estrutura do TiO₂ em posição intersticiais e/ou por dopagem substitucional, ou seja, ocupando sítios do titânio na rede do TiO₂.

Amostras de Fe:TiO₂ podem ser preparadas por diferentes métodos, incluindo FSP (*Flame Spray Pyrolysis*), coprecipitação e impregnação.^[59,61] O método sol-gel é o mais utilizado porque possibilita maior controle do tamanho de partículas. Geralmente, neste tipo de síntese, alcóxidos ou cloretos de titânio são utilizados como precursores de TiO₂, e como fonte de Fe³⁺ são habitualmente utilizados FeCl₃, Fe(NO₃)₃ ou Fe^{III}acetilacetonato.^[60]

Os estudos têm mostrado que, até certo limite, quanto maior a quantidade inserida do dopante, maior será o deslocamento dos espectros de absorção para a região do visível. Porém, existe um limite na quantidade de dopante que pode ser incorporado; quando este limite é atingido pode ocorrer a segregação de outra fase cristalina. No caso do Fe:TiO₂, pode ocorrer a formação de hematita (α -Fe₂O₃).^[62,63]

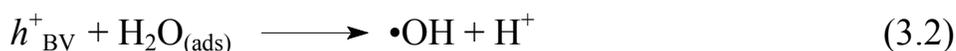
De modo geral, o efeito da dopagem com Fe³⁺ na atividade fotocatalítica do TiO₂ apresenta resultados controversos, que dependem principalmente da concentração de ferro dos precursores e das condições de síntese.^[64] Além disso, a segregação de fases também pode influenciar na atividade catalítica do semicondutor.

3.3 Atividade catalítica do TiO₂ em aplicações que envolvem a conversão de energia solar

3.3.1 Descontaminação de água (e ar) por oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos

O TiO₂ pode ser utilizado para promover a degradação de poluentes orgânicos em água ou ar por fotocatalise heterogênea. Como o mecanismo envolve a formação de radicais hidroxilas (•OH), é considerado um “Processo Oxidativo Avançado” (POA). Os radicais •OH são espécies extremamente reativas capazes de oxidar diversos compostos orgânicos tais como pesticidas, herbicidas, medicamentos e corantes.^[65,66]

Os processos envolvidos podem ser discutidos em termos de reações que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito.^[67] A lacuna (h^+) foto gerada na banda de valência do semicondutor, p. ex., TiO₂, pode reagir com íons OH⁻ e/ou moléculas de H₂O adsorvidos na superfície e formar o radical •OH.



Moléculas de poluentes orgânicos (genericamente, R-H) podem então ser oxidadas pelos radicais •OH (ou diretamente pelas lacunas) produzindo CO₂ e H₂O.



O TiO₂ pode ser usado na forma de partículas em suspensão ou como filme suportado. Apesar do sistema em suspensão geralmente apresentar maior eficiência, a utilização do TiO₂ suportado na forma de filmes vem ganhando destaque devido à

maior facilidade para removê-lo do meio reacional. Além disso, quando o TiO_2 é depositado sobre um substrato condutor, o processo de FH pode ser conduzido sob aplicação de potencial e ser eletroquimicamente assistido (FHE), minimizando-se a recombinação das cargas elétron-lacuna, o que resulta em maior eficiência para a degradação dos poluentes.^[68]

A remoção de poluentes orgânicos por FHE foi investigada recentemente no Grupo, para degradação de fenol em meio aquoso utilizando eletrodos de TiO_2 e contra-eletrodo de Pt, conectados externamente a uma célula solar (ou potenciostato). Para uma concentração inicial de fenol de 50 ppm, após 3 h sob irradiação policromática com simulador solar, observou-se degradação de 78 % do poluente na configuração FHE por conexão com a célula solar ou aplicação de + 0,7 ou + 1,1 V. Em contraste, a degradação de fenol foi de ca. 48 % na condição FH.^[69] Os estudos resultaram no desenvolvimento de um sistema para descontaminação de água,^[70] que está sendo utilizado para degradação dos fármacos estradiol^[71] (um hormônio) e paracetamol.

Em princípio, todos os semicondutores poderiam ser utilizados na purificação de água por FH e FHE; contudo, muitos apresentam fotocorrosão e não são adequados para esta aplicação. O TiO_2 é o material mais utilizado; no entanto, como é ativo somente sob radiação UV, diversos pesquisadores investigam estratégias para aumentar o aproveitamento da radiação solar.

Considerando especificamente amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, os estudos relatados na literatura indicam que o desempenho fotocatalítico para oxidação de poluentes orgânicos depende, principalmente, do teor de dopante e método de síntese. Sonawane et al.^[72] investigaram filmes finos (70 a 155 nm) de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ obtidos pelo método sol-gel e depositados em diferentes substratos por *dip-coating*. Comparando fotocatalisadores com teores diferente de dopante, o melhor desempenho catalítico

(95% de degradação do metilorange após 4 h de irradiação solar) foi observado para o filme de TiO₂ contendo ca. 4 wt % de Fe. Quando comparadas ao TiO₂ “puro”, amostras de Fe:TiO₂, obtidas por método de micro-emulsão com diferentes concentrações de ferro, também apresentaram desempenho catalítico superior para degradação de fenol.^[73]

Navio et al.,^[74] observaram melhor desempenho catalítico de Fe:TiO₂ (preparado com razão Fe/Ti de até 5 %) na degradação de ácido oxálico sob radiação visível. Observação semelhante foi registrada por Teoh et al.^[75] para Fe:TiO₂ preparado por “*spray pirólise*” na degradação de ácido oxálico sob radiação visível ($\lambda > 400$ nm). Fe:TiO₂ também tem sido estudado na degradação de compostos fenólicos e corantes.^[76] Nahan et al.^[77] investigaram a atividade catalítica de Fe:TiO₂ na degradação de fenol sob radiação UV ou visível. Em comparação ao TiO₂ comercial (Degussa-P25), os autores observaram um desempenho catalítico superior para as amostras de Fe:TiO₂ obtidas a partir da tratamento térmico (550 °C, 2 h) de Fe_xTiS₂ em atmosfera oxidante.

A fotodegradação de poluentes orgânicos, incluindo corantes em meio aquoso, também tem sido investigada.^[78] Zhu et al.^[79] observaram desempenho catalítico superior para Fe:TiO₂ (com razão Fe/Ti 0,06 %), preparado por método hidrotérmico, na degradação do corante amarelo-ativo XRG sob radiação visível. Atividade catalítica superior para degradação de azul de metileno (MB) também foi registrada por Wang et al.,^[80] os quais utilizaram partículas de Fe:TiO₂ preparado por método sol-gel suspensas em solução aquosa do poluente. A degradação de MB também foi investigada utilizando filmes constituídos de nanotubos de Fe:TiO₂ preparados por método eletroquímico.^[81] Embora os estudos eletroquímicos não tenham registrado fotocorrente considerável, todos os filmes de Fe:TiO₂ apresentaram atividade catalítica na degradação do poluente sob radiação visível. Contudo, para Fe:TiO₂

obtido por método sol-gel, observou-se menor desempenho catalítico na degradação de azul de metileno.^[82]

A atividade fotocatalítica de Fe:TiO₂ para degradação de compostos orgânicos em fase gasosa também tem sido investigada.^[83,84] Por exemplo, Hung et al.^[85] investigaram a degradação de diclorometano gasoso e observaram melhor desempenho para amostras de Fe:TiO₂ preparadas com razão Fe/Ti de 0,005 %; o aumento na concentração de Fe reduziu a atividade catalítica dos óxidos. Os autores registraram que os óxidos (calcinados a 450 °C) são constituídos das fases anatasa e rutila, sem a presença de hematita como fase segregada, contudo, vale ressaltar que o baixo valor na relação sinal/ruído para os difratogramas de raios X não permitiria observar picos associados à fase hematita em uma eventual segregação de fases.

Os relatos reportados na literatura ainda são controversos e alguns estudos apontam um menor feito catalítico do Fe:TiO₂ na degradação de poluentes orgânicos. Por exemplo, Návio e colaboradores^[86] observaram menor desempenho catalítico de Fe:TiO₂ na oxidação de EDTA ou redução de Cr⁴⁺, que foi atribuído à formação de centros de recombinação de cargas. De modo geral, percebe-se que a atividade catalítica do Fe:TiO₂ depende fortemente do método de síntese e da concentração do dopante. Outro fator que se deve levar em consideração é a espécie orgânica utilizada no teste de foto-atividade dos óxidos dopados.

3.3.2 Produção foto-eletroquímica de H₂

Grande parte do H₂ consumido no mundo ainda é obtido a partir de fontes fósseis (reforma a vapor de gás natural) e somente 5% provêm de fontes renováveis.^[87] As formas mais promissoras de produção de hidrogênio renovável incluem as tecnologias que utilizam a energia solar, tais como a hidrólise

termoquímica, e a produção fotocatalítica e foto-eletoquímica de hidrogênio, utilizando semicondutores.^[88,89]

Existem diversos estudos sobre a produção fotocatalítica de H₂ utilizando eletrodos de óxidos semicondutores. Os semicondutores capazes de decompor água devem apresentar o nível de energia da BC com valor mais negativo que o potencial para formação do hidrogênio (H₂/H₂O), e a borda da BV com nível de energia mais positivo que o mínimo necessário para gerar oxigênio (H₂O/O₂) (Figura 3.5).^[90]

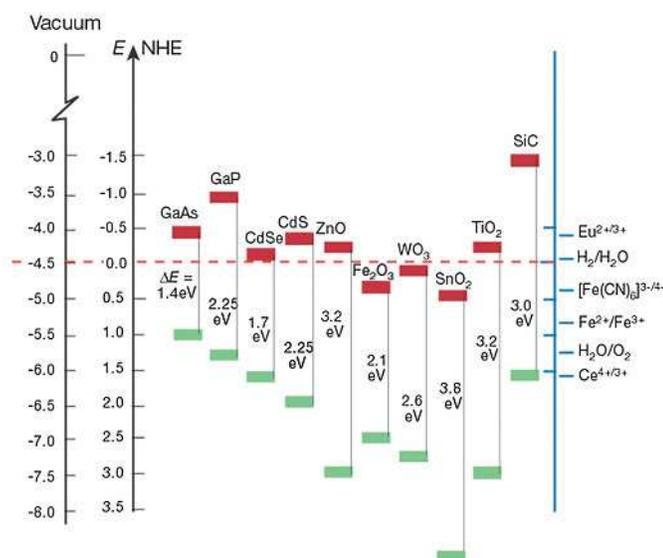


Figura. 3.5. Níveis de energias das bordas de bandas de valência e condução de vários semicondutores em eletrólito aquoso com pH 1. À direita estão apresentados vários pares redox, com potencial relativo ao eletrodo normal de hidrogênio - NHE.^[91]

O TiO₂ destaca-se como o óxido mais investigado devido à sua excelente estabilidade química e posições relativas das BV e BC adequadas.^[92,93] O efeito das posições relativas das bordas das BV e BC foi investigado por Hameed e colaboradores,^[94] que avaliaram a atividade fotocatalítica de α-Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ e NiO para produção de hidrogênio e oxigênio utilizando um laser (355 nm) como fonte de radiação. Para produção de H₂, a ordem de atividade catalítica observada foi NiO > TiO₂ > α-Fe₂O₃ > WO₃. Em seus estudos, o experimento foi realizado em

célula constituída de compartimento único, com os óxidos em suspensão. Nesta configuração, H₂ e O₂ são produzidos simultaneamente; porém, trata-se de um método inviável para escala industrial. A obtenção de H₂ em células foto-eletróquímicas (“*Photoelectrochemical Cell*”, PEC) de dois compartimentos, que possibilita a produção de H₂ separadamente do O₂, apresenta maior viabilidade para aplicações.

Estudos utilizando PEC construída com os compartimentos anódico e catódico separados vêm sendo realizados com a finalidade de (i) evitar a recombinação de H₂ e O₂ e (ii) utilizar eletrólitos com diferentes valores de pH (*chemical bias*). Kitano et al.^[95] utilizaram PEC de dois compartimentos, separados com filme de TiO₂|Ti|Pt, preparados pelo método *sputtering*, para produção de hidrogênio sob radiação visível ($\lambda > 420$ nm). Segundo os autores, os filmes de TiO₂ apresentaram foto-atividade sob radiação visível devido a defeitos no óxido (vacâncias de oxigênios).

A produção foto-eletróquímica de H₂ utilizando TiO₂ dopado com metais ou não-metais também tem sido investigada;^[33,36,96] no entanto, para Fe:TiO₂, ainda existem poucos relatos. Khan et al.^[97] registraram que Fe:TiO₂ apresentou elevada atividade para foto-eletrólise da água sob radiação visível, em estudo realizado em célula de compartimento único, contendo 0,5 g do óxido disperso e sob agitação magnética constante. Para Fe:TiO₂ preparado com razão Fe/Ti de 1,0 wt %, as quantidades de hidrogênio produzido corresponderam a 12,5 $\mu\text{mol-H}_2/\text{h}$ em solução metanol/água e 1,8 $\mu\text{mol-H}_2/\text{h}$ em água pura. Neste caso, o metanol atua como “*hole scavenger*”, reagindo com as lacunas fotogeradas e evitando a recombinação de cargas. Singh et al.^[98] apresentaram estudos eletroquímicos para filmes de Fe:TiO₂ preparados pelo método sol-gel (*spin-coating*) sobre vidro condutor. Os eletrodos apresentaram fotocorrente de 0,92 mA cm⁻² sob polarização em 0 V (*vs* SCE) sob

radiação policromática; os autores mencionaram a potencial aplicação na produção de H₂ solar, porém nenhum estudo foi apresentado.

Recentemente, Dholam et al.^[99] utilizaram eletrodos de TiO₂ dopado com Fe ou Cr para produção de hidrogênio sob radiação visível em PEC de dois compartimentos, contendo soluções com diferentes valores de pH (Δ pH de 14). Ambos os eletrodos dopados apresentaram foto-atividade para produção de hidrogênio; porém, o melhor desempenho foi apresentado pelo Fe:TiO₂.

Embora grandes avanços tenham sido obtidos na produção de “hidrogênio solar”, o baixo rendimento catalítico ainda é o principal problema que deve ser resolvido.^[100,101] De modo geral, os estudos nessa área têm sido direcionados, principalmente, à modificação dos semicondutores e planejamento de novos sistemas foto-eletróquímicos, visando o aumento de eficiência.^[102,103]

3.3.3 Outras aplicações

O TiO₂ também tem sido extensivamente utilizado como foto-eletródo na “célula solar de Grätzel”, dispositivo que apresenta um custo relativamente baixo e até 10% de eficiência na conversão de energia solar em eletricidade.^[104] Nestas células, o foto-eletródo consiste de um filme de TiO₂ depositado sobre vidro condutor e modificado com um corante sensibilizador capaz de aproveitar a radiação visível, um contra-eletródo de Pt e um eletrólito contendo um par redox.^[105,106]

De maneira geral, o princípio de funcionamento de uma célula de TiO₂/corante pode ser descrito conforme o esquema apresentado na Figura 3.6.

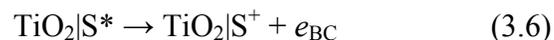
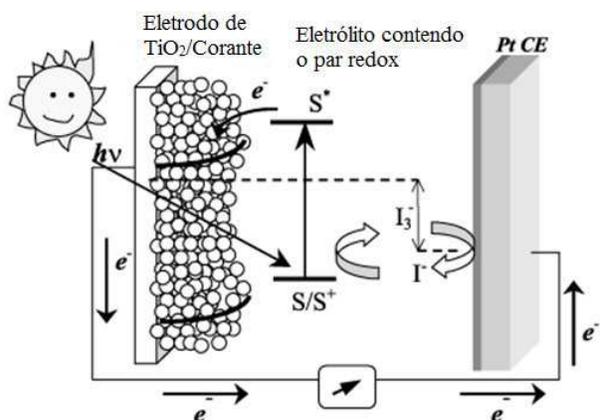


Figura 3.6. Representação de uma célula solar de TiO_2 /corante e as reações envolvidas no processo de conversão de energia solar em energia elétrica.^[107]

Filmes porosos e nanocristalinos de óxidos semicondutores permitem uma melhor difusão do eletrólito e facilitam o transporte de cargas, com isso, podem ser uma boa alternativa para o preparo de células solares.^[108] A obtenção de estruturas organizadas sobre substratos condutores, p. ex., eletrodos transparentes, ainda é limitada devido à carência de metodologia de preparo destes óxidos diretamente no substrato. Recentemente, Liu e Aydil^[109] prepararam nanobastões de TiO_2 (rutila) perfeitamente orientados sobre o substrato condutor, através do método hidrotérmico e observaram que as condições de síntese, tais como, temperatura, tempo e concentração dos reagentes influenciaram no tamanho, comprimento e densidade dos nanobastões obtidos. Os autores observaram que o filme de TiO_2 apresentou crescimento preferencial do plano (0 0 2) da fase rutila; utilizado como foto-eletrólito em “célula de Grätzel”, apresentou corrente de curto-circuito de $\sim 6,1 \text{ mA cm}^{-2}$, potencial de circuito aberto de $\sim 0,71 \text{ V}$ e eficiência de ca. 3%.

Além da organização da estrutura, que contribui para o transporte de elétrons, o aumento na área superficial dos eletrodos pode contribuir para um melhor desempenho das células solares. Em princípio, filmes com elevada área superficial

podem adsorver uma maior quantidade de corante, que “injetam” elétrons na BC do óxido, podendo aumentar a eficiência das células solares. Oh e colaboradores^[110] preparam eletrodos constituídos de nanofios de TiO₂ “decorados” com nanopartículas de TiO₂, visando combinar organização estrutural com o aumento de área superficial dos filmes. Em comparação com eletrodos de TiO₂ “não decorado” os filmes com nanofios de TiO₂ “decorados”, que apresentam maior adsorção de corante, resultaram em células solares com eficiência quase duas vezes maior.

Outra potencial aplicação para o TiO₂ é a redução fotocatalítica de CO₂ a hidrocarbonetos, p. ex., gás metano. Desde a revolução industrial, a concentração de CO₂ tem aumentado drasticamente na atmosfera, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis. Um dos primeiros estudos sobre redução foto-eletrouímica de CO₂ foi apresentado Halmann em 1978.^[111] Nesse estudo, foi utilizado uma célula foto-eletrouímica composta de eletrodo de GaP (tipo-p) como cátodo, eletrodo de carbono como ânodo e solução aquosa contendo CO₂ dissolvido. Quando o semicondutor foi iluminado, observou-se um fluxo de corrente pelo sistema e a presença de ácido fórmico, formaldeído e metanol na solução eletrolítica.

Após o estudo pioneiro apresentado por Halmann,^[111] muitos outros grupos de pesquisas têm estudado diferentes compostos semicondutores visando a fotoredução de CO₂ utilizando radiação solar. Canfield e Frese^[112] conseguiram a fotoredução de CO₂ a metanol utilizando GaAs e InP com CO₂ dissolvido em solução de Na₂SO₄. Mais recentemente, Barton et al.^[113] apresentaram estudos com fotoredução seletiva de CO₂ a metanol utilizando p-GaP em uma célula foto-eletrouímica.

O TiO₂ apresenta-se como potencial candidato na redução de CO₂ a metano. Contudo, estudos revelaram um desempenho melhor quando se utiliza um co-catalisador (geralmente partículas metálicas adsorvidas na superfície do semicondutor). O papel do co-catalisador, p. ex., nanopartículas de Cu, consiste em

receber os elétrons foto-excitados e transferí-los para o CO₂ ou outras espécies adsorvidas na superfície.^[114] Dentre os metais co-catalisadores investigados, Cu, Pt e Pd, são os que têm apresentado melhores resultados. Existe ainda a possibilidade da utilização de misturas de óxidos semicondutores com posições apropriadas das bandas de valências e condução, como por exemplo, óxidos de cobre (CuO ou Cu₂O) e WO₃. Nesse caso, o óxido de cobre (co-catalisador), recebe os elétrons fotogerados e reduz o CO₂ adsorvido à sua superfície.^[115-117]

Varghese et al.^[118] observaram a produção de CH₄ (e outros hidrocarbonetos de cadeias pequenas) sobre eletrodos constituídos de nanotubos de TiO₂ dopado com nitrogênio, na presença de Cu e/ou Pt como co-catalisador. Nesse estudo, a célula foto-eletrólítica contendo o fotocatalisador, vapor de água e CO₂ foi deixada diretamente sob irradiação solar. Amostras gasosas foram coletadas e analisadas em cromatógrafo. Wang et al.^[119] apresentaram estudo similar utilizando CdSe/Pt/TiO₂; neste composto os elétrons promovidos para BC do CdSe (sob radiação visível) são injetados na BC do TiO₂, e então transferidos para nanopartículas de Pt, promovendo a redução do CO₂.

Os estudos também mostram que o produto formado depende do co-catalisador empregado. Wu e colaboradores^[120] investigaram o uso de partículas finas de TiO₂, Cu/TiO₂ e Ag/TiO₂ como fotocatalisadores para redução de CO₂ e observaram a produção de metanol (4,1 μmol/g-h) para o sistema contendo Ag/TiO₂. Em outro estudo, Xia et al.^[121] utilizaram nanocompósitos de TiO₂/nanotubos de carbono e observaram que os principais produtos formados foram etanol e ácido fórmico.

De modo geral, a baixa eficiência também é o principal problema da redução fotocatalítica de CO₂ a hidrocarbonetos; porém, este processo continua sendo investigado como uma alternativa de reciclagem desse gás poluente, visando reduzir sua concentração na atmosfera e produzir combustíveis.^[122-124]

3.4 Referências bibliográficas

- [1] Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Prog. Solid State Chem.* **32** (2004) 1-2, 33-177.
- [2] (a) Beltran, A.; Gracia, L.; Andres, J. "Density functional theory study of the brookite surface and phase transitions between natural titania polymorphs". *J. Phys. Chem.* **110** (2006) 46, 23417-23423.
- (b) Células unitárias construídas com o auxílio do programa *Powder Cell*.
- [3] Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 12, 515-582.
- [4] Zhang, H.; Banfield, J. "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂". *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 15, 3481-3487.
- [5] Hengerer, R.; Bolliger, B.; Erbudak, M.; Grätzel, M. "Structure and stability of anatase TiO₂ (10 1) and (0 0 1) surfaces". *Surf. Sci.* **460** (2000) 1-2, 162-169.
- [6] Ramamoorthy, M.; Vanderbilt, D.; King-Smith, R.D. "1st Principles of calculation of the energetic of stoichiometric TiO₂ surfaces". *Phys. Rev. B* **49** (1994) 23, 16721-16727.
- [7] Henderson, M. A. "The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspect revised" *Surf. Sci. Rep.* **46** (2002) 1-8, 5-308.
- [8] Li, J.; Zhang, J. "Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials". *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 23-24, 3015-3041.
- [9] Chen, X.; Mao, S. S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chem. Rev.* **107** (2007) 41, 2891-2959.
- [10] Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. "Photoinduced hydrophilic conversion of WO₃/TiO₂ layered thin films". *Chem. Mater.* **14** (2002) 11, 2812-2816.
- [11] Bang, J. H.; Kamat, P. V. "Solar cells by design: photoelectrochemistry of TiO₂ nanorod arrays decorated with CdSe". *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 12, 1970-1976.
- [12] De Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Pauporte, T.; Lincot, D. "Pulsed electrodeposition of WO₃/TiO₂ composites films". *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 3, 220-224.
- [13] Sajjad, A. K. L.; Shamaila, S.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J. "One step activation on WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity". *Appl. Catal. B* **91** (2009) 1-2, 397-405.
- [14] Azimov, P. Y.; Bushmin, S. A. "Solubility of minerals of metamorphic and metasomatic rocks in hydrothermal solutions of varying acidity: Thermodynamic modeling at 400-800 °C and 1-5 kbar" *Geochem. Int.* **45** (2007) 12, 1210-1234.
- [15] Diakonov, I. I.; Schott, J.; Martin, F.; Harrichourry, J. C.; Escalier, J. "Iron(III) solubility and speciation in aqueous solution. Experimental study and modeling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300 °C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)_{4(aq)}⁻". *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 15, 2247-2261.
- [16] Pal, B.; Sharon, M.; Nogami, G. "Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties". *Mater. Chem. Phys.* **59** (1999) 3, 254-261.
- [17] Liu, H.; Shon, H. K.; Sun, X.; Vigneswaran, S.; Nan, H. "Preparation and characterization of light responsive Fe₂O₃-TiO₂ composites". *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 13, 5813-5819.
- [18] Peng, L.; Xie, T.; Lu, Y.; Fan, H.; Wang, D. "Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 28, 8033-8041.
- [19] Perkas, N.; Palchik, O.; Brukental, I.; Nowik, I.; Gofer, Y.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. "A mesoporous iron-titanium oxide composite prepared sonochemically". *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 34, 8772-8778.

-
- [20] Akhavan, O.; Azimirad, R. "Photocatalytic property of Fe₂O₃ nanograin chains coated by TiO₂ nanolayer in visible light irradiation". *Appl. Catal. A: Gen.* **369** (2009) 1-2, 77-82.
- [21] Kuang, S.; Yang, L.; Luo, S.; Cai, Q. "Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube array". *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 16, 7385-7388.
- [22] Jeon, T. W.; Choi, W.; Park, H. "Photoelectrochemical and photocatalytic behavior of hematite-decorated titania nanotube arrays: energy level mismatch versus surface specific reactivity". *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 14, 7134-7142.
- [23] Mohapatra, S. K.; Banerjee, S.; Misra, M. "Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanorod-nanotube arrays by filling TiO₂ nanotubes with Fe". *Nanotechnology* **19** (2008) 31, 315601.1-315601.7.
- [24] Di Valentin, C.; Pacchinni, G.; Selloni, A. "Theory of carbon doping of titanium dioxide". *Chem. Mater.* **17** (2005) 26, 6656-6665.
- [25] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*; John Wiley & Sons: New York, **1953**.
- [26] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. "Advanced inorganic chemistry". 6^a ed. John Wiley & Sons: New York, **1999**.
- [27] Takeshita, K.; Yamashita, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H.; Nishijima, K.; Ohno, T. "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A* **177** (2006) 269-275.
- [28] Xie, Y.; Zhao, X.; Chen, Y.; Zhao, Q.; Yuan, Q. "Preparation and characterization of porous C-modified anatase titania films with visible light catalytic activity". *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 12, 3576-3582.
- [29] Tian, H.; Ma, J.; Li, K.; Li, J. "Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange". *Ceram. Int.* **35** (2009) 3, 1289-1292.
- [30] Zhang, X.; Udagawa, K.; Liu, Z.; Nishimoto, S.; Xu, C.; Liu, Y.; Sakai, H.; Abe, M.; Murakami, T.; Fujishima, A. "Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO₂ photocatalyst". *J. Photochem. Photobiol. A* **202** (2009) 5, 39-47.
- [31] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation". *Chem. Rev.* **110** (2010) 11, 6503-6570.
- [32] (a) Chen, X.; Glans, P. A.; Qiu, X.; Dayal, S.; Jennings, W. D.; Smith, K. E.; Burda, C.; Guo, J. "X-ray spectroscopic study of the electronic structure of visible-light responsive N-, C- and S- doped TiO₂". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **162** (2008) 2, 67-73.
- (b) Chen, X.; Burda, C. "The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S- doped TiO₂ nanomaterials". *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 15, 5018-5019.
- [33] Di Valentin, C.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E. "N-doped TiO₂: Theory and experiment". *Chem. Phys.* **339** (2007) 28-35.
- [34] Belver, C.; Bellod, R.; Fuerte, A.; Fernandez-Garcia, M. "Nitrogen-containing TiO₂ photocatalysts - Part 1. Synthesis and solid characterization". *Appl. Catal. B* **65** (2006) 301-308.
- [35] Kobayakawa, K.; Murakami, Y.; Sato, Y. "Visible light active N doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea". *J. Photochem. Photobiol. A* **170** (2005) 2, 177-179.
- [36] Torres, G. R.; Lindgren, T.; Lu, J.; Granqvist, C. G.; Lindquist, S. E. "Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation". *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5995-6003.
- [37] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides". *Science* **293** (2001) 5528, 269-271.
- [38] Lin, W. C.; Yang, W. D.; Huang, I. L.; Wu, T. S.; Chung, Z. J. "Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO_{2-x}N_x Catalyst". *Energy Fuels* **23** (2009) SI, 2192-2196.

- [39] Yuan, J.; Chen, M.; Shi, J.; Shangguan, W. "Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride". *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 10, 1326-1331.
- [40] Mrowetz, M.; Balcerski, W.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. "Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination". *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 45, 17269-17273.
- [41] (a) Umabayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. "Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping". *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3, 454-456.
- (b) Umabayashi, T.; Yamaki, T.; Yamamoto, S.; Miyashita, A.; Tanaka, S.; Sumita, T.; Asai, K. "Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies". *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 5156-5160.
- [42] Umabayashi, T.; Yamaki, T.; Tanaka, S.; Asai, K. "Visible light induced degradation of methylene blue on S doped TiO₂". *Chem. Lett.* **32** (2003) 4, 330-331.
- [43] Akpan, U. G.; Hameed, B. H. "The advancements in sol-gel method of doped TiO₂ photocatalysts". *Appl. Catal. A* **375** (2010) 1, 1-11.
- [44] (a) Ohno, T.; Mitsui, T.; Matsumura, M. "Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light". *Chem. Lett.* **32** (2003) 4, 364-365.
- (b) Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umabayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M. "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light". *Appl. Catal. A* **265** (2004) 1, 115-121.
- [45] Takeshita, K.; Yamakata, A.; Ishibashi, T.A.; Onishi, H.; Nishijima, K.; Ohno, T. "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **177** (2006) 2-3, 269-275.
- [46] Sakthivel, S.; Kisch, H. "Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen doped titanium dioxide". *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 5, 487-490.
- [47] Khan, S.U.M.; Al-Shahry, M.; Ingler Jr., W.B. "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂". *Science* **297** (2002) 5590, 2243-2245.
- [48] Li, H. Y.; Wang, D. J.; Fan, H. M.; Wang, P.; Jian, T. F.; Xie, T. F. "Synthesis of highly efficient C-doped TiO₂ photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties". *J. Colloid Interface Sci.* **354** (2011) 1, 175-180.
- [49] Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. "Carbon doped anatase TiO₂ powders as a visible light sensitive photocatalyst". *Chem. Lett.* **32** (2003) 8, 772-773.
- [50] Lim, G. T.; Kim, K. H.; Park, J.; Ohk, S. H.; Kim, J. H.; Cho, D. L. "Synthesis of carbon doped photocatalytic TiO₂ nano-powders by AFD process". *J. Ind. Eng. Chem.* **16** (2010) 5, 723-727.
- [51] Gracia, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A.; Gonzalez-Elipe, A. R. "Structural, optical, and photoelectrochemical properties of Mⁿ⁺-TiO₂ model thin film photocatalysts". *J Phys. Chem. B* **108** (2004) 45, 17466-17476.
- [52] Emeline, A. V.; Furubayashi, Y.; Zhang, X.; Jin, M.; Murakami, T.; Fujishima, A. "Photoelectrochemical behavior of Nb-doped TiO₂ electrodes". *J Phys. Chem. B* **109** (2005) 51, 24441-24444.
- [53] Chattopadhyay, J.; Kim, H. R.; Moon, S. B.; Pak, D. "Performance of tin doped titania hollow spheres as electrocatalysts for hydrogen and oxygen production in water electrolysis". *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 13, 3270-3280.
- [54] Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Madras, G. "Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2±δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method". *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 52, 20204-20212.
- [55] Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. "The hole of metal ion dopants in quantum size TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics". *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 51, 13669-13679.
- [56] Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. "Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂". *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 2, 783-792.

-
- [57] Fan, X.; Chen, X.; Zhu, S.; Li, Z.; Yu, T.; Ye, J.; Zou, Z. "The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂" *J. Mol. Catal. A* **284** (2008) 1-2, 155–160.
- [58] Xin, B.; Wang, P.; Ding, D.; Liu, J.; Ren, Z.; Fu, H. "Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity". *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 9, 2569–2574.
- [59] Shannon, R. D. "Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography". *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
- [60] Tryba, B. "Increase of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Carbon and Iron Modifications" *Int. J. Photoenergy* **2008** (2008) 721824, 1-15.
- [61] Wang, C. Böttcher, C.; Bahnemann, D. W.; Dohrmann, J. K. "A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity". *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 9, 2322–2329.
- [62] Litter, M. I.; Navío, J. A. "Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors" *J. Photochem. Photobiol. A* **98** (1996) 3, 171-181.
- [63] Wang, Y. Q.; Cheng, H. M.; Hao, Y. Z.; Ma, J. M.; Li, W. H.; Cai, S. M. "Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III) doped TiO₂ nanoparticles". *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 15, 3721-3729.
- [64] Nahar, M. S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S.; Kuroda, S. "Comparative assessment of the efficiency of Fe-doped TiO₂ prepared by two doping methods and photocatalytic degradation of phenol in domestic water suspensions". *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8** (2007)4, 286–291.
- [65] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.* **95** (1995) 1, 69-96.
- [66] Iisz, I.; Dombi, A.; Mogyorósi, K.; Farkas, A.; Dékány, I.; "Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis". *Appl. Catal. B* **39** (2002) 3, 247-256.
- [67] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catal. Today* **53** (1999) 1, 51-59.
- [68] Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. "Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **38** (1995) 1-4, 401-410.
- [69] Oliveira, H. G.; Nery, D.C.; Longo, C. "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". *Appl. Catal. B* **93** (2010) 3-4, 205-211.
- [70] "Sistema para purificação de água utilizando um eletrodo de TiO₂ nanocristalino para remoção de poluentes orgânicos". Autores: Cláudia Longo, Matheus P. Paschoalino, Haroldo G. Oliveira. A patente do invento foi providenciada junto ao INPI pela Inova, Agência de Inovação da Unicamp. INPI Protocolo 018090014944, 26/Março/2009.
- [71] Oliveira, H. G.; Silva, E. D.; Longo, C. "Electrochemical and photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ photoelectrodes". *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, v. 7770, p. 777006-1-777006-9, **2010**.
- [72] Sonawane, R. S.; Kale, B. B.; Dongare, M. K. "Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating". *Mater. Chem. Phys.* **85** (2004) 1, 52-57.
- [73] Adán, C.; Bahamonde, A.; Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A. "Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation". *Appl. Catal. B* **72** (2006) 1, 11-17.
- [74] Navío, J. A.; Colón, G.; Litter, M. I.; Bianco, G. N. "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron (III) acetylacetonate," *J Molec. Catal. A* **106** (1996) 3, 267–276.
- [75] Teoh, W. Y.; Amal, R.; Mädler, L.; Pratsinis, S. E. "Flame sprayed visible light-active Fe-TiO₂ for photomineralisation of oxalic acid". *Catal. Today* **120** (2007) 2, 203–213.

-
- [76] Ten, C. M.; Mohamed, A. R. "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review". *J Alloys Comp.* **509** (2011) 5, 1648-1660.
- [77] Nahar, M. S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S. "Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles". *Chemosphere* **65** (2006) 11, 1976-1982.
- [78] Yen, C. C.; Wang, D. Y.; Shih, M. H.; Chang, L. S.; Shih, H.C. "A combined experimental and theoretical analysis of Fe implanted TiO₂ modified by metal plasma ion implantation". *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 22, 6865-6870.
- [79] Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M. "Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water," *J. Mol. Catal. A* **216** (2004) 1, 35-43.
- [80] Wang, B.; Li, Q.; Wang, W.; Li, Y.; Zhai, J. "Preparation and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application" *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 8, 3473-3479.
- [81] Sun, L.; Li, J.; Wang, C. L.; Li, S. F.; Chen, H. B.; Lin, C. J. "An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 10, 1875-1880.
- [82] Fabrega, C.; Andreu, T.; Cabot, A.; Morante, J. R. "Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: an EPR study". *J. Photochem. Photobiol. A* **211** (2010) 2-3, 170-175.
- [83] Zhou, M.; Yu, J.; Cheng, B. "Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method". *J. Hazard. Mater.* **137** (2006) 3, 1838-1847.
- [84] Piera, E.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Zorn, M. E.; Anderson, M. A. "Relationship concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst". *Appl. Catal., B* **46** (2003) 4, 671-685.
- [85] Hung, W. C.; Fu, S. H.; Tseng, J. J.; Chu, H.; Ko, T. H. "Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method". *Chemosphere* **66** (2007)11, 2142-2151
- [86] Navio, J. A., Testa, J. J., Djedjeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., Litter, M. I. "Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II. Photocatalytic properties," *Appl. Catal. A* **178** (1999) 2, 191-203.
- [87] Guo, L. J.; Zhao, L.; Jing, D. W.; Lu, Y. J.; Yang, H. H.; Bai, B. F.; Zhang, X. M.; Ma, L. J.; Wu, X. M. "Solar hydrogen production and its development in China. *Energy* **34** (2009) 1073-1090.
- [88] Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrel, C. C. "Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related perspective. *Int. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 10, 991-1022.
- [89] Rajeshwar, K. "Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces". *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 7, 765-787.
- [90] Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. "Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis". Spring Science, LCC, NY, **2008**.
- [91] Grätzel, M. "Photoelectrochemical cell". *Nature* **414** (2001) 6861, 338-344.
- [92] Nowotny, J.; Bak, T.; Nowotny M.K.; Sheppard, L.R. "Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties" *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 14, 2609-2629.
- [93] Rajeshwar, K.; McConnell, R.; Licht, S. "Solar hydrogen generation: toward a renewable energy future". Springer-Verlag New York, LLC, **2008**.
- [94] Gondai, M. A.; Hameed, A.; Yamani, Z. H.; Suwaiyan, A. "Laser induced photo-catalytic oxidation/splitting of water over α -Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ and NiO catalyst: activity comparison". *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 1-2, 111-115.
- [95] Kitano, M.; Takeuchi, M.; Matsouka, M.; Thomas, J. M.; Ampo, M. "Photocatalytic water splitting using Pt-loading visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts". *Catal. Today* **120** (2007) 2, 133-138.

-
- [96] Jing, D. W.; Zhang, Y. J.; Guo, L. J. "Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution". *Chem. Phys. Lett.* **415** (2005) 1-3, 74-78.
- [97] Khan, M. A.; Woo, S. I.; Yang, O.-B. "Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction". *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 20, 5345-5351.
- [98] Singh, A. P.; Kumari, S.; Shrivastav, R.; Dass, S.; Satsangi, V. R. "iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen". *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 20, 5363-5368.
- [99] Dholam, R.; Patel, N.; Miotello, A. "Hydrogen production by photocatalytic water splitting using Cr- Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst". *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 13, 5337-5346.
- [100] Matsuoka, M.; Kitano, M.; Takeuchi, M.; Tsujimaru, K.; Anpo, M.; Thomas, J. M. "Photocatalysis for new energy production recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production". *Catal. Today* **122** (2007) 1, 51-61.
- [101] Murphy, A.B.; Barnes, P.R.F.; Randeniya, L.K.; Plumb, I.C.; Grey, I.E.; Horne, M.D.; Glasscock, J.A. "Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes" *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 14, 1999-2017.
- [102] Kelly, N. A.; Gibson, T. L. "Solar energy concentrating reactors for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting". *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 22, 6420-6431.
- [103] Ni, M.; Leung, L. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. "A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO₂ for hydrogen production". *Renew Sustain Energy Rev.* **11** (2007) 3, 401-425
- [104] Oregan, B.; Grätzel, M. "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature* **353** (1991) 737-740.
- [105] Grätzel, M. "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. Photobiol. A* **164** (2004) 1-3, 3-14.
- [106] Longo, C.; Freitas, J.; De Paoli, M. A. "Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte". *J. Photochem. Photobiol. A* **159** (2003) 1, 33-39.
- [107] Longo, C., A. De Paoli, M., "Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials" *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 6, 889-901.
- [108] Grätzel, M. "Dye-sensitized solar cells". *J. Photo. Chem. Photobiol. C* **4** (2003) 2, 145-153.
- [109] Liu, B.; Aydil, E. S. "Growth of oriented single crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells". *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11, 3985-3990.
- [110] Oh, J. K.; Lee, J. K.; Kim, H. S.; Han, S. B.; Park, K. W. "TiO₂ branched nanostructure electrodes synthesized by seeding method for dye-sensitized solar cells". *Chem. Mater.* **22** (2010) 3, 1114-1118.
- [111] Halman, M. "Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide on p-type gallium-phosphide in liquid junction solar-cells". *Nature* **275** (1978) 5676, 115-116.
- [112] Canfield, D.; Frese, K. W. "Reduction of carbon-dioxide to methanol on n-GaAs and p-GaAs and p-InP: effect of crystal-face, electrolyte and current-density". *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 8, 1772-1773.
- [113] Barton, E. E.; Rampulla, D. M.; Bocarsly, A. B. "Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell". *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 20, 6342-6344.
- [114] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces-principles, mechanisms, and selected results". *Chem. Rev.* **95** (1995) 3, 735-758.
- [115] Adachi, K.; Ohta, K.; Mijuma, T. "Photocatalytic reduction of carbon-dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium-dioxide". *Sol. Energy* **53** (1994) 2, 187-190.
- [116] Koffyberg, F. P.; Benko, F. A. "A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-Type CuO". *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2, 1173- 1176

-
- [117] Nakaoka, K.; Ueyama, J.; Ogura, K. "Photoelectrochemical behavior of electrodeposited CuO and Cu₂O thin films on conducting substrates". *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) 10, C661–C665.
- [118] Varghese, O. K.; Paulose, M.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A. "High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels". *Nano Lett.* **9** (2009) 2, 731-737.
- [119] Wang, C.; Thompson, R. L.; Baltrus, J.; Matranga, C. "Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/TiO₂ heterostructured catalysts". *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 1, 48–53.
- [120] Wu, J. C. S.; Wu, T.-H.; Chu, T.; Huang, H.; Tsai, D. "Application of optical-fiber photoreactor for CO₂ photocatalytic reduction". *Top. Catal.* **47** (2008) 3-4, 131–136.
- [121] Xia, X.-H.; Jia, Z.-J.; Yu, Y.; Liang, Y.; Wang, Z.; Ma, L.-L. "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O". *Carbon* **45** (2007) 4, 717–721.
- [122] Xia, X.H.; Jia, Z.J.; Yu, Y.; Liang, Y.; Wang, Z.; Ma, L.L. "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O" *Carbon* **45** (2007) 4, 717-721.
- [123] Nishimura, A.; Komatsu, N.; Mitsui, G.; Hirota, M.; Hu, E. "CO₂ reforming into fuel TiO₂ photocatalyst and gas separation membrane". *Catal. Today* **148** (2009) 3; 341-349.
- [124] Koci, K.; Mateju, K.; Obalava, L.; Krejcikova, S.; Lacny, Z.; Placha, D.; Capek, L.; Hospodkova, A.; Solcova, O. "Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂" *Appl. Catal. B* **96** (2010) 3, 239-244.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

4.1 Introdução

O TiO_2 é o óxido semicondutor mais investigado como fotocatalisador em processos relacionados à conversão de energia solar; devido à sua estabilidade química, é utilizado como fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso ou ar, na produção de H_2 pela foto-eletrólise da água e na redução de CO_2 .

A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende de diversos parâmetros, tais como a fase cristalina, a morfologia, o tamanho de partículas e a área superficial. Como os processos fotocatalíticos ocorrem na sua superfície, o aumento da área superficial pode aumentar a eficiência do processo devido ao maior contato do poluente orgânico com o semicondutor.

Conforme já discutido, devido ao elevado valor do E_{BG} , o TiO_2 é foto-ativo somente sob radiação ultravioleta. Considerando que a radiação UV corresponde a menos de 5% da radiação solar, diversas pesquisas tem sido dedicadas à dopagem do TiO_2 com metais de transição, visando deslocar a absorção para a região visível. Porém, existe um limite para a quantidade de dopante que pode ser incorporada na estrutura do semicondutor e, se este limite for excedido, pode ocorrer segregação de fases.^[1] Embora a literatura apresente um grande número de relatos referentes à dopagem, poucos estudos discutem sobre as mudanças estruturais decorrentes da inserção do dopante e/ou a segregação de fases em amostras de TiO_2 dopado com espécies metálicas.

Este capítulo discute a síntese de amostras de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ sintetizadas pelo método sol-gel seguido de tratamento hidrotérmico, e a investigação das suas

propriedades morfológicas e estruturais. Antes de discutir os resultados obtidos, apresentam-se brevemente os fundamentos das técnicas utilizadas.

4.2 Fundamentos das técnicas utilizadas para caracterização das propriedades de óxidos

4.2.1 Difração de raios X e o método de Rietveld

A difração de raios X (XRD), pelo método de difração do pó, é uma das mais importantes técnicas de caracterização estrutural de materiais sólidos cristalinos e policristalinos. Os difratogramas obtidos podem ser comparados a padrões disponíveis em banco de dados específicos do *Joint Committee on Powder Diffraction* (JCPDS).

A técnica consiste em irradiar uma amostra com feixe de raios X ($0,5\text{\AA} < \lambda < 2\text{\AA}$) e analisar com um detector o padrão produzido pelos raios X difratados. Se a amostra é constituída de átomos arranjados no espaço de maneira periódica, o padrão difratado consiste de picos de intensidade em função do ângulo de espalhamento. De acordo com a lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), estes picos são sinais de interferências construtivas dos raios X espalhados. As posições, intensidades relativas e largura dos picos do difratograma permitem identificar as fases cristalinas da amostra.

A análise dos resultados utilizando o método de Rietveld permite obter informações quantitativas tais como parâmetros de rede, percentuais de fases cristalinas na amostra, tamanho médio de cristalitos e tensões na rede cristalina.

O método de Rietveld foi aplicado originalmente para o refinamento de intensidades obtidas por espalhamento de nêutrons para monocristais.^[2] Entretanto,

esse método vem sendo usado com bastante sucesso para medidas de difração de raios X obtidas para amostras em pó.^[3,4]

O refinamento Rietveld* trata-se de um método no qual o perfil de um difratograma experimental é ajustado considerando o perfil calculado para aquela amostra. Os ajustes visam minimizar a diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do difratograma; a quantidade a ser minimizada é a função residual M (Eq. 4.1).

$$M = \sum_{\theta=1}^N w_i [I_{\theta} - I_{c\theta}]^2 \quad (4.1)$$

onde I_{θ} é a intensidade observada (ou experimental), $I_{c\theta}$ é a intensidade calculada em um determinado valor de θ e w_i é o peso para cada intensidade.

O somatório cobre todos os pontos (N) medidos ao longo de θ . O valor de $I_{c\theta}$ pode ser encontrado a partir da soma das contribuições de reflexões de Bragg próximas do valor de θ em questão.

$$I_{c\theta} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + I_{b\theta} \quad (4.2)$$

onde:

- S é o fator de escala;
- K representa os índices de Miller ($h k l$) para uma dada flexão de Bragg;
- L_K é uma variável que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

* Esta seção descreve somente os princípios gerais do refinamento Rietveld. A descrição matemática do modelo, que é muito complexa, pode ser encontrada em: Young, R.A.; "The Rietveld Method" Oxford University Press Inc., New York, 1993, p-44.

- ϕ é uma função de perfil do pico, normalmente uma Gaussiana, Lorentziana ou combinação de ambas;
- $2\theta_k$ é o centro da função de perfil ϕ ;
- P_k é uma função que descreve a orientação preferencial da amostra;
- A é um fator de absorção;
- $I_{b\theta}$ é a intensidade da linha de base, que representa a parte do feixe espalhada independentemente de θ ;
- F_k é o fator de estrutura.

As funções necessárias ao cálculo de $I_{c\theta}$, apresentadas na Eq. 4.2 incluem variáveis relacionadas às características do cristal, isto é, são funções das propriedades da amostra analisada. No cálculo de $I_{c\theta}$ os parâmetros de rede são relacionados com a variável $2\theta_k$ pela lei de Bragg. O tamanho médio dos cristalitos e a tensão na rede cristalina (*strain*) estão relacionados com a largura da curva de perfil de pico e podem ser obtidos por cálculos secundários a partir de variáveis obtidas durante o refinamento.

A formulação de uma função adequada para descrever o formato dos picos é fundamental no refinamento de Rietveld. No caso da difração de nêutrons (usado em comprimento de onda fixo) os picos são descritos por uma função Gaussiana (Eq. 4.3).

$$G_{ik} = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right] \quad (4.3)$$

onde H_k é a largura do pico a meia altura (*full width at half-maximum* – FWHM), $2\theta_i$ é o ângulo de espalhamento do ponto i , e θ_k é o ângulo de Bragg para a

reflexão k . A dependência angular do FWHM para um pico descrito por função Gaussiana pode ser dado por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (4.4)$$

onde U , V e W são parâmetros independentes de θ_k .

No difratograma de raios X obtidos para o pó, o formato dos picos é descrito por função que apresenta contribuições Gaussianas e Lorentziana.

O programa computacional GSAS (*General Structure Analysis System*), utilizado no tratamento de dados apresentado, fornece os ajustes dos perfis de picos com base na função pseudo-Voigt (pV)[†], com contribuições Gaussiana e Lorentziana. Dessa forma, a contribuição Lorentziana para FWHM é apresentada na Eq. 4.5.

$$H_k = X \tan \theta_k + Y / \cos \theta_k \quad (4.5)$$

A estimativa do tamanho médio de cristalitos (D_c) pode ser feita utilizando-se a equação de Debye-Scherrer^[5] (Eq. 4.6).

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.6)$$

onde K é a constante de Scherrer ($0,89 < K < 1$), λ é o comprimento de onda dos raios X, D é o tamanho médio de cristalito e β é o alargamento do pico do difratograma.

O parâmetro β pode ser relacionado à contribuição Lorentziana ($Y/\cos\theta_k$) mostrada na Eq. 4.5, onde X e Y são variáveis que podem ser determinadas pelo refinamento Rietveld. Dessa forma, para que o tamanho médio de cristalitos seja

[†] $pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)$; onde η é um parâmetro que define a contribuição da função Lorentziana e $(1-\eta)$ da função Gaussiana para o perfil do pico no difratograma.

estimado, deve-se levar em consideração somente a contribuição Lorentziana que descreve os picos do difratograma.

Vale ressaltar que o refinamento Rietveld não é um método de determinação direta das propriedades de uma amostra; trata-se de uma aproximação na qual ajustam-se os parâmetros (os valores iniciais), utilizados para simulação do difratograma experimental, até que a curva de intensidade calculada e a curva de intensidade medida sejam convergentes. Portanto, os resultados obtidos dependem de como o refinamento foi conduzido.

Os critérios para avaliar se o ajuste é satisfatório incluem os fatores R_{wp} (*Weighted factor*) e R_{exp} (*Expected factor*), apresentados nas Equações 4.7 e 4.8. A razão entre esses dois parâmetros é conhecida como *Goodness-of-fit* (χ^2), o qual deve se aproximar de 1 ($R_{wp}=R_{exp}$).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{\theta} w_i |I_{\theta} - I_{c\theta}|^2}{\sum_{\theta} w_i I_{\theta}^2} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i I_{\theta}^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

onde N é o número de pontos I_{θ} considerados e P é o número de parâmetros refinados.

4.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma importante técnica de caracterização estrutural. Devido à possibilidade de investigação de sistemas não organizados, como vidro e líquidos, esta técnica vem sendo utilizada no estudo de

diversos materiais e nas diferentes áreas da ciência tais como física, química e biologia.

O princípio da técnica de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nas camadas mais internas (1s e 2p) de um átomo, através da absorção de raios X. No experimento de XAS, no modo de transmissão, mede-se o coeficiente de absorção de uma amostra (μ) em função da energia dos fótons (E_{fot}) incidentes. O coeficiente de absorção pode ser expresso a partir dos valores de intensidades de radiação incidente (I_0) e transmitidas (I) de acordo com a Eq. 4.9.

$$\mu(E_{fot}) = \ln \frac{I_0}{I} \quad (4.9)$$

Um espectro de XAS típico apresenta três regiões principais (Figura 4.1).

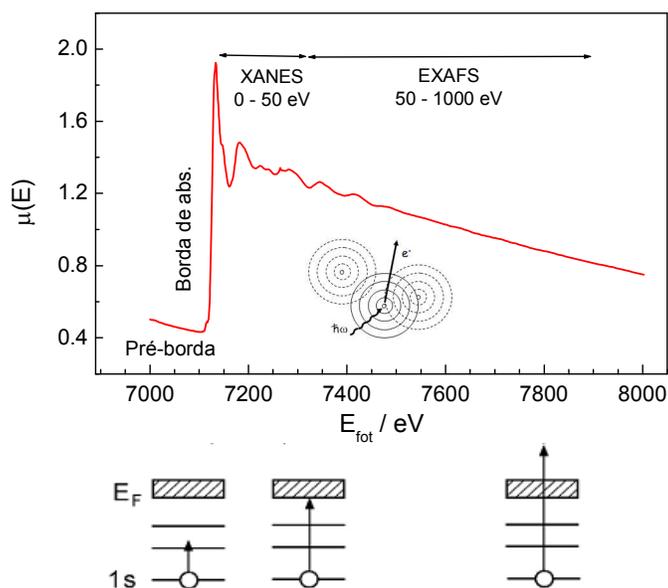


Figura 4.1. Espectro representativo de XAS destacando as regiões de pré-borda, borda de absorção, XANES e EXAFS.

Na região de pré-borda ocorrem transições eletrônicas causadas pela absorção de fótons com energia menor que a energia de ligação. Essas transições

só ocorrem se o átomo absorvedor possuir estados desocupados ou parcialmente desocupados. Quando o fóton incidente possui energia suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis mais internos, é observado um aumento abrupto do coeficiente de absorção, correspondendo à borda de absorção. Quando o elétron envolvido na transição pertence à camada 1s, a borda é chamada de borda-K, no caso da camada 2p, denomina-se borda-L.

Na região acima da borda de absorção ocorrem transições eletrônicas para o estado contínuo, ou seja, o elétron deixa o átomo absorvedor. Esta parte do espectro de XAS é composta pelas regiões XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

A região XANES, que corresponde à região de energia de até 50 eV acima da borda de absorção, apresenta informações de estado de oxidação e número de ligantes do átomo absorvedor. A região EXAFS compreende a faixa de energia de 50 até 1000 eV acima da borda de absorção. Nesta região é possível obter informações como distâncias de ligações, número de coordenação e espécies vizinhas ao átomo absorvedor. De modo geral, o processo físico relacionado às oscilações de absorção na região de EXAFS envolve a interferência entre as ondas emitidas e as ondas retro-espalhadas pelo átomo absorvedor.

Existem critérios bem estabelecidos para o tratamento dos dados de XAS que são descritos em livros, artigos e tutoriais de *softwares* específicos.^[6,7] A Figura 4.2 apresenta as etapas utilizadas no tratamento dos dados, obtidos na borda-K de Fe, para amostra de hematita. De modo geral, o procedimento padrão para o tratamento dos dados de EXAFS consiste em:

- (a) converter as intensidades de absorção (experimentais) em coeficiente de absorção (μ) e construir uma curva de μ em função da energia dos raios X;
- (b) subtrair a região de pré-borda de absorção;

- (c) normalizar os espectros EXAFS;
- (d) expressar as oscilações EXAFS em termos de frequência da onda retro-espalhada pelo átomo absorvedor. As oscilações EXAFS $\chi(k)$ são geralmente multiplicadas por k^n ($n = 1, 2$ ou 3) visando a intensificação do sinal;
- (e) transformar a $\chi(k)$ para espaço real através de Transformada de Fourier (FT) (a FT fornece uma função de distribuição radial, onde os picos obtidos são atribuídos às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor);
- (f) ajustar as curvas experimentais a valores calculados.

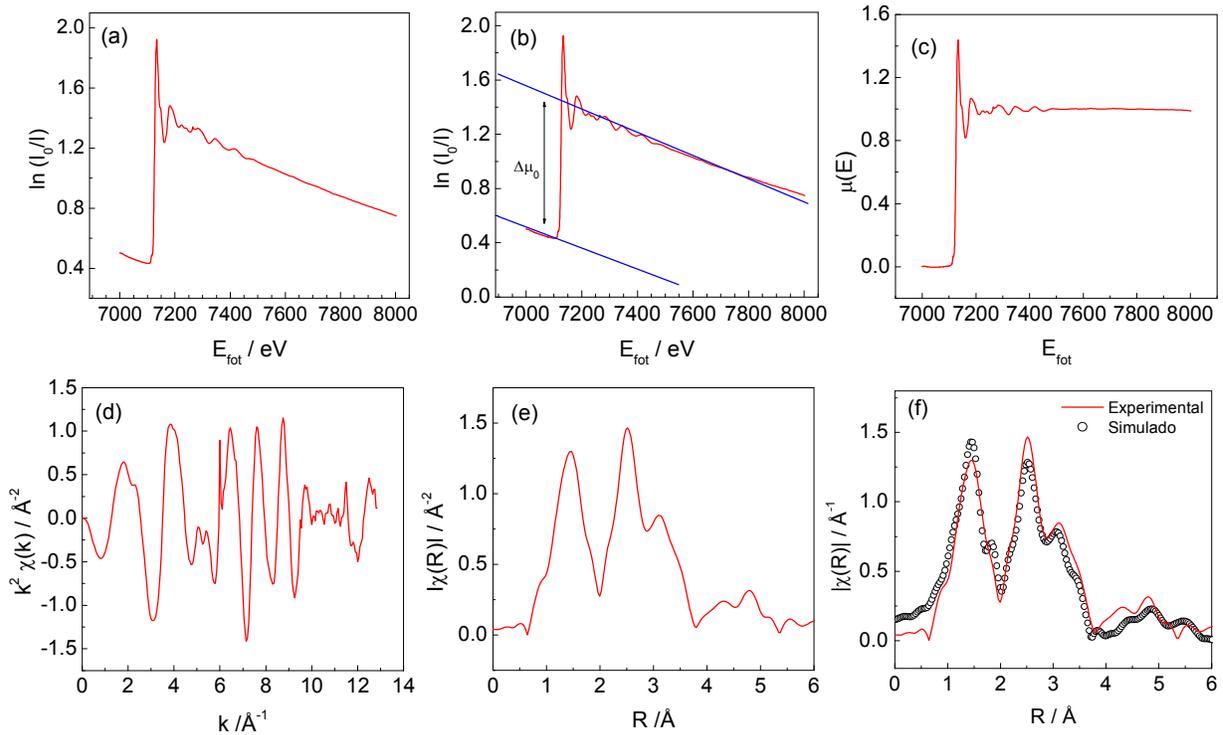


Figura 4.2. Ilustração das etapas para o tratamento dos dados de EXAFS: (a) espectro de absorção obtido; (b) subtração da região de pré-borda; (c) normalização do espectro; (d) oscilações EXAFS, (e) Transformada de Fourier do sinal EXAFS e (f) ajuste dos dados experimentais a valores calculados.

Informações qualitativas importantes podem ser obtidas comparando-se a função de distribuição radial experimental com padrões de estrutura conhecida ou a modelos teóricos. Informações quantitativas tais como distâncias de ligações e número de vizinhos do átomo absorvedor, podem ser obtidas após modelagem e ajuste, considerando os dados experimentais e os valores calculados.

4.2.3 Estimativa da energia de banda proibida através da função de Kubelka-Munk

A obtenção de espectros de absorção, na região do UV-Vis, de compostos orgânicos ou complexos de metais de transição em soluções aquosas é bastante simples. De modo geral, a medida é feita pelo monitoramento das intensidades de radiação incidente (I_i) e transmitida (I_f) através da amostra.

Para amostras sólidas, o coeficiente de absorção óptica (α) pode ser obtido através de espectrofotômetros de UV-Vis com acessório de reflectância difusa. No caso de semicondutores, o valor de α pode ser relacionado com a energia (fóton) necessária para excitar um elétron a partir da borda do nível de energia ocupado, o “HOMO” (*highest occupied molecular orbital*) para o próximo nível de energia disponível que seja permitido, o “LUMO” (*lowest unoccupied molecular orbital*), ou seja, promove um elétron da BV para BC. Estas transições eletrônicas podem ser diretas ou indiretas. Nas transições diretas, a energia do fóton é suficiente para que ocorra a transição; enquanto que, nas indiretas, é necessária uma energia adicional associada a vibrações no cristal (fônon). O tipo de transição caracteriza os semicondutores como sendo de *gap*-direto ou *gap*-indireto.

A Eq. 4.10 relaciona o coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente ($h\nu$).

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_0)^\eta}{h\nu} \quad (4.10)$$

onde E_0 é a energia próxima à borda de absorção e o expoente η depende do tipo de transição ($\eta = 1/2$ para transição direta e $\eta = 2$ para transição indireta).

A função de Kubelka e Munk^[8], $F(R_\infty)$, apresentada na Eq. 4.11, pode ser utilizada para estimar o E_{BG} óptico de semicondutores através de medidas de UV-Vis. As curvas de UV-Vis no modo de reflexão são, inicialmente, convertidas em espectros de absorção utilizando-se a reflectância de uma referência (p. ex., Teflon ou BaSO₄).

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (4.11)$$

onde R_∞ é a reflectância para amostras “infinitamente espessas”, dado pela razão $R_{(amostra)}/R_{(padrão)}$ e S é o coeficiente de espalhamento. Na função Kubelka-Munk, S tende à unidade, portanto $\alpha \sim F(R_\infty)$. A estimativa do valor do E_{BG} óptico é feita pela extrapolação da parte linear dos gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/\eta}$ em função $h\nu$.

4.3 Experimental

4.3.1 Síntese do TiO₂, Fe:TiO₂ e α -Fe₂O₃

Na síntese do Fe:TiO₂ foram usados como reagentes tetra-isopropóxido de titânio (97%, Aldrich), ácido nítrico (65%, Merck) e nitrato de ferro nonahidratado P.A. (99%, Vetec). A Figura 4.3 apresenta um esquema com as etapas de síntese.

Em um balão de fundo redondo foram colocados 30 mL de H₂O (Milli-Q) e quantidades adequadas de Fe(NO₃)₃·9H₂O para que a proporção molar Fe/Ti correspondesse a 1, 3 e 5 %. Após a adição do precursor de ferro, o pH da solução foi ajustado em ~1,3 com ácido nítrico. Em seguida adicionou-se 2,5 mL de tetra-

isopropóxido de titânio (TTIP) sob vigorosa agitação magnética. Imediatamente após a adição do TTIP, formou-se um precipitado resultante da rápida hidrólise do alcóxido de titânio.

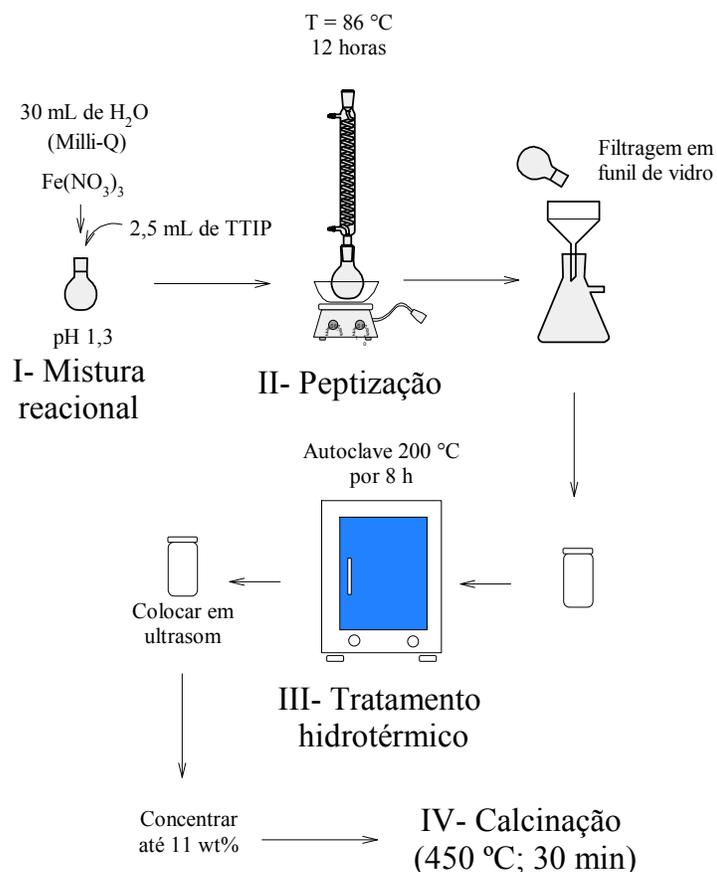


Figura 4.3. Esquema das etapas realizadas no preparo das amostras de TiO₂ e Fe:TiO₂: I-Mistura dos reagentes, II-Peptização, III-Tratamento hidrotérmico e IV- Calcinação.

A mistura apresentou uma coloração que variava de levemente amarelada a um amarelo mais intenso, dependendo da quantidade de nitrato de ferro adicionado. Amostras de TiO₂ “não dopado” foram preparadas seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência do nitrato de ferro.

Para cada amostra, o balão contendo a suspensão foi mantido sob refluxo em banho-maria a ca. 86 °C por um período de 12 h (peptização), visando a

desaglomeração das partículas.^[9,10] A suspensão peptizada foi filtrada e colocada em autoclave de aço inox, com recipiente interno de Teflon e capacidade para 90 mL.[‡] Este sistema foi deixado a $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ por um período de 8 h.[§] Após resfriar até temperatura ambiente, parte do sobrenadante foi armazenado e as concentrações de Fe e Ti foram analisadas. As partículas dos óxidos foram dispersas usando ultrasom. Em seguida, cada suspensão foi concentrada até aproximadamente 11 wt % em rotaevaporador. Esta síntese apresenta um rendimento de ca. 83 %, resultando em aproximadamente 0,54 g de óxido.

Uma amostra de óxido de ferro também foi sintetizada pelo método sol-gel de acordo com metodologia descrita por Huo et al.^[11] Em balão de fundo redondo, soluções 3 mol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $0,2\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 foram misturadas na razão 1:3 (v/v). Em seguida, foi acrescentado água até que a concentração de Fe^{3+} atingisse $0,01\text{ mol L}^{-1}$, e então a solução foi deixada sob refluxo a 96°C por um período de 24 horas. A suspensão laranja-avermelhada resultante foi resfriada até a temperatura ambiente.

Para obtenção das amostras em pó, cada suspensão foi submetida à secagem a 60°C , seguido de moagem em almofariz de ágata e tratamento térmico (450°C durante 30 min). Para efeito de comparação, preparou-se também uma mistura física de óxido de ferro e óxido de titânio ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) com razão atômica^{**} Fe/Ti igual a 4%. No decorrer do desenvolvimento desta Tese, foram preparados cinco conjunto de amostras. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, XAS, medidas de área superficial e espectroscopia de UV-Vis.

[‡] O volume ocupado pela suspensão foi de aproximadamente 1/3 do volume da autoclave.

[§] Observou-se sedimentação dos óxidos após esta etapa.

^{**} Nesse caso, a razão em massa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ também é igual a 4%

4.3.2 Análise química (Ti e Fe) das amostras de Fe:TiO₂ por ICP OES

As quantidades de Fe³⁺ e Ti⁴⁺ presentes no sobrenadante e nas amostras dos óxidos foram avaliadas em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES) Perkin Elmer Optical-3000 DV. Inicialmente determinou-se o limite de quantificação (LOQ) a partir de uma solução aquosa 0,2% de HNO₃ (solvente utilizado no preparo da curva de calibração). Realizaram-se 10 medidas e estimaram-se os valores de LOQ para Fe³⁺ e Ti⁴⁺.

Para determinar a quantidade de íons metálicos no líquido sobrenadante, analisou-se uma alíquota de 2,0 mL do líquido coletado após a etapa de autoclave.

Para a análise das amostras sólidas, realizou-se inicialmente a decomposição assistida por radiação micro-ondas. Em porta amostra de Teflon, adicionou-se ca. 200 mg dos óxidos (em pó), 1 mL de HNO₃ (30%), 3 mL de HCl (65 %) e 1 mL de HF (48 %); em seguida, utilizando o equipamento da Provecto Analítica modelo PGT-100 Plus, aplicaram-se pulsos de radiação de 530 W (10 min) e 600 W (5 min), seguido de repouso por 2 minutos. Após resfriamento à temperatura ambiente, os porta-amostras foram colocados em banho de areia para reduzir o volume dos ácidos. Durante esta etapa, cerca de 50 mg de H₃BO₃ foi adicionado, visando eliminar o HF. A solução final foi filtrada e o volume final de cada solução, contendo os íons ferro e titânio, foi ajustado em balão de 100 mL usando solução 0,2% de HNO₃. Todo este procedimento foi realizado em duplicata para cada amostra de óxido.

4.3.3 Difração de raios X e o refinamento Rietveld

As amostras de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ em pó foram analisadas em difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), com ângulo de difração 2θ variando entre 10° e 80° graus e passo de $0,02^\circ/0,6$ s. Para um estudo estrutural mais detalhado, as medidas de XRD foram feitas em colaboração com o grupo do Prof. Carlos Giles, do grupo de Cristalografia Aplicada e raios X no IFGW-Unicamp. Utilizou-se um difratômetro Rigaku (Rint-2000) com ângulo de difração 2θ variando entre 10° e 90° , passo de $0,02^\circ$ e 5 segundos de exposição por passo; para avaliar o alargamento de pico provocado pelo instrumento, foi usado LaB_6 (padrão NIST) como amostra padrão. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões de difração JCPDS.^[12]

Os dados de XRD foram analisados com o método de Rietveld utilizando o programa GSAS-EXPGUI.^[13,14] Utilizou-se a função pseudo-Voigt (pV) para ajustar os perfis de difração medidos. Estimaram-se a composição das amostras em termos das fases cristalinas, parâmetros de rede e tamanho médio de cristalitos. A qualidade do refinamento foi avaliada através dos indicadores R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .^[15]

A fase brookita é ortorrômbica com 8 “unidades” de TiO_2 por célula unitária e com grupo espacial $Pbca$ (nº 61). A fase anatasa apresenta célula unitária tetragonal, composta por 4 “unidades” de TiO_2 e com grupo espacial $I4_1/amd$ (nº 141). A fase hematita cristaliza em uma estrutura tetragonal, com grupo espacial $R-3c$ (nº 167), contendo 6 “unidades” de Fe_2O_3 por célula unitária (30 átomos). Os sítios e as posições atômicas das fases brookita, anatasa e hematita (coletados em base de dados e na literatura) utilizados como parâmetros de entrada no refinamento Rietveld estão apresentados nas Tabelas de 4.1 a 4.3.^[16-18]

Tabela 4.1. Átomos, sítios e posições atômicas do TiO₂ na fase brookita.

Átomo	Sítio	Posição atômica		
		x	y	z
Ti	8c	0,127	0,113	-0,127
O(1)	8c	0,010	0,155	0,180
O(2)	8c	0,230	0,105	0,465

Tabela.4.2. Átomos, sítios e posições atômicas do TiO₂ na fase anatasa.

Átomo	Sítio	Posição atômica		
		x	y	z
Ti	4a	0,000	0,750	0,125
O	8e	0,000	0,125	0,084

Tabela 4.3. Átomos, sítios e posições atômicas do óxido de ferro na fase hematita.

Átomo	Sítio	Posição atômica		
		x	y	z
Fe	12c	0,000	0,000	0,355
O	18b	0,309	0,000	0,250

4.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X

Os estudos de XAS foram realizados na estação D08B-XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os espectros de XAS foram registrados à temperatura ambiente (~25 °C) no modo de transmitância para borda-K de Ti (4850 e 5700 eV) e para borda-K de Fe (7000 e 7750 eV). Os dados, obtidos em triplicata, foram tratados com o pacote de programa IFEFFI, através da interface gráfica Athena/Artemis.^{††[19]}

^{††} O tratamento de dados de EXAFS foi realizado com a colaboração da Profa. Daniela Zanchet.

4.3.5 Espectroscopia de UV-Vis e estimativa do E_{BG}

Análises de espectroscopia de UV-Vis foram obtidas com um espectrofotômetro CARY 5G-VARIAN equipado com esfera de integração no modo de reflectância difusa (DRS UV-VIS) e utilizando Teflon como padrão de referência. A partir dos espectros de absorção das amostras sólidas, os valores do E_{BG} óptico foram calculados utilizando a função de Kubelka-Munk.

4.3.6 Área superficial e diâmetro médio das partículas

Medidas de área superficial dos óxidos foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) em equipamento Quantachrome Nova-4200E utilizando adsorção de N_2 em 77 K.

Imagens de microscopia de transmissão (TEM) foram obtidas com o microscópio Carl Zeiss CEM-902 a partir de suspensões aquosas de ca. 13 ng L^{-1} dos óxidos. Imagens TEM, mapeamento elementar e espectros de perda de energia de elétrons (EELS) também foram obtidos em microscópio Carl Zeiss LIBRA-120, visando avaliar a distribuição da fase hematita nas amostras de Fe:TiO₂.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Análise química das amostras por ICP OES

As amostras de TiO₂ e Fe:TiO₂ foram sintetizadas utilizando isopropóxido de titânio e Fe(NO₃)₃ como reagentes limitantes. Para avaliar se os metais foram quantitativamente inseridos nas amostras dos óxidos, determinaram-se as concentrações de Fe e Ti remanescentes no líquido sobrenadante por ICP OES.

Inicialmente, o LOQ foi determinado em $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe³⁺ e $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ para Ti⁴⁺. Todas as amostras analisadas apresentaram concentrações acima do

LOQ. As análises revelaram que a quantidade de Ti presente no sobrenadante das diferentes sínteses foi inferior a 0,8 mg, o que corresponde a menos de 0,2 % da quantidade adicionada (0,39 g) como precursor. A quantidade de Fe no sobrenadante também foi baixa, correspondendo a um valor máximo de 2% da quantidade Fe adicionada. Conclui-se, portanto, que as sínteses dos óxidos ocorreram de maneira quantitativa.

Analísaram-se também as concentrações de Fe e Ti presentes nos óxidos. A Tabela 4.4 apresenta as concentrações estimadas por ICP OES após a decomposição ácida dos óxidos. Para a amostra Fe:TiO₂(1%), existe uma boa concordância entre a concentração nominal e a medida. No entanto, para as amostras com razão Fe/Ti de 3 e 5 %, as concentrações de Fe são menores que os valores esperados. Possivelmente, a causa desta divergência pode estar relacionada à etapa de preparo de amostra para medidas, que inclui a solubilização do óxido. Na literatura, diferenças ainda maiores foram relatadas.^[20] Abazovic et al.,^[21] p. ex.; estimaram por medidas de ICP OES, somente cerca de 10 % da quantidade inicial do ferro adicionado.

Tabela 4.4. Concentrações de Fe³⁺ e Ti⁴⁺ presentes nos óxidos, determinadas por ICP OES.

Amostra	Concentração nominal / mmol g ⁻¹		Concentração medida* / mmol g ⁻¹	
	C _{Fe}	C _{Ti}	C _{Fe}	C _{Ti}
TiO ₂	–	12,5	–	12,0 ; 11,9
Fe:TiO ₂ (1%)	0,13	12,4	0,13 ; 0,12	12,5 ; 12,4
Fe:TiO ₂ (3%)	0,38	12,2	0,32 ; 0,31	11,2 ; 11,9
Fe:TiO ₂ (5%)	0,63	11,9	0,51 ; 0,50	11,9 ; 11,3

*Concentrações estimadas em duplicata

4.4.2 Difração de raios X e o refinamento Rietveld

Os difratogramas obtidos com equipamento Shimadzu com passo de $0,02^\circ / 0,6$ s para as amostras em pó de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$ nas três diferentes etapas de síntese estão apresentados na Figura 4.4.

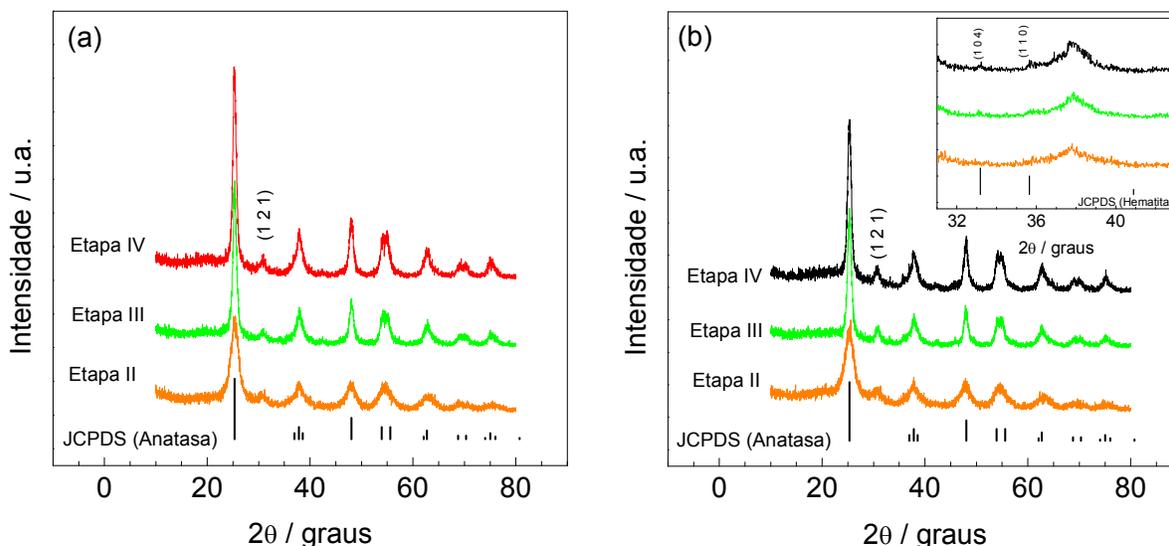


Figura 4.4. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de (a) TiO_2 e (b) $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$ após peptização (Etapa II), tratamento hidrotérmico (Etapa III) e calcinação a 450°C por 30 min (Etapa IV). Detalhe da região característica dos picos (1 0 4) e (1 1 0) da fase hematita.

A etapa de peptização resulta em amostras cristalinas, constituídas majoritariamente pela fase anatasa (JCPDS 21-1272). O pico em 2θ correspondente a $30,8^\circ$ pode ser associado à fase brookita (JCPDS 29-1360). O tratamento hidrotérmico (Etapa III) e a calcinação (Etapa IV) resulta em picos mais intensos devido ao aumento de cristalinidade dos óxidos. Os difratogramas indicam ainda a presença de hematita, decorrente da segregação de fases (Figura 4.4b).

Os difratogramas de raios X determinados para as amostras dos óxidos após tratamento térmico a 450°C durante 30 min, obtidos com difratômetro Rigaku e passo de $0,02^\circ / 5$ s, estão apresentados na Figura 4.5.

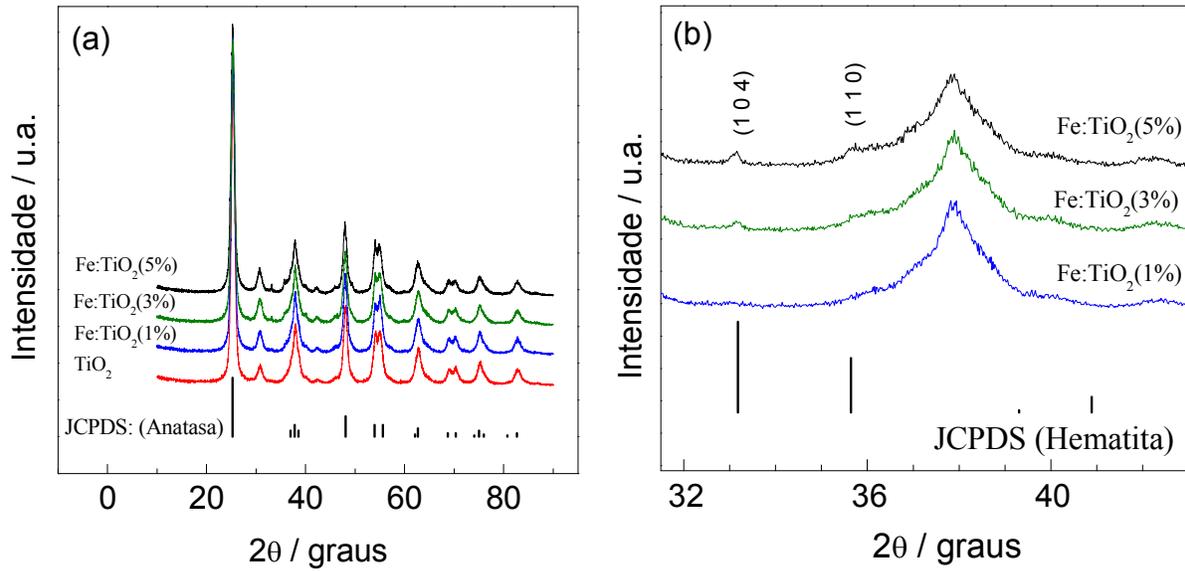


Figura. 4.5. Difratoogramas de raios X para amostras de (a) TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ com diferentes razões Fe/Ti , após calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$; (b) região dos picos (1 0 4) e (1 1 0) da fase hematita.

Nestes difratogramas, obtidos com maior resolução, observou-se a presença de fase hematita (JCPDS 33-0664) para as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ preparadas com razão Fe/Ti de 3 e 5% (Figura 4.5b). Para cada amostra, diversos parâmetros foram estimados pelo método de Rietveld a partir destes difratogramas. O tamanho médio de cristalitos foi estimado considerando a fase anatasa, utilizando a componente Lorentziana da função pseudo-Voigt que descreve os picos. Para o TiO_2 , o tamanho médio de cristalito foi estimado em 21 nm; maiores valores foram obtidos para as amostras com Fe/Ti de 1, 3 e 5 %, correspondendo a 23, 25 e 26 nm.

A fração em massa (W_p) de cada fase cristalina (p) que compõe a amostra pode ser estimada através da Equação 4.12, que relaciona a massa da célula unitária (m_p) e o fator de escala de cada fase (S_p).

$$W_p = \frac{S_p m_p}{\sum_{i=1} (S_i m_i)} \quad (4.12)$$

Utilizou-se uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e TiO_2 , na qual a proporção atômica Fe/Ti corresponde a 4,0 %, para avaliar a confiabilidade do método de Rietveld na quantificação das fases que compõem a amostra. Através do ajuste dos dados experimentais (Figura 4.6), e utilizando como parâmetros as fases anatasa, brookita e hematita, estimou-se em 4,4 % a razão da mistura física $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, indicando a alta confiabilidade do método.

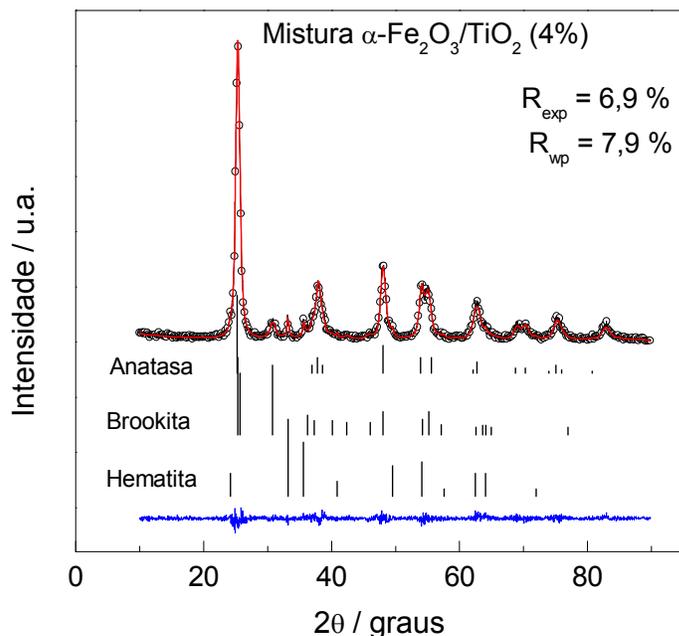


Figura 4.6. Difratoogramas obtidos experimentalmente (símbolos) e resultados do refinamento Rietveld (linha cheia) para mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ($\chi^2 = 1,14$). As reflexões de Bragg para as fases anatasa, brookita e hematita são apresentadas como barras verticais.

A Figura 4.7a apresenta os difratogramas obtidos experimentalmente para a amostra de TiO_2 (símbolos), com as respectivas curvas resultantes do ajuste realizado pelo método de Rietveld (linha cheia), considerando a contribuição das fases anatasa e brookita. A Figura 4.7a contém ainda os ângulos de difração de Bragg e a curva de diferença entre os dados experimentais e valores calculados pelo refinamento.

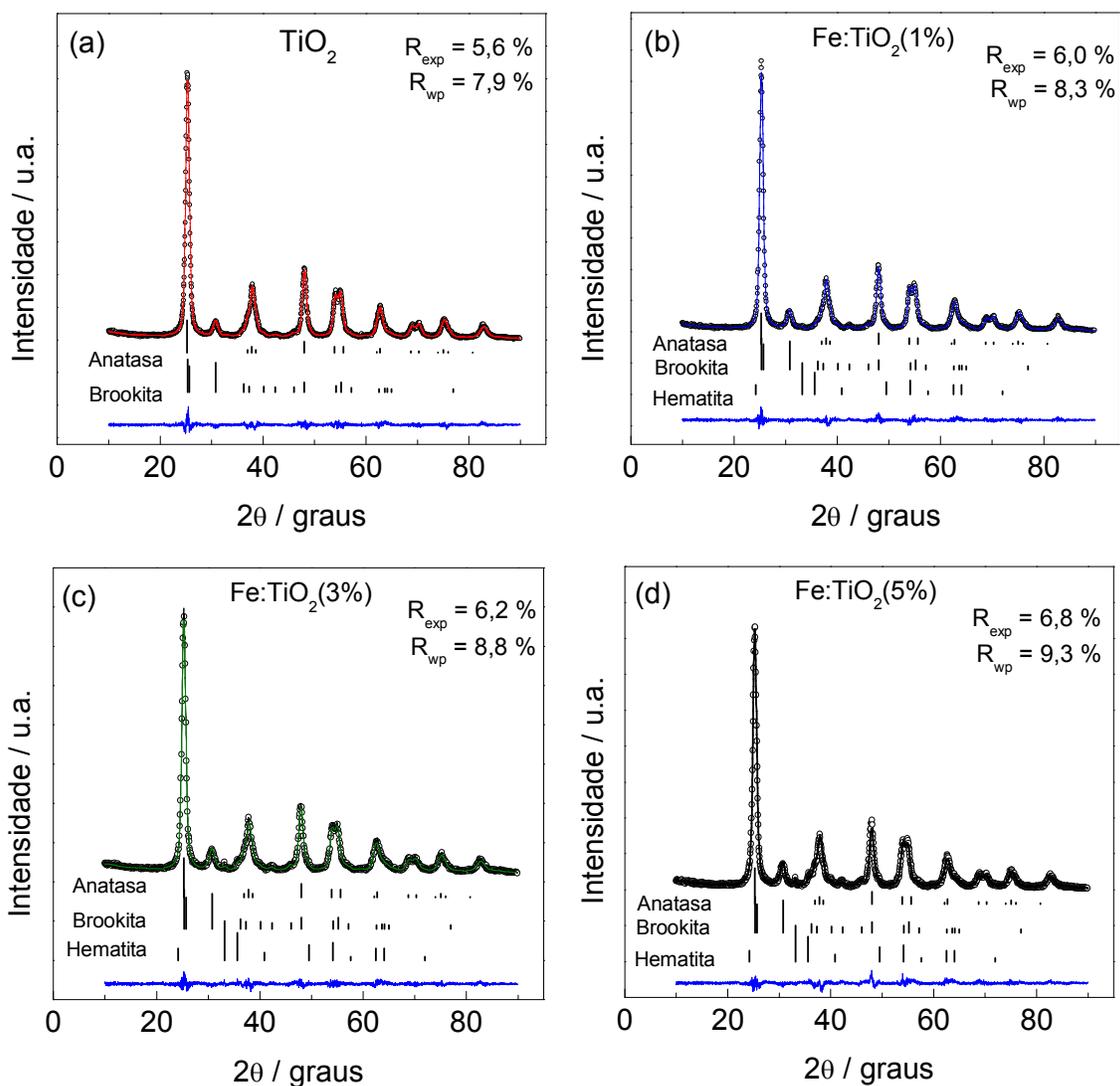


Figura 4.7. Difratoqramas obtidos experimentalmente (símbolos) e resultados do refinamento Rietveld para amostras calcinadas a 450°C de (a) TiO_2 , (b) $\text{Fe:TiO}_2(1\%)$, (c) $\text{Fe:TiO}_2(3\%)$ e (d) $\text{Fe:TiO}_2(5\%)$. As reflexões de Bragg para as fases anatasa, brookita e hematita são apresentadas como barras verticais.

Para as amostras de Fe:TiO_2 , considerando-se também a fase hematita, observou-se que os ajustes apresentam excelente concordância com os dados experimentais (Figura 4.7b-d). Os resultados obtidos para todas as amostras estão apresentados Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Fases cristalinas que compõem as amostras e parâmetros de rede para TiO₂ e Fe:TiO₂ estimados a partir dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld^a.

Amostra	Composição dos óxidos / m%	Parâmetros de rede / Å				
		Anatasa		Brookita		
		a = b	c	a	b	c
TiO ₂	82,0 : 18,0 : 0,0	3,782(6)	9,474(8)	9,170(2)	5,441(2)	5,174(5)
Fe:TiO ₂ (1%)	67,5 : 32,0 : 0,5	3,784(5)	9,479(3)	9,184(6)	5,438(3)	5,178(9)
Fe:TiO ₂ (3%)	63,2 : 35,8 : 1,0	3,782(5)	9,473(1)	9,150(2)	5,449(9)	5,179(0)
Fe:TiO ₂ (5%)	68,1 : 30,7 : 1,2	3,788(2)	9,488(1)	9,269(2)	5,468(1)	5,172(5)

^a Parâmetros obtidos para o refinamento: $R_{wp} = (8,6 \pm 0,7) \%$ e $GofF = (1,4 \pm 0,1)$.

^b Ana = anatasa, Bro = brookite e Hem = hematita.

Os ajustes revelaram que a amostra de TiO₂ “não dopado” é constituída de 82 % de anatasa e 18 % de brookita. Embora não apresente uma variação sistemática, a presença de ferro nos precursores aumenta o teor de brookita nas amostras de Fe:TiO₂ e também o percentual de hematita.

As análises de XRD realizadas neste trabalho revelam, portanto, que para as amostras de Fe:TiO₂ preparadas com razão Fe/Ti 1, 3 e 5 %, uma parte do ferro adicionado como precursor formou hematita (com concentrações de 0,5; 1,0 e 1,2 %, respectivamente) e outra parte provavelmente incorporou-se como dopante na estrutura do TiO₂.

De modo geral, observou-se que os parâmetros a, b e c da célula unitária, para fase anatasa, aumentaram com o aumento da concentração de Fe adicionada durante a síntese dos óxidos. Essas mudanças nos parâmetros de rede podem estar associadas à incorporação de íons Fe³⁺ na estrutura do TiO₂. A razão entre os parâmetros c/a da fase anatasa é de aproximadamente 2,504, sugerindo que a

presença dos íons Fe^{3+} promove distorção regular nos três eixos da célula unitária da anatasa. Colón et al.^[22] observaram o mesmo efeito para TiO_2 dopado com S (razão S/Ti 12,7 wt %), descrevendo-o como a “tetragonalidade” da estrutura anatasa. Quando calcinado a 400 °C, o TiO_2 dopado com enxofre apresentou fase puramente anatasa; ocorreu ainda um deslocamento na temperatura de transição desta fase (para rutila) para valores maiores de temperatura. Pecchi e colaboradores^[23] prepararam TiO_2 dopado com ferro por método sol-gel em meio ácido (pH 3) ou básico (pH 9), com razão Fe/Ti variando de 1 a 10 %. De modo geral, independente do pH da síntese, eles perceberam que a presença de ferro diminuiu o teor de anatasa nos óxidos, enquanto o teor da fase rutila aumentou. Eles não observaram a presença de hematita como fase segregada, mesmo para os óxidos preparados com maior quantidade de ferro.

Quanto à segregação de fase, Litter e Návio^[24] também observaram a presença de hematita na síntese de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ (preparado pelo método sol-gel) quando a concentração de ferro excedeu 1,0 at %. Atendendo esse limite máximo de dopante, Zhu et al.^[25] obtiveram $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ combinando os métodos sol-gel e hidrotérmico, com ferro em concentrações que variaram de 0,05 a 0,5 at %. Eles observaram somente TiO_2 na fase anatasa para todas as amostras sintetizadas. Nas condições de síntese apresentada por Djerdj e Tonejc,^[26] também observou-se anatasa como fase única para o óxido preparado em razão Fe/Ti de 0,15 %. Amostras policristalinas, constituídas das fases anatasa (~70 wt %) e brookita (~30 wt %), foram observadas por Fabrega et al.^[27] para $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, preparadas com razão Fe/Ti variando de 0,15 a 0,65 at %, após tratamento térmico a 550 °C.

A maior parte dos estudos sobre $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, citados anteriormente, contribuem com a afirmação de Litter e Navio^[28] quanto à dependência de fase segregada e concentração de ferro em 1 at %. Contudo, contradizendo tais estudos,

Hirano et al.^[28] verificaram anatasa como fase única para Fe:TiO₂ preparado por método hidrotérmico, em concentração de Fe/Ti de até 20 mol %. A mesma observação foi feita por Melghit e Bouziane^[29] para o óxido preparado a partir da hidrólise de TiCl₃ e nitrato de ferro em meio básico, com razão Fe/Ti de 20 %. Ma et al.^[30] também obtiveram, por método hidrotérmico, anatasa como fase única para Fe:TiO₂ preparado com razão Fe/Ti variando de 1 a 5 at %. Desta forma, com base nos relatos apresentados na literatura, percebe-se que as condições de síntese podem influenciar fortemente a composição final do óxido em termos de fases cristalinas.

4.4.3 Espectros na região XANES e EXAFS

A Figura 4.8 apresenta os espectros XANES para TiO₂, Fe:TiO₂ e para a mistura física de α -Fe₂O₃/TiO₂, obtidos nas bordas-K de Ti e Fe. Todos os espectros apresentados na Figura 4.8a mostram borda de absorção com início em 4976 eV, demonstrando que a presença de Fe³⁺ não alterou significativamente os espectros XANES obtidos com medidas na borda-K de Ti.

O pico de baixa intensidade que aparece na região de pré-borda (pico A, de 4965 a 4975 eV) deve-se a transições eletrônicas de orbitais 1s para 3d do Ti. De acordo com Farges e colaboradores,^[31] são sinais típicos de Ti⁴⁺ em ambiente octaédrico da fase anatasa. Os picos B1 e B2 (~4987 e ~5002 eV) podem ser atribuídos a espalhamentos múltiplos de átomos de O e Ti vizinhos (até a terceira esfera de coordenação) do átomo absorvedor.

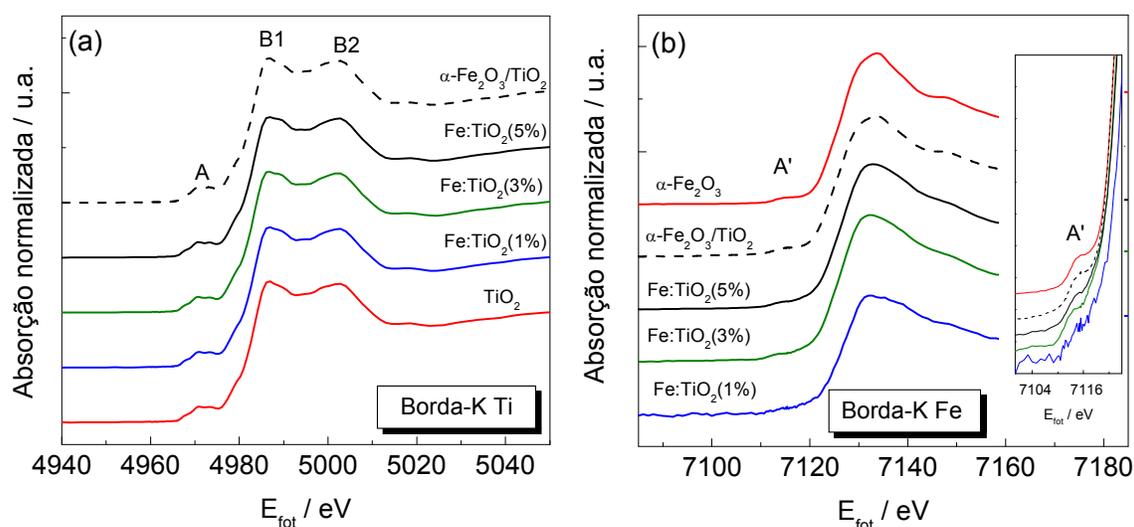


Figura 4.8. Espectros XANES na borda-K do Ti (a) e na borda-K do Fe (b) obtidos a partir dos pós das amostras calcinadas a 450 °C de TiO₂, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe:TiO₂ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Detalhe na Fig. 4.7b: região da pré-borda.

Na Figura 4.8b são apresentados os espectros XANES obtidos na borda-K do Fe para mesmas amostras. Todos os espectros apresentaram borda de absorção iniciando em ~ 7119 eV; observou-se também um sinal de baixa intensidade na região de pré-borda dos espectros de absorção (detalhes do pico A' na Figura 4.8b). Mardare et al.^[32] observaram resultados semelhantes para filmes de Fe:TiO₂ (rutila) preparados pelo método de *sputtering*; a baixa intensidade foi atribuída à menor probabilidade de transições eletrônicas de orbitais 1s para orbitais 3d nos átomos de Fe. Os autores não observaram a presença de hematita, e a concentração de Fe no TiO₂ foi estimada em ca. 1,0 at% através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

A região EXAFS em um espectro de absorção de raios X é definida a partir de 50 eV após a borda de absorção e estende-se até cerca de 1000 eV após a borda.

Na Figura 4.9 estão apresentados os espectros obtidos após correção da linha de base e posterior tratamento dos dados de XAS nas bordas-K de Ti e Fe.

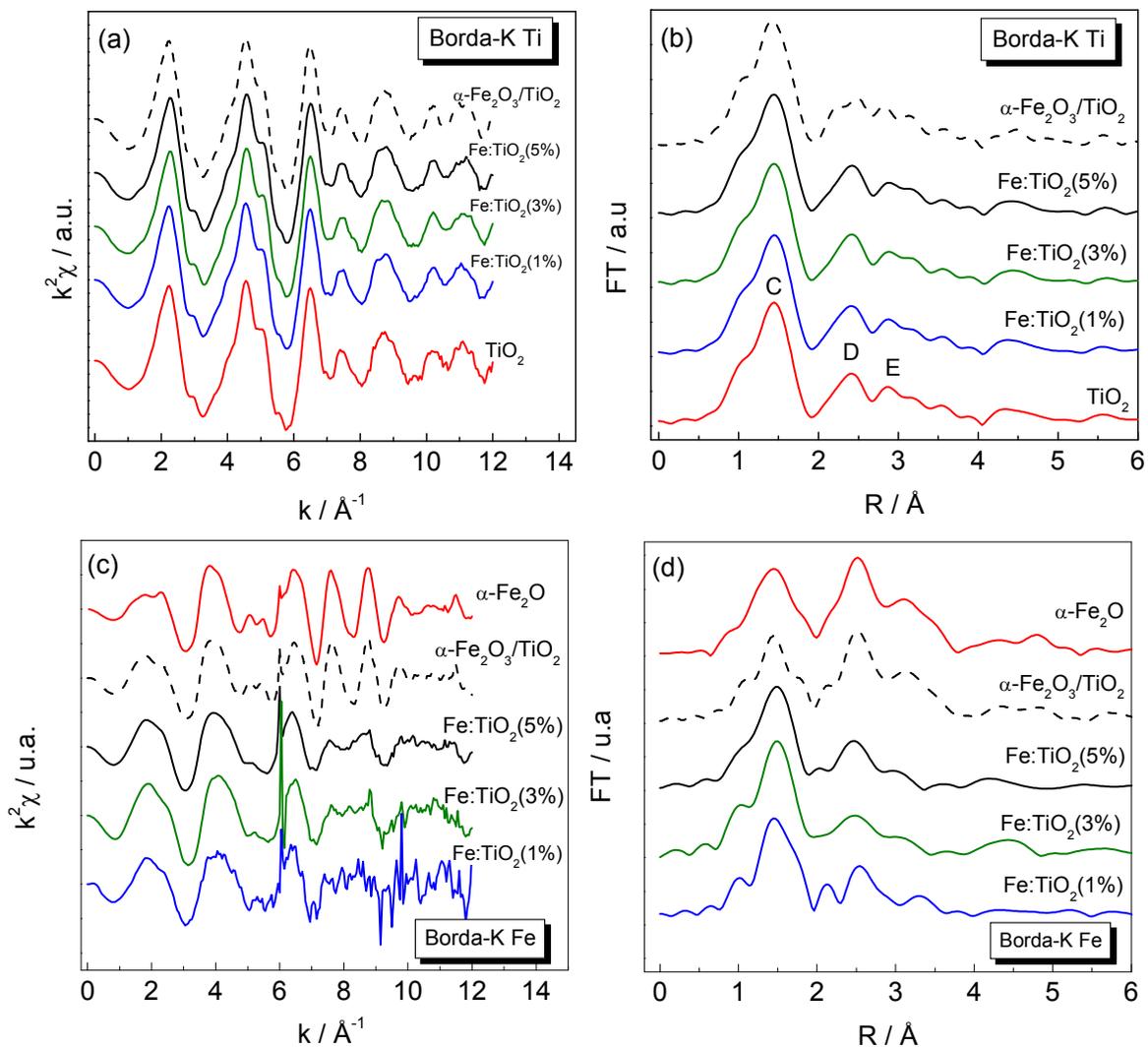


Figura 4.9. Amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$: oscilações EXAFS (a) e suas respectivas FT (b) para medidas realizadas nas bordas-K de Ti e Fe.

Nos espectros EXAFS obtidos na borda-K de Ti e nas respectivas FT (Figuras 4.9a-b), observam-se curvas similares para as diferentes amostras; portanto, a presença do ferro não altera os sinais de XAS, da borda-K de Ti. Para o

TiO₂ (Figura 4.9b), o primeiro máximo (pico C) está relacionado à presença de 6 átomos de oxigênio ligados ao átomo de Ti absorvedor (forma octaédrica); o segundo (pico D) está associado aos 4 átomos de Ti vizinhos mais próximos; o pico E é atribuído à terceira esfera de coordenação.^[33] A Figura 4.10 apresenta a célula unitária da anatasa, com os respectivos vizinhos do átomo absorvedor (Ti).^{‡‡} Vale ressaltar que a fase brookita também apresenta o átomo de Ti em ambiente octaédrico; porém, estudos de XAS para esta fase cristalina não tem sido discutidos, provavelmente, devido à dificuldade na sua obtenção.

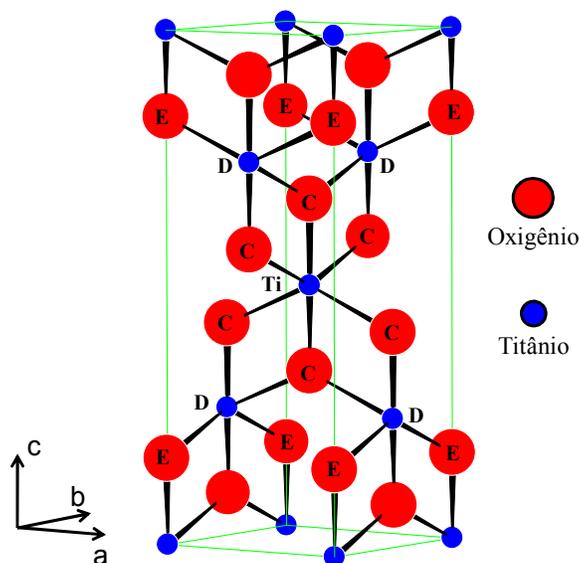


Figura 4.10. Esquema da célula unitária da fase anatasa e posições dos primeiros 6 átomos de O (pico C), 4 de Ti (pico D) e 8 de O (pico E), mais próximos do átomo de Ti absorvedor.

Diferenças significativas podem ser observadas nos espectros EXAFS medidos na borda-K de Fe (Figuras 4.9c-d). As amostras de α -Fe₂O₃ e a mistura física de α -Fe₂O₃/TiO₂ apresentam oscilações bastante similares (Figura 4.9c), como pode ser confirmado pelas curvas de FT (Figura 4.9d); os dois picos mais

^{‡‡} Figura construída com auxílio do programa *Powder Cell* utilizando as posições atômicas da fase anatasa mostradas na Tabela 4.2.

intensos, em 1,4 Å e 2,4 Å (Figura 4.8d) podem ser associados à primeira e à segunda esferas de coordenação do Fe³⁺ na estrutura da hematita^{§§}. Observam-se, porém, resultados distintos para as amostras de Fe:TiO₂. Na Figura 4.9a, as diferenças são observadas para valores de k maiores que 4,7 Å⁻¹ e, nas curvas de FT (Figura 4.9d), o segundo pico em 2,4 Å apresenta menor intensidade, sugerindo que a segunda esfera de coordenação para o ferro, nas amostras de Fe:TiO₂, difere daquela apresentada pelas amostras de hematita e da mistura α-Fe₂O₃/TiO₂.

Na hematita, o átomo de Fe encontra-se em sítio octaédrico distorcido, com três átomos de oxigênio com distância de ligação de 1,941 Å e três átomos de oxigênio com 2,118 Å.^[34] Na fase anatasa, o TiO₂ apresenta o átomo de Ti circundado por seis átomos de oxigênio, dos quais quatro com distâncias de ligação de 1,937 Å e dois com 1,965 Å. Segundo Zhu e seus colaboradores,^[35] estas características estruturais distintas para TiO₂ e α-Fe₂O₃ são responsáveis pelos diferentes espectros EXAFS obtidos nas bordas-K de Ti e Fe, respectivamente.

Smith e colaboradores^[36] também não detectaram alterações nos espectros obtidos para TiO₂ dopado com enxofre (fase anatasa), sintetizado a partir do tratamento térmico de sulfeto de titânio (TiS) em atmosfera oxidante; concluíram então que o enxofre deveria estar substituindo átomos de O na estrutura do TiO₂. Diamandescu e seus colaboradores,^[39] compararam espectros EXAFS de TiO₂ dopado com ferro e európio a espectros de TiO₂ “puro” e hematita. Estes pesquisadores atribuíram a semelhança dos espectros obtidos na borda do dopante (Fe e Eu) com os obtidos na borda-K de Ti à incorporação dos dopantes nos sítios do Ti na estrutura do TiO₂.

^{§§} Na hematita, os átomos de Fe estão em ambiente octaédrico, coordenados por seis átomos de oxigênio.

4.4.4 Espectroscopia de UV-Vis e a estimativa da energia de *band gap*

A Figura 4.11 apresenta os espectros de DRS UV-Vis para as diferentes amostras após tratamento térmico em 450 °C, e as respectivas curvas de Kubelka-Munk para estimativa dos valores de E_{BG} (Eq. 4.11).

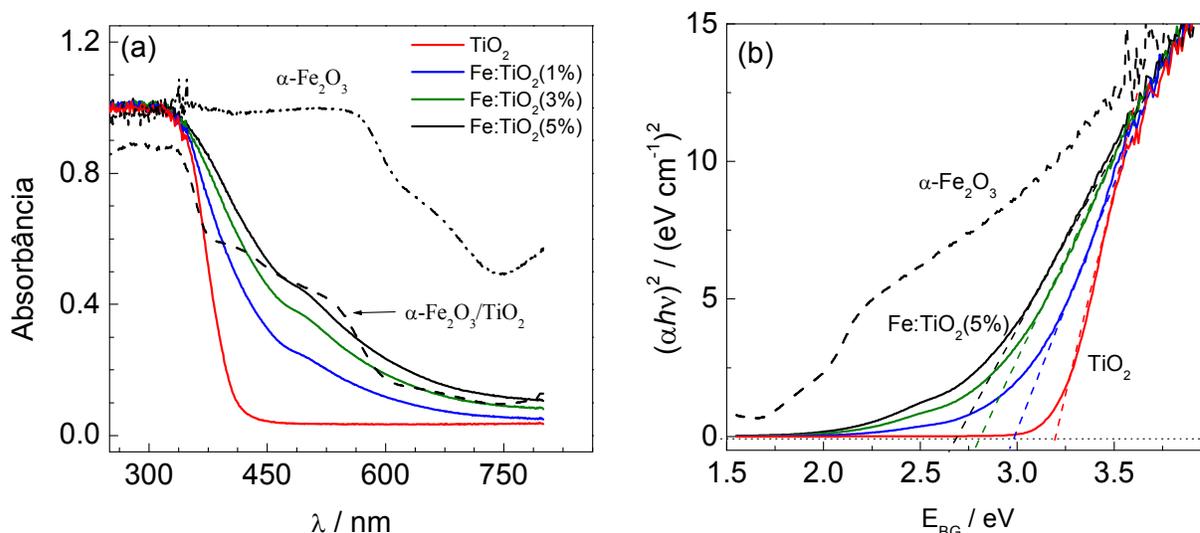


Figura 4.11. (a) Espectros de UV-vis obtidos no modo de reflectância difusa para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Fe:TiO_2 preparado com diferentes concentrações de ferro e mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (4%); (b) respectivas curvas de Kubelka-Munk para estimativa do E_{BG} .

O espectro do TiO_2 apresenta absorção em 380 nm, valor similar ao relatado na literatura para a fase anatasa.^[37] Para as amostras de Fe:TiO_2 , com o aumento da quantidade de ferro, ocorre um deslocamento progressivo das bordas de absorção em direção à região do visível. Esse comportamento era esperado, considerando que a amostra de TiO_2 é branca e as outras amostras apresentam cor que varia gradualmente para marrom-alaranjado com o aumento da quantidade de ferro.

A curva de DRS UV-Vis obtida para mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (linha tracejada, Figura 4.11a), apresentou comportamento bastante distinto daqueles apresentados pelas amostras sintetizadas na presença ferro, sugerindo que, embora ocorra

segregação de fase, as amostras não são uma simples mistura dos óxidos de ferro e de titânio.

A energia de banda proibida (E_{BG}) das amostras foi estimada através da equação de Kubelka-Munk, que relaciona a energia do fóton incidente ($h\nu$) e o coeficiente de absorção da amostra (α). Considerando que as amostras são semicondutores de *gap*-direto, o E_{BG} é obtido pela extrapolação da parte linear dos gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ em função $h\nu$. Para o TiO_2 , o E_{BG} foi estimado em 3,2 eV; para as outras amostras, os valores diminuem de 3,0 até 2,7 eV quando a razão atômica Fe/Ti aumenta de 1 para 5%. A diminuição do E_{BG} pode estar associada à inserção de níveis de energia próximos à banda de condução do TiO_2 .^[44,38]

O deslocamento da borda de absorção para a região do visível, apresentado por TiO_2 dopado com cátions metálicos, tem sido explicado em termos da inserção de níveis de energia intermediários entre as bordas das BV e BC.^[39] Wang et al.^[40] relataram que, para amostras de Fe: TiO_2 com razão atômica Fe/Ti variando de 0,05 a 20 % obtidas por *sputtering*, o aumento do teor de ferro alterou a coloração dos óxidos e o E_{BG} diminuiu de ~3,2 para ~2,5 eV. Observaram ainda a redução do teor da fase anatasa (de ca. 80 para 20 wt %) e aumento da fase rutila; porém, não observaram sinais de hematita como fase segregada. Recentemente Holffman e colaboradores^[41] relataram mudanças na região de absorção para TiO_2 dopado com diferentes metais de transição, tais como Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , os quais apresentam raio iônico similar ao do Ti^{4+} . No entanto, como não foram observadas alterações nos espectros de UV-Vis para amostras de TiO_2 preparadas na presença dos íons Ag^+ , Rb^+ , Y^{3+} e La^{3+} (que apresentam raio iônico maior que o do Ti^{4+}) concluíram que não ocorreu a inserção do dopante na estrutura do óxido.

4.4.5 Área superficial e diâmetro médio de partículas

Análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K pelo método BET para as amostras em pó (após calcinação) permitiram determinar a área superficial, porosidade e tamanho médio dos poros. A Figura 4.12 apresenta os resultados para o Fe:TiO₂ com Fe/Ti de 5%; todas as amostras apresentaram isotermas similares, características para sólidos mesoporosos (tipo-IV).^[42]

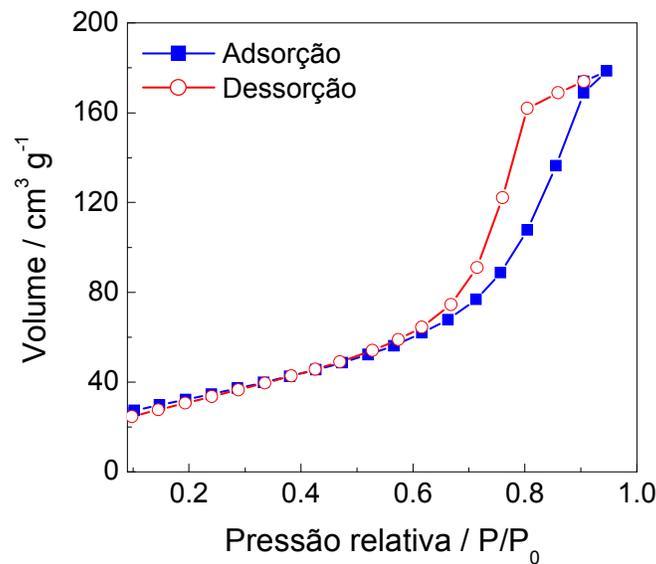


Figura 4.12. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio para Fe:TiO₂ preparado pelos métodos sol-gel/hidrotérmico.

Admitindo que as partículas dos óxidos apresentam forma esférica, o diâmetro médio (D_p) pode ser estimado a partir dos valores de área superficial.^[43]

$$D_p = \frac{6000}{(A_{BET} \times \rho_a)} \quad (4.13)$$

onde A_{BET} (m² g⁻¹) é área superficial e ρ_a (g cm⁻³) é a densidade da fase anatasa (3,84 g cm⁻³).^[44]

A Tabela 4.6 apresenta a média dos resultados estimados em medidas realizadas em duplicata. O TiO₂ apresenta área superficial superior ao TiO₂ comercial Degussa P25,^[45] que corresponde a ~50 m² g⁻¹. Os óxidos preparados na presença de Fe(NO₃)₃ apresentaram valores de área superficial maiores.

Tabela 4.6. Volume de poros, área superficial, tamanho médio de poros e diâmetro médio de partículas dos óxidos.

Amostra	Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	Área superficial / m ² g ⁻¹	Tamanho médio de poro / nm	Diâmetro médio de partícula / nm
TiO ₂	0,22 ± 0,02	94 ± 2	7,2 ± 0,8	16,5 ± 0,3
Fe:TiO ₂ (1%)	0,26 ± 0,01	114 ± 4	4,5 ± 0,1	13,7 ± 0,6
Fe:TiO ₂ (3%)	0,30 ± 0,01	122 ± 1	5,0 ± 0,2	12,9 ± 0,1
Fe:TiO ₂ (5%)	0,28 ± 0,01	122 ± 4	4,7 ± 0,2	12,9 ± 0,5

A imagem de TEM (Figura 4.13a), obtida para a amostra de Fe:TiO₂(5%), inicialmente submetida a tratamento térmico a 450 °C e posteriormente colocada em suspensão aquosa, revelou que as partículas dos óxidos apresentam formato de bipirâmide de base quadrada, característico da fase anatasa.^[46] Algumas destas, extremamente pequenas, se aglomeram em estruturas secundárias.

Nenhuma diferença significativa foi observada para imagens de TEM obtidas para os óxidos sem tratamento térmico prévio. A partir destas imagens estimou-se a distribuição do diâmetro médio (T), para um total de 100 partículas dos óxidos, por meio dos valores médios calculados utilizando o maior (L₁) e menor (L₂) diâmetro, $T = (L_1 + L_2)/2$, de cada partícula. O diâmetro médio varia de 10 a 23 nm, sendo que a maior parte apresenta ~13 nm.

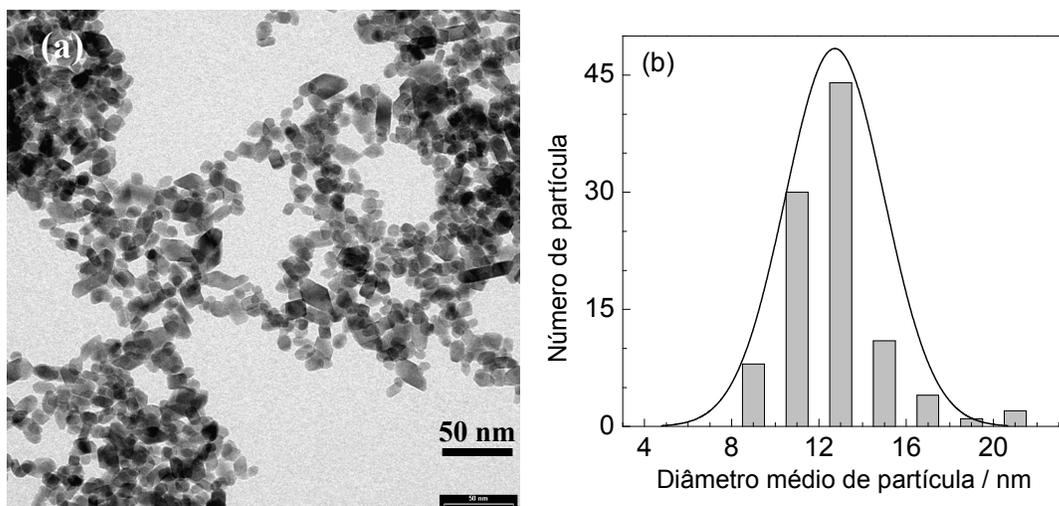


Figura 4.13. Imagem TEM (a) e distribuição do diâmetro de partículas (b) para Fe:TiO₂(5%) obtida após tratamento térmico a 450 °C.

O valor médio para o diâmetro das partículas, obtidos a partir da imagem de TEM, está em boa concordância com o estimado através das medidas de área superficial dos óxidos. No entanto, difere do diâmetro médio de cristalitos resultante do refinamento Rietveld, estimado a partir de valores associados ao alargamento dos picos do difratograma. Embora os estudos revelem que partículas e cristalitos não apresentem necessariamente o mesmo tamanho,^[47] vale ressaltar que o alargamento de pico pode ocorrer também em consequência de tensões na rede cristalina dos óxidos.

Realizaram-se ainda estudos de TEM visando avaliar como a fase segregada (hematita) encontra-se distribuída nas amostras de Fe:TiO₂. A Figura 4.14 mostra as imagens de TEM, mapeamentos e os espectros de perda de energia de elétrons (EELS) obtidos para mistura física α -Fe₂O₃/TiO₂ (preparada com razão Fe/Ti de 4 wt %) e para a amostra de Fe:TiO₂(5%).

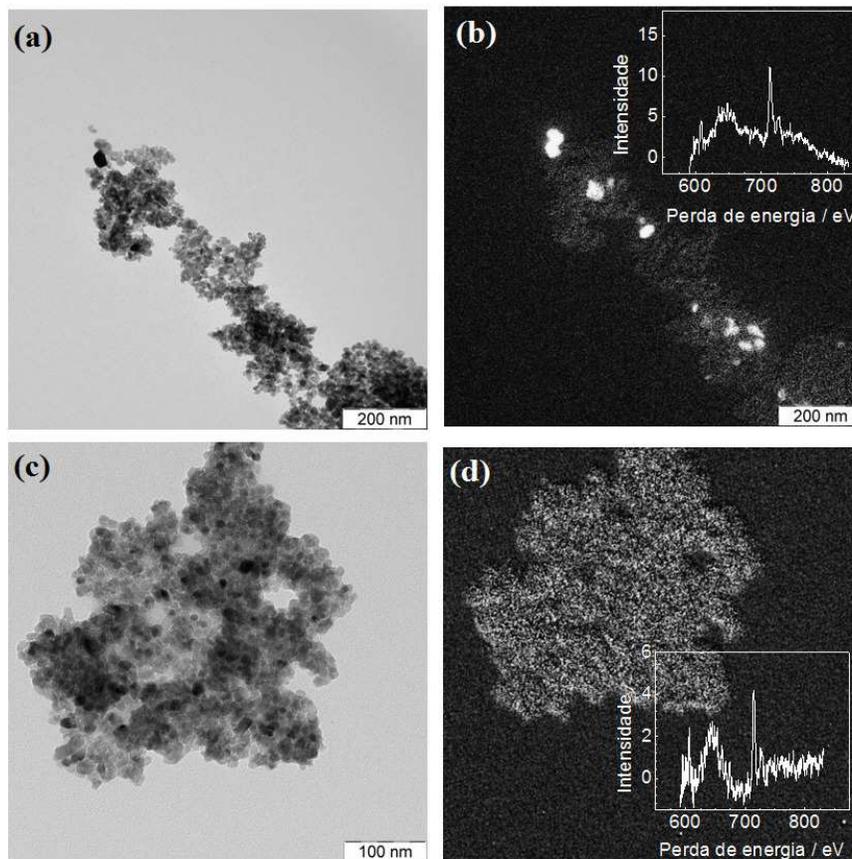


Figura 4.14. Imagens de TEM e mapeamento (Inset: espectros de EELS) para (a,b) mistura física de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e (c,d) para amostra de $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$.

Em ambas as amostras foram observados sinais de Fe nos espectros de EESL. Para a mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, no mapeamento (Figura 4.12b), as regiões mais claras estão associadas à presença das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na amostra. Para $\text{Fe}:\text{TiO}_2(5\%)$, embora o sinal de Fe tenha sido detectado, não foram observadas regiões com maior concentração de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sugerindo que a fase segregada encontra-se homogeneamente distribuída na amostra.

Em suma, a amostra de TiO_2 , sintetizada pelo método sol-gel seguido de tratamento hidrotérmico, é constituída de ca. 80 wt % de fase anatasa e 20 wt % de brookita. Para óxidos sintetizados na presença de ferro o teor de brookita aumentou

para cerca de 30 wt % e identificou-se hematita, quantificada por refinamento Rietveld em 0,5, 1,0 e 1,2 wt %, para teor de Fe/Ti nos precursores de 1, 3 e 5 %, o que indica a segregação de fases. Os espectros de DRS UV-Vis mostraram que ocorre mudança na região de absorção para valores maiores de λ com o aumento da concentração de ferro. O E_{BG} óptico do material diminuiu de 3,0 para 2,7 eV quando a concentração variou de 1,0 para 5,0 at %, sugerindo ter ocorrido a inserção do dopante na rede cristalina do TiO_2 . Além disso, a curva de DRS UV-Vis obtida para $Fe:TiO_2$ é distinta da registrada para uma mistura física dos óxidos e de ferro de titânio.

4.5 Referências bibliográficas

-
- [1] Navio, J. A., Testa, J. J., Djedjeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., Litter, M. I. "Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II. Photocatalytic properties," *Appl. Catal. A* **178** (1999) 2, 191–203.
- [2] Albinati, A.; Willis B. T. M. "The Rietveld method". International Table for Crystallography, vol C, **8.3**, 710-712.
- [3] Grey, I. E.; Wilson, N. C. "Titanium vacancy defects in sol-gel prepared anatase" *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 2, 670-678.
- [4] Isley, S. L.; Penn, R.L. "Titanium Dioxide Nanoparticles: Effect of Sol-Gel pH on Phase Composition, Particle size and particle growth mechanism" *J Phys. Chem. C* **112** (2008) 12, 4469-4474.
- [5] Cullity, B. D. "Elements of X-ray Diffraction" Second ed., Addison-Wesley, **1978**.
- [6] Koningsberger, D. C.; Prins, R. "X-ray absorption: principles, application, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES". John Wiley & Sons, 1st ed., vol. 92, **1988**.
- [7] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
- [8] Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. W., Soled, S. L., Iglesia, S. L. "Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures". *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4, 630–640. Com base no artigo original de Kubelka, P.; Munk, F. "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche". *Zeitschrift für Technische Physik* **12** (1931) 593-601.
- [9] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications". *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 12, 3157–3171.
- [10] Bischoff, B. L.; Anderson, M. A. "Peptization Process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO_2)". *Chem. Mater.* **7** (1995) 10, 1772.
- [11] Huo, L.; Li, Q.; Zhao, H.; Yu, L.; Gao, S.; Zhao, J. "Sol-gel route to pseudocubic shaped $\alpha-Fe_2O_3$ alcohol sensor: preparation and characterization". *Sens. Actuators, B* **107** (2005) 2, 915-920.
- [12] <http://www.icdd.com/>
- [13] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (**1994**).
- [14] Toby, B. H. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". *J Appl Crystallogr* **34** (2001) 210–213.

-
- [15] Young, R. A.; "The Rietveld Method" Oxford University Press Inc., New York, **1993**.
- [16] <http://www.portaldapesquisa.com/databases/site-bancodadosICSD>
- [17] Wang, J. A.; Limas-Ballesteros R.; Lopez, T.; Moreno, A.; Gomez, R.; Novaro, O.; Bokhimi, X. "Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-state reaction mechanism in iron-doped TiO₂" *J Phys Chem B*. **105** (2001) 40, 9692-9698.
- [18] Bokimi, X.; Morales, A.; Novaro, O.; Lopéz, T.; Gomez, R. "Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel TiO₂ crystalline phase". *J. Mater. Res.* **10** (1995) 11, 2788-2795.
- [19] Newville, M. "IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEEF fitting". *J. Synchrotron Radiat.* **8** (2001) 2, 322-324.
- [20] Vijayan, P.; Mahendiran, C.; Suresh, C. Shanthi, K. "Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol" *Catal. Today* **141** (2009) 1, 220-224.
- [21] Abazović, N.D.; Mirengi, L.; Janković, I. A.; Bibić, N.; Šojić, D.V.; Abramović, B.F.; Čomor, M.I. "Synthesis and characterization of rutileTiO₂ nanopowders doped with iron ions" *Nanoscale Res Lett* **4** (2009) 518-525.
- [22] Colon, G.; Hidalgo, M. C.; Munuera, G.; Ferino, I.; Cutrufello, M.G.; Navio, J.A. "Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst". *Appl. Catal. B* **63** (2006) 1, 45-59.
- [23] Pecchi, G.; Reyes, P.; López, T.; Gómez, R.; Moreno, A.; Fierro, J. L. G.; Martínez-Arias, A. "Catalytic combustion of methane on Fe-TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method" *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27** (2003) 2, 205-214.
- [24] Litter, M. I.; Navio, J. A. "Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors" *J. Photochem. Photobiol., A* **98** (1996) 3, 171-181.
- [25] (a) Zhu, J.; Chen, F.; Zhang, J.; Chen, H.; Anpo, M. "Fe³⁺ doped TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization". *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **180** (2006) 1-2, 196-204.
- (b) Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M. "Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water," *J. Mol. Catal. A* **216** (2004) 1, 35-43.
- [26] Djerdj, I.; Tonejc, A. M.; "Structural investigation of nanocrystalline TiO₂ samples". *J. Alloys Compd.* **413** (2006) 1, 159-174.
- [27] Fabrega, C.; Andreu, T.; Cabot, A.; Morante, J. R. "Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: an EPR study". *J. Photochem. Photobiol. A* **211** (2010) 2-3, 170-175.
- [28] Hirano, M.; Joji, T.; Inagaki, M. "Direct formation of iron(III) doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and structural properties". *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 1, 35-41.
- [29] Melghit, K.; Bouziane, K. "Low-temperature preparation and magnetic properties of nanoparticle iron-doped anatase TiO₂". *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 7, 2113-2117.
- [30] Ma, J.; Wei, Y.; Liu, W. X.; Cao, W. B. "Preparation of nanocrystalline Fe doped TiO₂ powders as a visible light responsive photocatalyst". *Res. Chem. Intermed.* **35** (2009) 3, 329-336.
- [31] Farges, F.; Bronw, G. E.; Rehr, J. J. "Ti K-edge XANES studies if Ti coordination and disorder in oxide compounds: comparison between theory and experiment". *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 4, 1809-1819.
- [32] Mardare, D.; Nica, V.; Teodorescu, C. M.; Macovei, D. "Fe-doped TiO₂ thin films". *Surf. Sci.* **601** (2007) 18, 4479-4483.
- [33] Diamandescu, L.; Vasiliu, F.; Tarabasanu-Mihaila, D.; Feder, M.; Vlaicu, A. M.; Teodorescu, C. M.; Macovei, D.; Enculescu, I.; Parvulescu, V.; Vasile, E. "Structural and photocatalytic properties of iron and europium doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions". *Mater. Chem. Phys.* **112** (2008) 1, 146-153.

-
- [34] Hidalgo, M. C.; Colón, G.; Navio, J. A.; Macias, M.; Kriventsov, V. V.; Kochubey, D. I.; Tsodikov, M. V. "EXAFS study and photocatalytic properties of un-doped and iron-doped ZrO₂-TiO₂ (photo-) catalyst". *Catal. Today* **128** (2007) 3-4, 245-250.
- [35] Zhu, S.; Shi, T.; Liu, W.; Wei, S.; Xie, Y.; Fan, C.; Li, Y. "Direct determination of local structure around Fe in anatase TiO₂". *Phys. B* **396** (2007) 1-2, 177-180.
- [36] Smith, M. F.; Setwong, K.; Tongpool, R.; Onkaw, D.; Na-phattalung, S.; Limpijumnong, S.; Rujirawat, S. "Identification of bulk and surface sulfur impurities in TiO₂ by synchrotron x-ray absorption near edge structure". *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 142107.
- [37] Ambrus, Z.; Balázs, N.; Alapi, T.; Wittmann, G.; Sipos, P.; Dombi, A.; Mogyorósi, K. "Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃". *Appl. Catal., B* **81** (2008) 1, 27-37.
- [38] West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, **1999**
- [39] Kudo, A.; Niishiro, R.; Iwase, A.; Kato, H. "Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts". *Chem. Phys.* **339** (2007) 1-3, 104-110.
- [40] Wang, X. H., Li, J.-G., Kamiyama, H., Katada, M., Ohashi, N., Moriyoshi, Y., Ishigaki, T. "Pyrogenic iron(III)-doped TiO₂ nanopowders synthesized in RF thermal plasma: Phase formation, defect structure, band gap, and magnetic properties". *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 31, 10982-10990.
- [41] Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. "Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂". *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 2, 783-792.
- [42] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)". *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 4, 603-619.
- [43] Liu, X.; Yang, J.; Wang, L.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. "An improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder". *Mater. Sci. Eng. A* **289** (2000) 1-2, 241-245.
- [44] Mohammadi, M. R.; Cordeiro-Cabrera, M. C.; Ghorbani, M.; Fray, D. J. "Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase TiO₂ powders derived from particle sol-gel route by tailoring processing parameters". *J. Sol-Gel Sci Techn.* **40** (2006) 1, 15-23.
- [45] Gandhe, A. R.; Fernandes, J. B. "Methylation of phenol over Degussa P25 TiO₂". *J Mol. Catal. A: Chem.* **226** (2005) 2, 171-177.
- [46] Diebold, U.; Ruzycski, N.; Herman, G. S.; Selloni, A. "One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase". *Catal. Today* **85** (2003) 2-4, 93-100.
- [47] Itoh, T. "Particle and crystallite sizes of ZrO₂ powder obtained by the calcination of zirconia". *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 4, 431-433.

CAPÍTULO 5

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES

DE TiO₂ E Fe:TiO₂

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TiO₂ E Fe:TiO₂

5.1 Introdução

Eletrodos de filmes de TiO₂ têm sido investigados para aplicação em diversos processos fotocatalíticos, entre os quais a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso ou ar, a eletrólise fotocatalítica da água para produção de H₂ e a fotoredução de CO₂ para produção de CH₄ e outros compostos orgânicos.^[1-4] Na oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos em meio aquoso, p. ex., as principais vantagens da utilização de eletrodos, em comparação ao óxido em suspensão, incluem a possibilidade de tornar o processo eletroquimicamente assistido (condição FHE) e a facilidade de sua remoção do meio reacional após o processo. Recentemente, no Grupo, avaliou-se o efeito da aplicação de potencial em eletrodos nanocristalinos de TiO₂ na eficiência de degradação de fenol em meio aquoso.^[5]

A deposição de um filme de TiO₂ em substrato condutor pode ser obtida por diferentes técnicas, incluindo sol-gel (deposição de filmes por *spin-* ou *dip-coating*), *spray pyrolysis*, *sputtering* e métodos eletroquímicos.^[3,6-8] De modo geral, estas metodologias permitem um controle adequado da espessura e morfologia dos filmes, características que influenciam fortemente em seu desempenho fotocatalítico. Em princípio, filmes porosos, constituídos de nanopartículas (o que confere elevada área superficial) permitem uma melhor difusão do eletrólito e maior desempenho catalítico.

Este capítulo apresenta a preparação de eletrodos de filmes porosos de TiO₂ e Fe:TiO₂ depositados sobre eletrodo transparente e a caracterização das suas propriedades morfológicas e eletroquímicas. Alguns destes estudos foram

realizados em colaboração com os professores Krishnan Rajeshwar e Norma R. de Tacconi na “*The University of Texas at Arlington*” (UTA).*

5.2 Experimental

5.2.1 Preparação dos eletrodos

Para cada amostra de óxido, preparou-se uma suspensão contendo polietileno glicol, PEG 20000-Merck, (40 % em relação à massa do óxido). Depositou-se então um filme da suspensão sobre a face condutora de eletrodos transparentes de vidro revestido com um filme condutor de SnO₂:F, vidro-FTO, (*Solaronix S.A, Autobonne, Switzerland* 10 Ω cm⁻²) pelo método de *doctor-blade*. Inicialmente, o vidro-FTO foi limpo em ultrassom utilizando detergente neutro (Extran[®]), água destilada e isopropanol, em etapas sucessivas de 15 min. O preparo dos filmes consistiu em espalhar a suspensão sobre o substrato com auxílio de bastão de vidro, em uma área delimitada por fitas adesivas (que determinam também a espessura do filme). Após secagem à temperatura ambiente, as amostras foram calcinadas em uma mufla, com isotermas de 350 °C (30 min) e a 450 °C (30 min), utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

5.2.2 Caracterização das suspensões dos óxidos

Para avaliar o efeito do tratamento térmico nas suspensões dos óxidos, realizaram-se análises termogravimétrica (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento *TA Instruments*, modelo SDT Q600. As medidas foram obtidas em porta-amostra de alumina, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético com fluxo de 100 mL min⁻¹).

* Projeto desenvolvido com bolsa SWE-CNPq de Janeiro a Abril de 2010.

5.2.3 Propriedades morfológicas e composição química da superfície dos filmes

A morfologia dos filmes foi examinada com os microscópios eletrônicos de varredura SEM-JEOL 6360LV e FEI Nova-200 NanoLab FE-SEM (*field emission scanning electron microscopy*).

Para investigar a distribuição dos elementos na superfície das amostras, análises de EDS (*energy dispersive spectroscopy*) foram realizadas em equipamento *Noran System SIX*, modelo 6714A-1SUS-SN conectado ao SEM-JEOL 6360LV.

Na análise por FE-SEM utilizou-se também um feixe de íons focalizados (*FIB-focused ion beam*)[†] para escavar a superfície dos filmes. Para esta análise, a amostra foi fixada sobre porta-amostra de alumínio com cola de prata e revestida com ouro pelo processo de *sputtering* (espessura de cerca de 1 nm). A secção transversal foi observada no modo de elétrons secundários, com tensão de 5 kV e corrente de operação de 0,4 nA.

Para avaliar a transparência dos eletrodos, foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis em espectrofotômetro Hewlett-Packard HP-8453, utilizando o substrato (vidro-FTO) como referência.

A composição química da superfície dos filmes foi analisada através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em medidas efetuadas na UTA, utilizando o equipamento *Kratos Analytical* e os dados foram analisados com o *software CasaXPS*.

[†] Medidas realizadas no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) com a colaboração do Dr Carlos A. P. Leite.

5.2.4 Propriedades eletroquímicas dos filmes

As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução aquosa para eletrodos TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ com área de ca. $0,7 \text{ cm}^2$, utilizando fio de Pt como contra-eletródo (CE) e eletródo de Ag/AgCl (colocado em capilar de Luggin) como referência. Utilizaram-se células eletroquímicas de compartimento único (capacidade para 7 mL) ou de compartimentos separados, ambas construídas em vidro transparente para radiação UV. A Figura 5.1 apresenta um esquema da célula de compartimentos separados com capacidade para 15 mL no compartimento anódico (A) e de 3 mL no catódico (C). Os experimentos eletroquímicos foram realizados em eletrólito inerte (solução aquosa de KClO_4 e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH $\sim 6,7$) e na presença de formiato de sódio. As análises foram feitas sob iluminação ambiente e sob irradiação policromática; como o filme não apresenta foto-atividade sob iluminação ambiente, esta condição será denominada de “escuro”.

Os experimentos foram desenvolvidos nos laboratórios do IQ-Unicamp e da UTA. No IQ-Unicamp utilizou-se um potenciostato/galvanostato *Ecochemie Autolab* PGSTAT-128N. Nas medidas sob irradiação utilizou-se um simulador solar “homemade”, constituído por uma lâmpada vapor metálico (Metalarc Sylvania HIS-YHX 400 W) com intensidade estimada em $(132 \pm 4) \text{ mW cm}^{-2}$ (Apêndice). Na UTA, utilizou-se um potenciostato/galvanostato CH *Instruments* U.S.A modelo CHI600C, e como fonte de irradiação, uma lâmpada de vapor de Xe de 450 W Modelo-66921 (Oriol-NewPort). Neste caso, a intensidade de radiação da fonte de luz e temperatura do experimento não foram medidas.

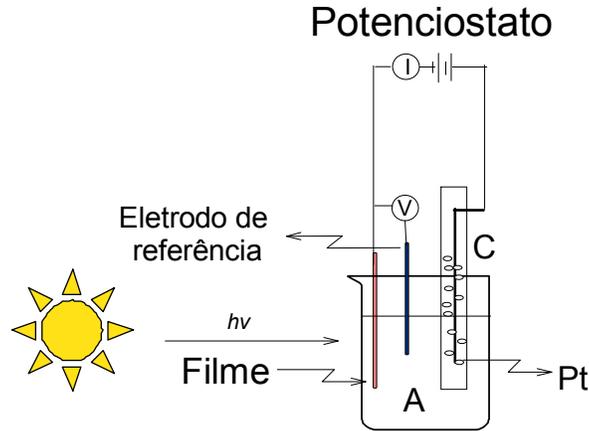


Figura 5.1. Esquema da célula foto-eletróquímica com compartimentos anódico (A) e catódico (C) separados por uma membrana. Em A: foto-eletródo e referência em solução aquosa; Em C: CE de Pt.

As curvas de eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (*incident photon to current conversion efficiency*, IPCE) foram determinadas na UTA utilizando um monocromador *Thermo Jarrell Ash 82-415*; a intensidade de radiação em cada λ foi medida com o radiômetro *Oriel-70260*. Os valores de IPCE foram estimados a partir da densidade de fotocorrente (I_p) obtida sob irradiação monocromática:

$$IPCE = \frac{\text{elétrons}_{\text{coletados}}}{\text{fótons}_{\text{incidentes}}} = \frac{\text{fotocorrente}(mA) \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância}(mW) / \text{energia}_{\text{fóton}}(hc/\lambda)} \quad (5.1)$$

onde e é o valor da carga elétrica fundamental, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda da luz incidente. As constantes e , h e c podem ser combinadas em único termo (1240), resultando na Eq 5.2.

$$\%IPCE = 1240 \times \frac{\text{fotocorrente}(mAcm^{-2})}{\text{Irradiância}(mWcm^{-2}) \times \lambda(nm)} \times 100 \quad (5.2)$$

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Propriedades térmicas das suspensões dos óxidos

As curvas TG/DSC obtidas a partir do aquecimento das suspensões aquosas dos óxidos estão apresentadas na Figura 5.2. Observa-se que as amostras apresentaram cerca de 75 % de perda de massa até 100 °C (com pico endotérmico na curva de DSC), que pode ser associada à eliminação de água das suspensões. A seguir, observa-se perda de massa entre 180 e 350 °C (com picos exotérmicos nas curvas de DSC), que pode ser atribuída à combustão do PEG, das espécies orgânicas e de nitrato provenientes dos reagentes precursores.^[9]

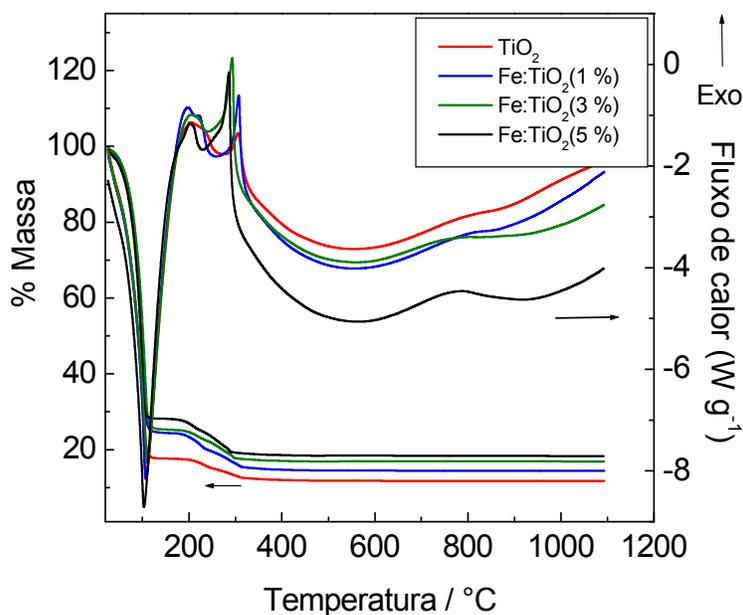


Figura 5.2. Curvas termogravimétricas e DSC das suspensões aquosas dos óxidos.

A partir das curvas TG a quantidade de PEG pode ser estimada em ca. 35 wt % (em relação à massa do óxido), valor que apresenta razoável concordância com as quantidades adicionadas no preparo das suspensões. O evento exotérmico que ocorreu em aproximadamente 750 °C está associado à transição de

fase anatasa-rutila. Essa transição não deve ocorrer nas amostras investigadas neste trabalho, considerando que o tratamento térmico dos filmes foi feito a 450 °C.

5.3.2 Morfologia e composição química da superfície dos filmes

Os filmes de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ apresentaram boa adesão ao substrato de vidro-FTO. Os espectros de absorção de UV-Vis, determinados utilizando o substrato como referência, mostram que os filmes apresentam de 80-90 % de transmitância para $\lambda > 500$ nm e uma alta absorção para $\lambda < 400$ nm (Figura 5.3). Filmes mais opacos e espessos podem ser obtidos pela deposição de sucessivas camadas dos óxidos, seguido de tratamento térmico.

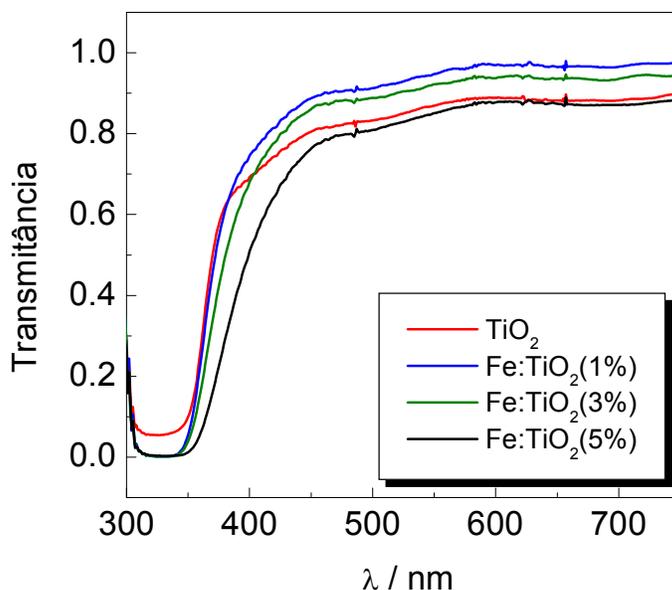


Figura. 5.3. Espectros UV-Vis dos filmes de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ (com razão Fe/Ti 1, 3 e 5%) depositados sobre eletrodos de vidro-FTO.

A Figura 5.4a apresenta imagens dos filmes com área de ca. $1,0 \text{ cm}^2$ preparados sobre vidro-FTO. Os filmes, transparentes, permitem visualizar as letras “ TiO_2 ” colocadas sob o vidro. Conforme discutido anteriormente, o aumento

no conteúdo de ferro provocou uma mudança na coloração dos óxidos; este efeito também foi observado para os filmes.

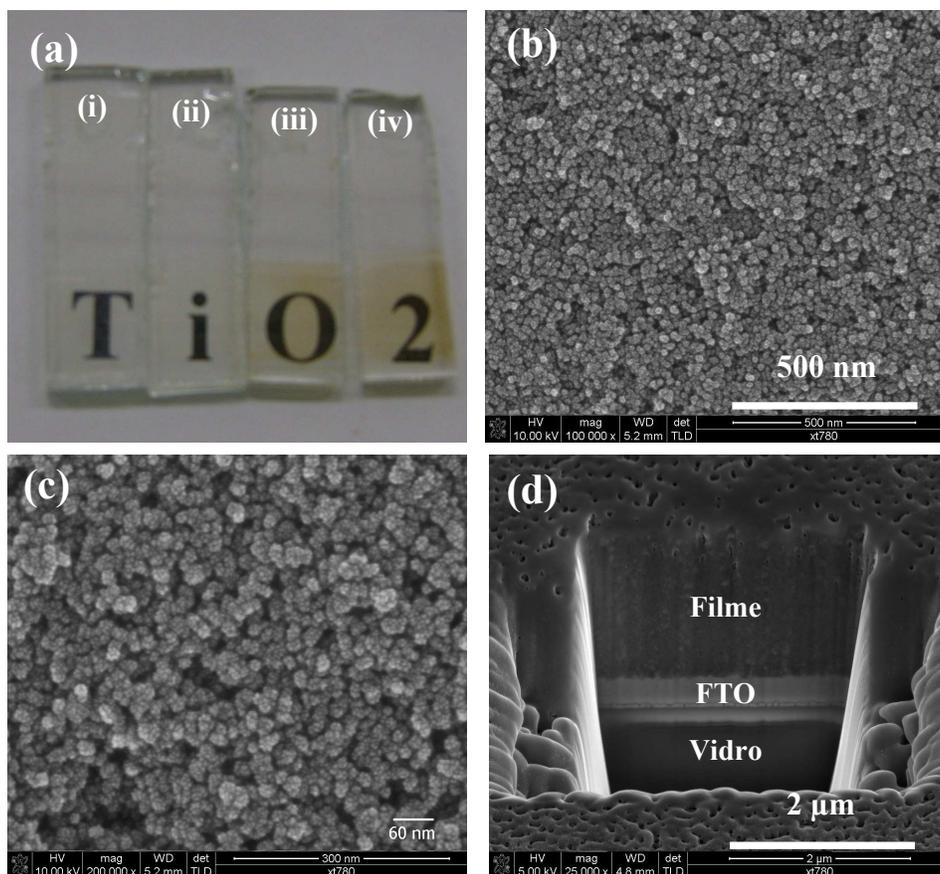


Figura 5.4. (a) Filmes de TiO_2 (i) e $Fe:TiO_2$ com razão Fe/Ti de 1 (ii), 3 (iii) e 5 % (iv). (b,c) Imagens FE-SEM da superfície e (d) FIB/FE-SEM de uma área “escavada”.

As imagens de FE-SEM (Figuras 5.4) revelaram que os filmes apresentam morfologia bastante uniforme, e partículas de formato esférico com diâmetro de 30 nm. Pela seção transversal (Figura 5.4d), pode-se determinar a espessura do filme em cerca de 1,5 μm . Todos os filmes apresentaram morfologia semelhante.

A Figura 5.5 apresenta o espectro e o mapeamento de EDS obtidos para o filme de $Fe:TiO_2(5\%)$, em áreas de $(12 \times 9) \mu m^2$. Observou-se uma distribuição homogênea dos elementos Fe, Ti e O na superfície dos filmes.

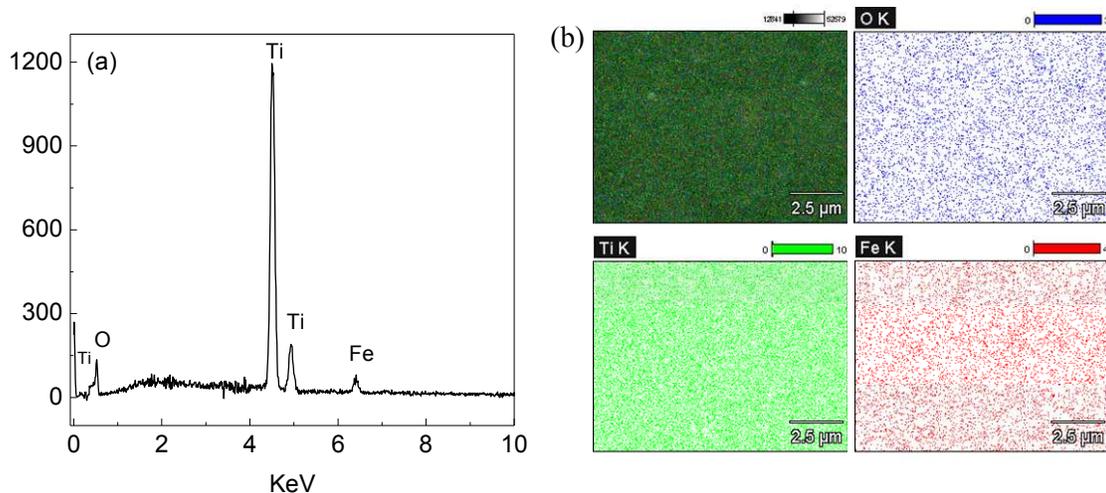


Figura 5.5. EDS para filme de Fe:TiO₂(5%): espectro (a) e mapeamento de O, Fe e Ti (b).

As medidas de XPS foram realizadas visando avaliar a composição química da superfície das amostras e possíveis mudanças devido à dopagem do TiO₂ com ferro. Nos espectros de XPS (*survey*) identificou-se a presença dos elementos Fe, Ti, O e C na superfície dos filmes. Os espectros de XPS de alta-resolução, na região de ligação de cada elemento, estão apresentados na Figura 5.6. A posição de cada pico foi corrigida considerando a posição referente ao C 1s, em 284,6 eV.^[10]

Na Figura 5.6a, os sinais em 458,5 e 462,2 eV correspondem aos valores de energia de ligação característicos dos níveis 2p_{3/2} e 2p_{1/2} de Ti⁴⁺ na estrutura do TiO₂.^[11] A comparação dos espectros revela que estes valores não foram afetados pela presença do dopante. Neste estudo, não se observou sinal associado a Ti³⁺; a largura do pico à meia altura de Ti 2p_{3/2}, de 1,05 eV, coincide com o valor relatado para TiO₂ cristalino.^[10] A relação entre as áreas dos picos Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2}, de ~ 2:1, está em concordância com a literatura.^[12] Na Figura 5.6b, o pico assimétrico pode ser decomposto em dois picos; o principal, em 529,7 eV, é atribuído ao sinal do O 1s das espécies majoritárias no óxido, enquanto que a contribuição em 531,5 eV pode ser atribuída ao sinal de grupos OH adsorvidos à superfície.^[13]

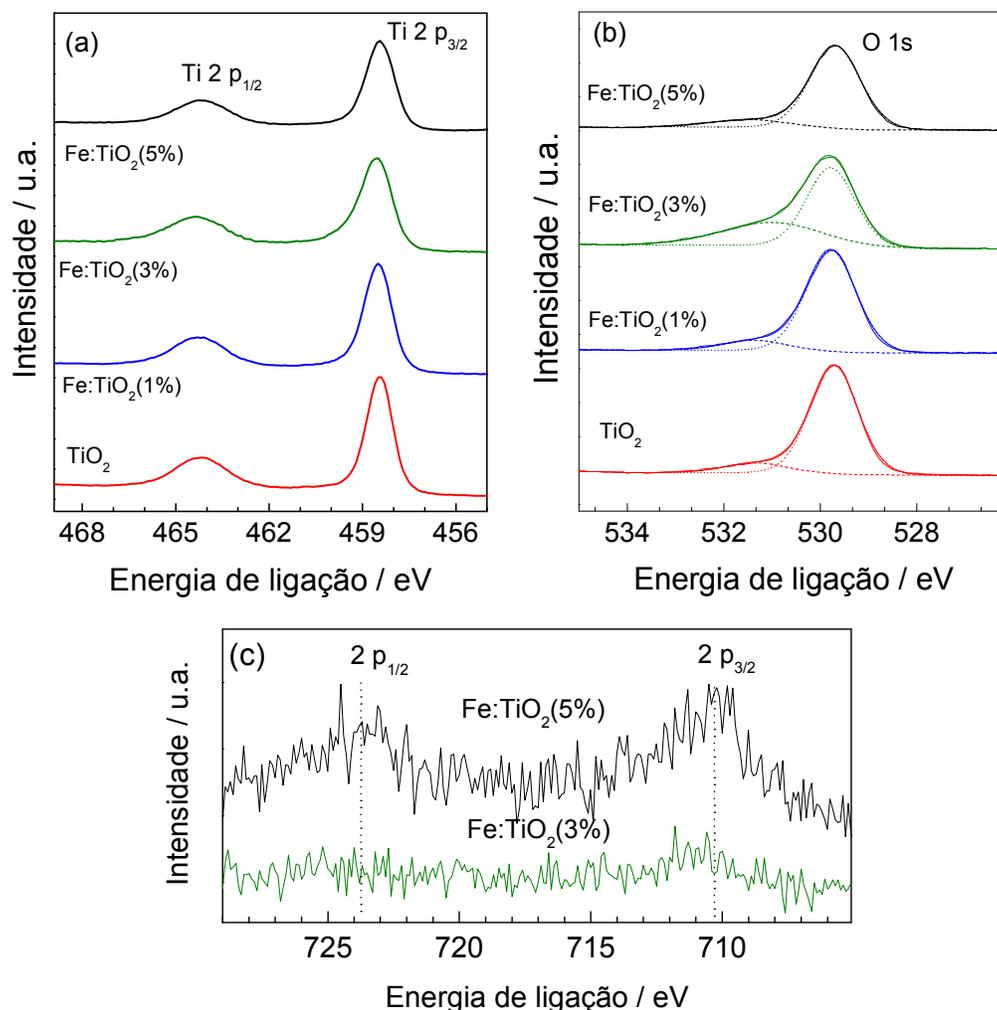


Figura 5.6. Espectros de XPS dos filmes de TiO₂ e Fe:TiO₂ preparados com diferentes concentrações de Fe e calcinados a 450 °C, nas regiões de energia de ligação do (a) Ti 2p, (b) O 1s e (c) Fe 2p.

A Figura 5.6c apresenta os sinais característicos de Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} (710,7 e 724,3 eV) observados para os filmes preparados com as amostras de Fe:TiO₂(3%) e Fe:TiO₂(5%); os sinais não foram detectados para a amostra com menor teor de dopante, provavelmente porque a concentração de ferro é inferior aos limites de detecção da técnica. Apesar da baixa relação sinal/ruído, a posição dos picos está em concordância com valores esperados para o óxido de ferro.^[13]

A partir dos espectros de XPS, estimou-se a composição química da superfície dos filmes com a Equação 5.3.^[14]

$$X_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_{i=A,B} I_i / S_i} \quad (5.3)$$

onde, para cada elemento A, X_A é o percentual atômico, I_A é a área do pico e S_A é o fator de sensibilidade.^[15] Os dados estimados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Composição química, estimada por XPS, para a superfície dos filmes calcinados.

Amostra	Elemento	Linha	Área do pico (I_i) / 10^4	Fator de sensibilidade (S_i)	Percentual atômico (%)
TiO ₂	O	1s	134	0,66	70,2
	Ti	2p _{3/2}	104	1,2	29,8
Fe:TiO ₂ (1%)	O	1s	132	0,66	70,4
	Ti	2p _{3/2}	101	1,2	29,6
	Fe	2p _{3/2}	Não detectado	2,0	–
Fe:TiO ₂ (3%)	O	1s	126	0,66	68,8
	Ti	2p _{3/2}	104	1,2	30,9
	Fe	2p _{3/2}	133	2,0	0,3
Fe:TiO ₂ (5%)	O	1s	108	0,66	69,8
	Ti	2p _{3/2}	82,3	1,2	29,3
	Fe	2p _{3/2}	4,35	2,0	0,9

Nos resultados apresentados na Tabela 5.1 observa-se que, de modo geral, a razão atômica Fe/Ti estimada para os filmes corresponde a 1 e 3% para as amostras de Fe:TiO₂(3%) e Fe:TiO₂(5%), respectivamente. O teor de dopante detectado na superfície é, portanto, inferior aos valores nominais adicionados como precursor.

Observa-se ainda que a razão atômica O/Ti é maior que dois, o que pode ser atribuído à presença de grupos hidroxila sobre a superfície dos óxidos.^[16] Návio e colaboradores também observaram a presença destes grupos sobre Fe:TiO₂.^[17]

A técnica de XPS tem sido utilizada na caracterização de óxidos, principalmente para determinar a composição e o estado de oxidação das espécies presentes na superfície do material. Thong et al.^[18] observaram uma mudança no sinal Fe 2p para maiores valores de energia de ligação (em comparação a α -Fe₂O₃), que foi atribuído à inserção do Fe³⁺ na estrutura do TiO₂. A mesma observação foi feita por Abazovic et al.^[19] para Fe:TiO₂ obtido por co-precipitação. No entanto, outros estudos não apontaram nenhuma mudança significativa nos espectros de XPS para TiO₂ dopado com diferentes metais.^[20] Zhu et al.^[21] relataram que, devido à baixa concentração do dopante, as medidas de XPS provavelmente não apresentam sensibilidade suficiente para detectar mudanças no sinal de Ti⁴⁺.

5.3.3 Propriedades eletroquímicas dos filmes em eletrólito inerte

As propriedades eletroquímicas em eletrólito inerte foram avaliadas em uma célula com compartimento único e na célula de compartimentos separados. De modo geral, não foram observadas alterações significativas na corrente e no potencial medidos em ambas as configurações. A variação de potencial de circuito aberto (V_{oc}) para os eletrodos sob iluminação ambiente e sob irradiação policromática está apresentada na Figura 5.7.

De modo geral, na ausência de irradiação, os eletrodos apresentaram valores de V_{oc} aproximadamente constante cerca de 15 minutos após serem colocados em solução. Sob irradiação policromática, os valores de V_{oc} corresponderam a ca. - 0,13 V para o eletrodo de TiO₂ e aproximadamente 0,09 V para os eletrodos de Fe:TiO₂. Em geral, semicondutores tipo-n apresentam valores negativos de V_{oc}

sob irradiação, efeito decorrente do processo de separação de cargas e^-/h^+ seguida pela injeção de elétrons na BC do semiconductor.^[3]

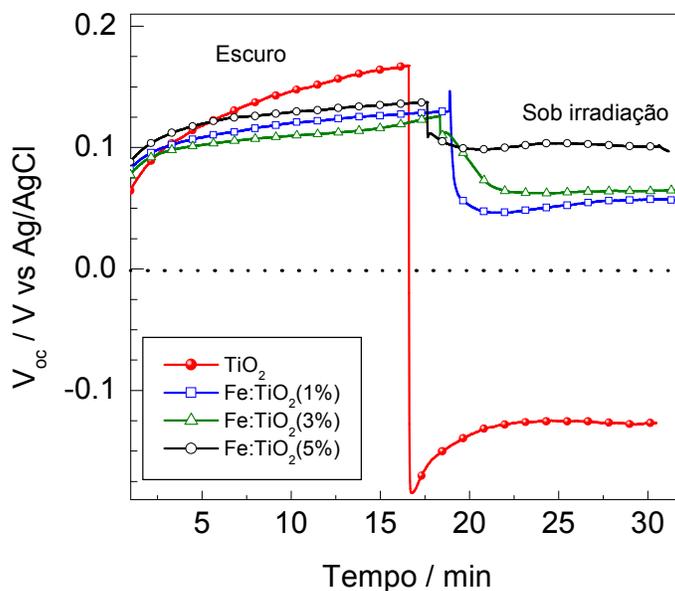


Figura 5.7. Potencial de circuito aberto (V_{oc}) de eletrodos de TiO_2 e $Fe:TiO_2$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $KClO_4$ no “escuro” e sob irradiação policromática (simulador solar, $28 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em princípio, se um eletrodo semiconductor tipo-n é imerso em uma solução e absorve radiação com energia que excede o valor de E_{BG} , elétrons são promovidos da BV para BC. Estes elétrons movem-se em direção ao *bulk* do material, enquanto os buracos de carga positiva movem-se em direção à superfície do eletrodo; em circuito aberto, o acúmulo de elétrons resulta em um valor negativo de fotopotencial, isto é, a diferença entre os valores de V_{oc} sob irradiação e na ausência de luz. Se o circuito for fechado, as lacunas oxidam espécies presentes em solução, resultando em fotocorrente positiva.^[22]

Provavelmente, como a variação do V_{oc} é muito menos pronunciada para os eletrodos de $Fe:TiO_2$ (Figura 5.7), os elétrons podem ter sido aprisionados nos níveis de energia intermediários inseridos pelo dopante, estando, portanto, menos disponíveis para atingir o circuito externo.

A Figura 5.8 apresenta curvas de voltametria cíclica obtidas a 10 mV s^{-1} em eletrólito inerte (KClO_4 ou Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$) para os eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe:TiO}_2(5\%)$. No escuro, em ambos os eletrólitos, observou-se uma pequena corrente capacitiva para os dois eletrodos em uma ampla faixa de potencial, limitada pelas reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO) em $-0,1$ e $+1,3 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), respectivamente. Em $0,8 \text{ V}$, p. ex., os valores de corrente correspondem a ca. $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$.

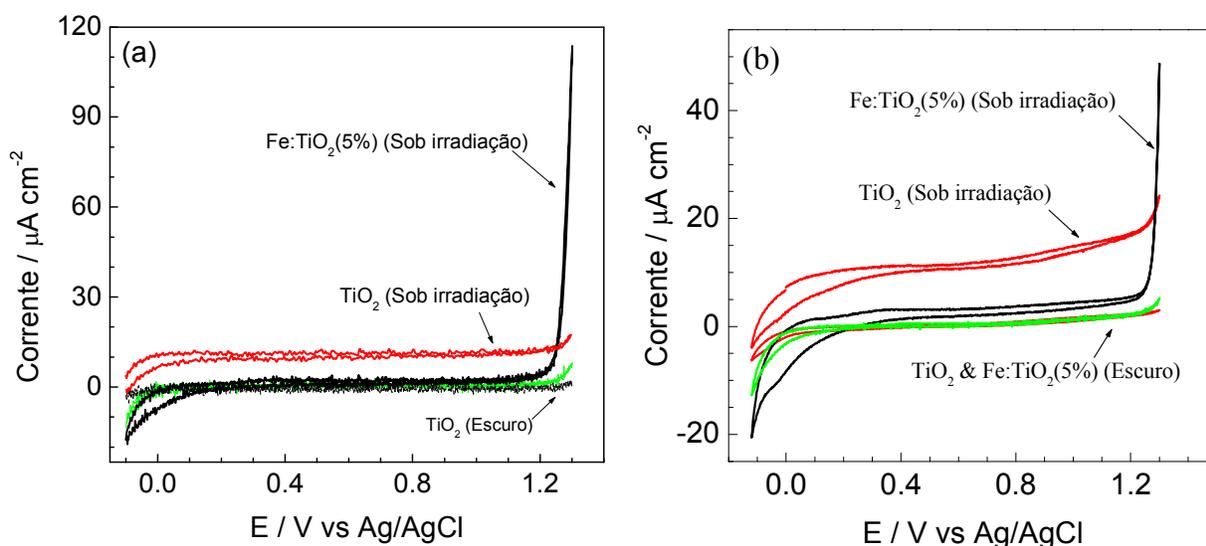
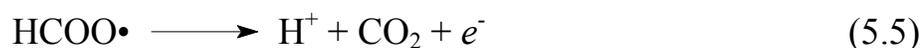


Figura 5.8. Voltametria cíclica (10 mV s^{-1}) para eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe:TiO}_2(5\%)$ no escuro e sob irradiação policromática em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) KClO_4 e (b) Na_2SO_4 .

Sob irradiação policromática, em $0,8 \text{ V}$, os valores de fotocorrente correspondem respectivamente a ca. 13 e $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ para os eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe:TiO}_2(5\%)$. Observa-se ainda que, sob irradiação, as correntes associadas à RDO e RDH são mais intensas para o eletrodo de $\text{Fe:TiO}_2(5\%)$. Sob irradiação, os voltamogramas obtidos em KClO_4 e Na_2SO_4 (Figuras 5.8a e 5.8b) apresentam valores de correntes similares.

5.3.4 Propriedades eletroquímicas dos eletrodos em presença de formiato de sódio

O formiato de sódio, HCOONa, é um composto que reage rapidamente com as lacunas foto geradas (*hole scavenger*) e evita, portanto, a recombinação de cargas elétron/buraco. De modo geral, os valores de fotocorrente dobram na sua presença (Figura 5.8).^[23-25]



Nos experimentos realizados no IQ-Unicamp utilizou-se solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ na presença de HCOONa no compartimento anódico e solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ no compartimento catódico. A Figura 5.9 apresenta os perfis potenciodinâmicos do TiO₂ em diferentes concentrações de formiato.

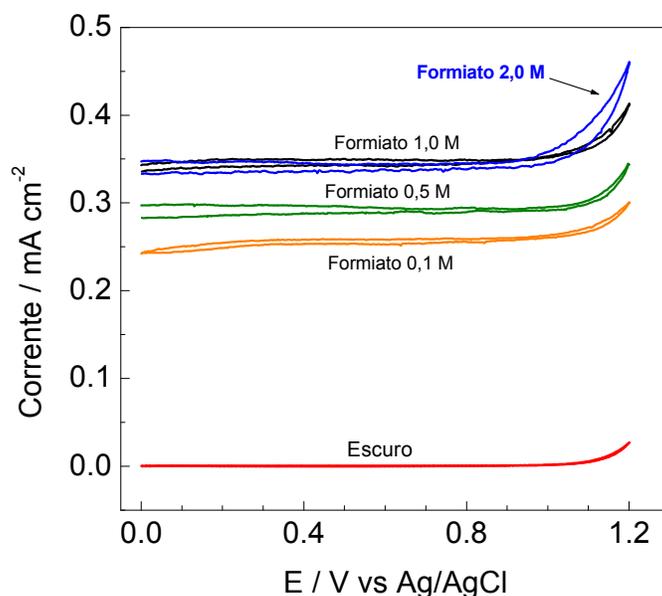


Figura 5.9. Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) no escuro e sob irradiação policromática para o eletrodo de TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e diferentes concentrações de HCOONa.

Em 0,8 V, p. ex., observa-se corrente praticamente nula no escuro; sob irradiação, para solução contendo 0,1; 0,5; 1 e 2 mol L⁻¹ de formiato, os valores de fotocorrente correspondem a 0,26; 0,30; 0,34 e 0,35 mA cm⁻², respectivamente. Conclui-se, portanto, que a solução com 1 mol L⁻¹ de formiato apresenta concentração suficiente para reagir com as lacunas fotogeradas.

A Figura 5.10 apresenta os voltamogramas obtidos para os diferentes eletrodos e para o substrato (vidro-FTO). Em comparação ao eletrodo de TiO₂, todos os outros apresentaram valores menores de fotocorrente. Para a mistura α-Fe₂O₃/TiO₂, a presença de 4,0 wt % de hematita reduziu drasticamente a fotocorrente. Observa-se ainda que os eletrodos de α-Fe₂O₃/TiO₂ e Fe:TiO₂(3%) apresentaram correntes mais intensas para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) que aquelas registradas para o eletrodo de TiO₂ e o substrato. O vidro-FTO não apresenta valores significativos de corrente sob irradiação.

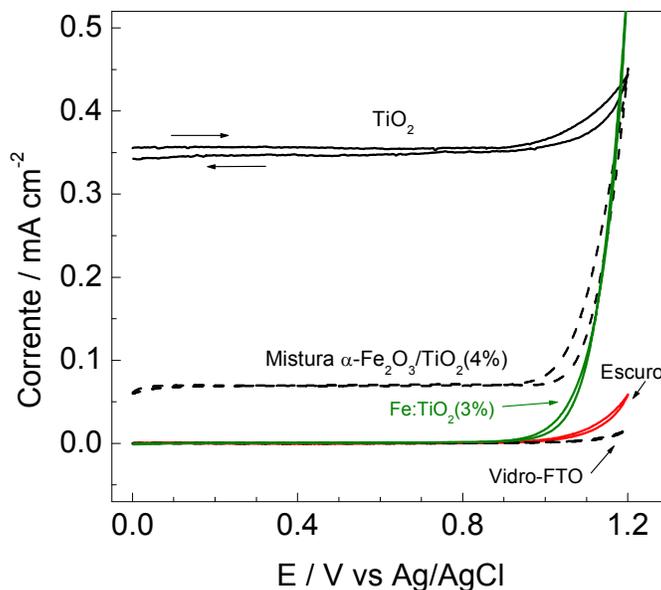


Figura 5.10. Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) obtidos em solução de Na₂SO₄ 0,1 M / HCOONa 1,0 mol L⁻¹, no escuro e sob irradiação policromática, para os eletrodos de TiO₂, mistura α-Fe₂O₃/TiO₂, Fe:TiO₂(3%) e vidro-FTO.

Nos experimentos desenvolvidos na UTA, utilizou-se solução aquosa de $\text{HCOONa}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 12,5 no compartimento anódico e pH 2,5 no catódico. Os valores de pH distintos conferem uma diferença de potencial adicional entre o eletrodo de trabalho e CE (*Chemical bias*).

Os voltamogramas obtidos em varredura linear sob irradiação policromática intermitente em 0,2 Hz em eletrólito inerte e na presença de formiato de sódio estão apresentados na Figura 5.11. Para o eletrodo de TiO_2 , observou-se fotocorrente de $286 \mu\text{A cm}^{-2}$ em sulfato de sódio e $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em HCOONa . Em geral, a presença de HCOONa duplica os valores de fotocorrente; no entanto, para o TiO_2 , observou-se um aumento de quase 10 vezes. A Figura 5.11b apresenta os voltamogramas obtidos para os eletrodos de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$; mesmo em presença de formiato de sódio, apresentaram valores baixos de fotocorrente (exceto em aproximadamente +1,0 V devido à RDO). Para as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, também realizaram-se experimentos sob radiação visível, i.e., utilizando-se filtros para bloquear a radiação UV; contudo, não observou-se fotocorrente.

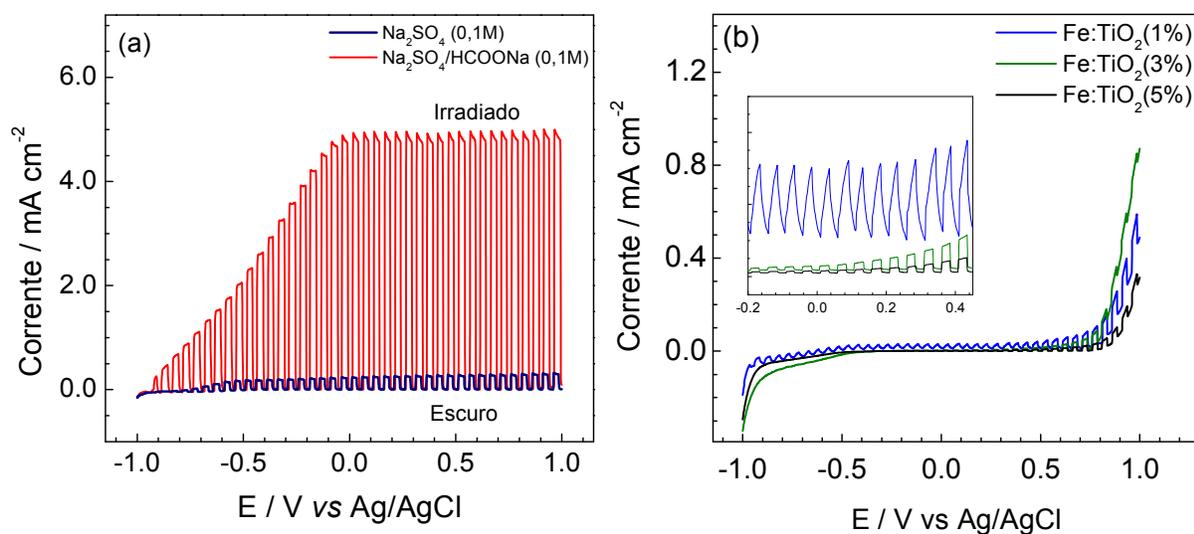


Figura 5.11. Voltamogramas obtidos em 5 mV/s com interrupção da irradiação policromática (*chopper* em 0,2 Hz) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HCOONa}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (a) filme de TiO_2 e (b) filmes de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$.

A Figura 5.12 apresenta as curvas de IPCE determinadas em função do comprimento de onda de radiação incidente sobre os diferentes eletrodos polarizados em + 0,5 V.

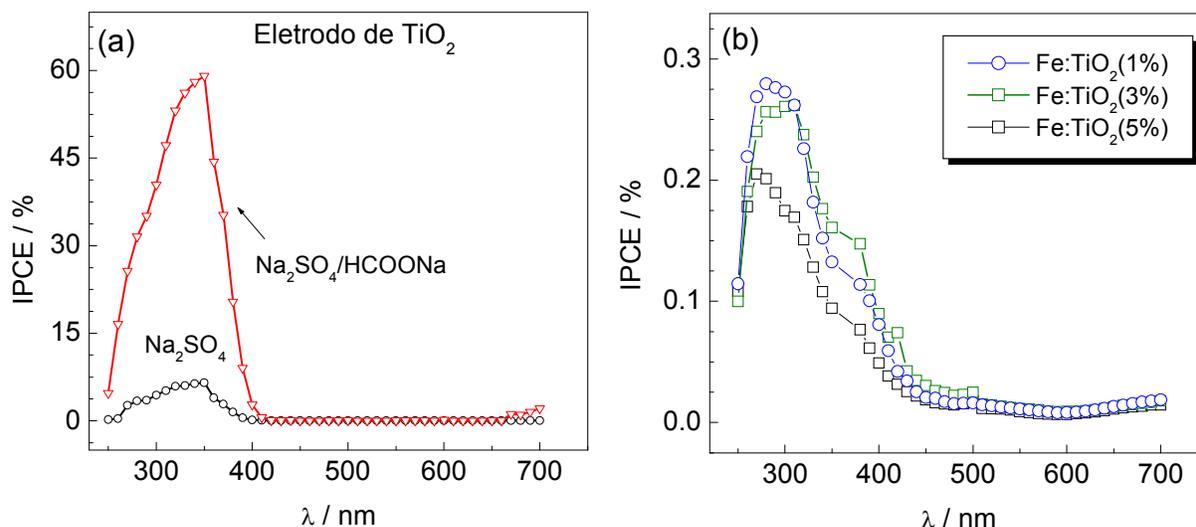


Figura 5.12. Curvas de IPCE em função do comprimento de onda determinadas sob + 0,5 V (vs Ag/AgCl) para eletrodo de (a) TiO₂ em diferentes eletrólitos e (b) para os eletrodos de Fe:TiO₂ em meio de Na₂SO₄/HCOONa 0,1 mol L⁻¹.

Para o eletrodo de TiO₂ (Figura 5.12a) na presença de formiato os valores de IPCE aumentam para $\lambda < 400$ nm e observa-se o máximo de eficiência quântica, de cerca de 60 %, em 350 nm. Estes resultados são coerentes ao E_{BG} estimado por DRS UV-Vis para TiO₂, de 3,2 eV. Em eletrólito inerte, o máximo de eficiência quântica foi de ca. 6 %. Para todos os eletrodos de Fe:TiO₂ (Figura 5.12b), mesmo na presença de HCOONa, observam-se valores de IPCE muito baixos e eficiência quântica nula em $\lambda > 400$ nm. Portanto, embora os óxidos preparados na presença de ferro tenham apresentado valores menores de E_{BG} , o que poderia sugerir melhor aproveitamento da luz policromática, as medidas de IPCE revelam que a energia absorvida pelo semicondutor não é convertida em corrente.

Provavelmente, a presença da hematita, identificada em todas as amostras de Fe:TiO₂, prejudicam o transporte de elétrons através das partículas que constituem o filme, conseqüentemente, mesmo sob aplicação de potencial, observam-se baixos valores de corrente para estes eletrodos.

O potencial mínimo, entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho, para que uma célula foto-eletroquímica (PEC) produza H₂ corresponde a 1,23 V;^[26] por tal razão, a medida de V_{oc} é um parâmetro importante a ser avaliado. A Figura 5.13 apresenta variação do V_{oc} no decorrer do tempo, para PEC de compartimentos separados contendo soluções de formiato com valores distintos de pH.

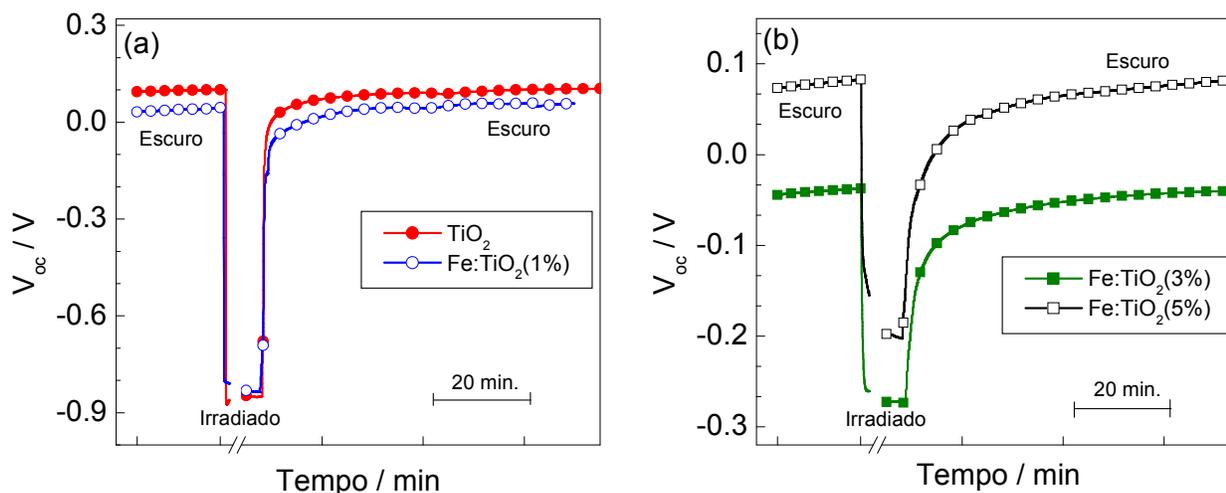


Figura 5.13. Variação de V_{oc} em função do tempo obtidas em Na₂SO₄/HCOONa 0,1 M, pH de 12,5 no compartimento anódico e pH 2,5 no compartimento catódico para eletrodos de TiO₂ e Fe:TiO₂.

Todos os eletrodos apresentaram valores negativos de fotopotencial com valor médio de -0,90 V para TiO₂ e Fe:TiO₂(1%) e -0,25 V para Fe:TiO₂(3%) e Fe:TiO₂(5%). Depois de interrompida a irradiação, somente os eletrodos TiO₂ e Fe:TiO₂(1%) apresentaram o valor inicial de V_{oc} no decorrer do experimento. Embora a variação não seja sistemática, o aumento do teor de ferro nas amostras retarda o restabelecimento do valor inicial do V_{oc}. Provavelmente, este

comportamento de “capacitor” pode estar relacionado ao aprisionamento dos elétrons nos níveis de energia intermediários introduzidos pelo dopante ou na interface entre o TiO₂ e a hematita segregada.

Tabela 5.2. Valores de V_{oc} no escuro e sob irradiação para os eletrodos de TiO₂ e Fe:TiO₂ em solução aquosa de HCOONa/Na₂SO₄ 0,1 M em PEC de dois compartimentos.

Amostra	V _{oc} / V		Fotopotencial / V	Tempo (min.) para recuperação de 50 e 80 % do valor inicial de V _{oc} no escuro, após interrupção da irradiação	
	Escuro	Irradiado		x = 50 %	x = 80 %
TiO ₂	0,10	-0,85	-0,95	6	17
Fe:TiO ₂ (1%)	0,05	-0,83	-0,88	13	19
Fe:TiO ₂ (3%)	-0,04	-0,25	-0,21	23	42
Fe:TiO ₂ (5%)	0,08	-0,20	-0,28	15	34

Conforme discutido, a maioria dos estudos realizados com Fe:TiO₂ atribuem os baixos valores de corrente ao aprisionamento e recombinação de cargas nos níveis de energia introduzidos pelo dopante. Contudo, a conectividade entre as partículas que compõem o filme também pode influenciar na corrente. Nos voltamogramas cíclicos (Figura 5.10), observa-se que, em comparação ao eletrodo de TiO₂, o filme de α-Fe₂O₃/TiO₂ com 4 wt % de hematita reduziu em cerca de três vezes os valores de corrente. Provavelmente, a presença de hematita, identificada em todas as amostras de Fe:TiO₂, prejudica o transporte de elétrons através das partículas que constituem o filme, conseqüentemente, mesmo sob a aplicação de potencial, observam-se baixos valores de corrente para estes eletrodos.

Em princípio, o transporte de elétrons em eletrodos porosos de TiO₂ depende da conectividade das partículas cristalinas que compõem o filme. O modelo para explicar o transporte de elétrons em eletrodos de filmes porosos de TiO₂ admite

que, quando o eletrodo é imerso no eletrólito, todas as partículas entram em contato com a solução (Figura 5.14). Em qualquer partícula, a irradiação de luz com $h\nu \geq E_{BG}$ resulta na separação elétron-lacuna. Se a cinética da reação da lacuna com as espécies presentes na solução for mais rápida que o processo de recombinação de cargas, o elétron foto gerado pode ser transferido através dos cristalitos que constituem o filme. Para que o elétron possa atingir o substrato condutor e ser coletado para o circuito externo, deve ser transferido através das partículas coloidais e dos contornos de grãos.^[27,28] Devido ao baixo valor da constante dielétrica da hematita, sua presença de entre as partículas de TiO_2 deve prejudicar a separação de cargas e o transporte de elétrons através do filme.[‡]

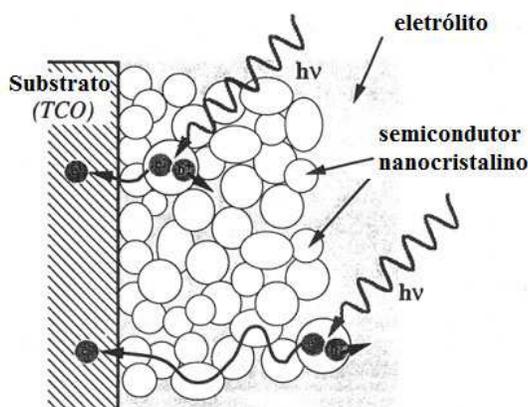


Figura 5.14. Esquema para separação das cargas elétron-lacuna e o transporte do elétron até o substrato em eletrodos porosos constituído de partículas cristalinas.^[29]

Em suma, filmes de TiO_2 e $Fe:TiO_2$ depositados sobre substrato condutor apresentaram boa adesão e razoável transparência na região do visível. Análises por EDS e TEM mostraram que o ferro encontra-se homogeneamente distribuído na superfície dos filmes. A caracterização das propriedades eletroquímicas, realizadas em eletrólito inerte ou em presença de formiato de sódio, mostraram

[‡] Os valores de constante dielétrica para TiO_2 e $\alpha-Fe_2O_3$ correspondem a 89 e 12, respectivamente.

que, em comparação ao TiO₂, os eletrodos de Fe:TiO₂ apresentaram valores menores de fotopotencial e fotocorrente; o mesmo resultado foi observado nas medidas feitas com o eletrodo da mistura α -Fe₂O₃/TiO₂. Considerando o modelo que explica o transporte de elétrons em filmes porosos de TiO₂, é possível que, além dos níveis de energia introduzidos pelo dopante, que atuam como centros de recombinação de cargas, a presença de hematita nas amostras de Fe:TiO₂ prejudique o transporte de elétrons, resultando em valores baixos de fotocorrente.

5.4 Referências bibliográficas

-
- [1] Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. "Enhanced photocleavage of water using titania nanotubes arrays" *Nano Lett.* **5** (2005) 1, 191-195.
- [2] Varghese, O. K.; Paulose, M.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A. "High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels". *Nano Lett.* **9** (2009) 2, 731-737.
- [3] Rajeshwar, K. "Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces". *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 7, 765-787.
- [4] Zandoni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A. "Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes" *J. Photochem. Photobiol. A* **157** (2003) 1, 55-63.
- [5] Oliveira, H. G.; Nery, D.C.; Longo, C. "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". *Appl. Catal. B* **93** (2010) 3-4, 205-211.
- [6] Yang, C.; Fan, H.; Xi, Y.; Chen, J.; Li, Z. "Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation". *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2685-2689.
- [7] Ghamsari M. S.; Bahramian, A. R. "High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film". *Mat. Lett.* **62** (2008) 361-364.
- [8] Tavares, C. J.; Vieira, J.; Rebouta, L.; Hungerford, G.; Coutinho, P.; Teixeira, V.; Carneiro, J. O.; Fernandes, A. J. "Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO₂ thin films on glass substrates". *Mater. Sci. Eng. B* **138** (2007) 139-143.
- [9] Sivakumar, S.; Pillai, P. K.; Mukundan, P.; Warriar, K. G. K. "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate" *Mater. Lett.* **57** (2002) 2, 330-335.
- [10] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" Muilenberg, G. E., ed.; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie: MN, **1979**.
- [11] Crist, B.V. "The Elements and Native Oxides, Handbooks of Monochromatic XPS Spectra". vol. 1, XPS International, Inc. **1999**.
- [12] Yu, J.; Zhao, X.; Zhao, Q. "Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method". *Mater. Chem. Phys.* **69** (2001) 1-3, 25-29.
- [13] Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Ravishankar, N.; Subbanna, G. N.; Madras, G. "Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with low band gap showing high photocatalytic activity". *Langmuir* **20** (2004) 7, 2900-2907.
- [14] Briggs, D.; Seah, M. P. "Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy". John Wiley, New York, **1985**.

-
- [15] Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis". *Surf Interface Anal.* **3** (1981) 5, 211-225.
- [16] Yu, J.; Yu, H.; Ao, C. H.; Lee, S. C.; Yu, J. C.; Ho, W. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe doped TiO₂ thin films". *Thin Solid Films* **496** (2006) 2, 276-280.
- [17] Navio, J. A., Colón, G., Mácia, M.; Real, C.; Litter, M. I. "Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I. Synthesis and characterization". *Appl. Catal. A* **177** (1999) 1, 111-120.
- [18] Tong, T.; Zhang, J.; Tian, B.; Chen, F.; He, D. "Preparation of Fe³⁺ doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation". *J Hazard Mater.* **155** (2008) 3, 572-579.
- [19] Abazović, N.D.; Mirengi, L.; Janković, I. A.; Bibić, N.; Šojić, D.V.; Abramović, B.F.; Čomor, M.I. "Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanopowders doped with iron ions" *Nanoscale Res Lett* **4** (2009) 6, 518-525.
- [20] Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Madras, G. "Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2±δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method". *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 52, 20204-20212.
- [21] Zhu, J.; Chen, F.; Zhang, J.; Chen, H.; Anpo, M. "Fe³⁺ doped TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization". *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **180** (2006) 1-2, 196-204.
- [22] Bard A. J.; Faulkner L. R. "Electrochemical methods, fundamentals and applications, Second Edition, John Wiley & Sons, **2001**.
- [23] Fujishima, A.; Kato, T.; Maekawa, E.; Honda, K. "Mechanism of the current doubling effect. I. The ZnO photoanode in aqueous solution of sodium formate". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 6, 1671-1674.
- [24] Gomes, W. P.; Freud, T.; Morrison, S. R. "Chemical reactions involving holes at the zinc oxide single crystal anode". *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 8, 818-823.
- [25] Maeda, Y.; Fujishima, A.; Honda, K. "The investigation of current doubling reaction on semiconductor photoelectrodes by temperature changes measurements". *J Electrochem. Soc.* **128** (1981) 8, 1731-1734.
- [26] Dholam, R.; Patel, N.; Adami, M.; Miotello, A. "Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen by photocatalytic water splitting". *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 23, 6896-6903.
- [27] Sodergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S. E. "Theoretical model for the action spectrum and the current-voltage characteristic of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells". *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 21, 5552-5552.
- [28] Hangfeld, A.; Grätzel, M. "Light-induced redox reaction in nanocrystalline systems". *Chem. Rev.* **95** (1995) 1, 49-68.

CAPÍTULO 6

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS FILMES DE TiO₂ E Fe:TiO₂ NA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS FILMES DE TiO₂ E Fe:TiO₂ NA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

6.1 Introdução

Eletrodos de TiO₂ podem ser utilizados em aplicações que envolvem a conversão de energia solar, tais como degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, em células solares e na produção de H₂ por foto-eletrólise da água.^[1]

Em 1972 Fujishima e Honda relataram a foto-eletrólise da água sobre um eletrodo de TiO₂.^[2] A partir deste trabalho pioneiro, desenvolveram-se numerosos estudos visando à obtenção fotocatalítica de H₂. Parte destas pesquisas são direcionadas à modificação do TiO₂, visando aumentar sua eficiência catalítica sob radiação solar.^[3] Contudo, mesmo depois de quase 40 anos daquela publicação, a eficiência da reação de foto-eletrólise da água ainda é relativamente baixa.

A aplicação de eletrodos de TiO₂ na descontaminação de água, porém, tem sido bem sucedida. Na oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos a irradiação do semicondutor com energia maior que o E_{BG} promove a separação de cargas e, as lacunas fotogeradas, ou radicais hidroxilas, oxidam contaminantes orgânicos até sua completa mineralização. De modo geral, a oxidação fotocatalítica é viável para o tratamento de poluentes em baixas ou médias concentrações, sendo indicada como um tratamento final.^[4]

Este capítulo apresenta os estudos realizados para avaliar a atividade catalítica dos filmes de TiO₂ e Fe:TiO₂ como foto-anodos para degradação de fenol em meio aquoso e produção de H₂ sobre catodo, em célula eletroquímica de compartimentos separados.

6.2 Experimental

6.2.1 Degradação fotocatalítica de fenol

A atividade catalítica dos filmes de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ na degradação de fenol foi avaliada em configuração FH. Utilizaram-se filmes com área geométrica de $5,0 \text{ cm}^2$, nos quais a quantidade de fotocatalisador foi estimada em ca. $(3,2 \pm 0,4) \text{ mg}$. Os filmes foram imersos em células contendo $10,0 \text{ mL}$ de solução aquosa contendo $0,53 \text{ mmol L}^{-1}$ de fenol (50 mg L^{-1}) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito suporte. Os sistemas foram irradiados por 4 h, sem agitação, com simulador com intensidade estimada em $(132 \pm 4) \text{ mW cm}^{-2}$ (Figura 6.1). A temperatura foi mantida em $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Em seguida, estimou-se a degradação de fenol por medidas de concentração de carbono orgânico total (COT) no equipamento Total Organic Carbon Analyzer Multi N/C 2100 da Analytic Jena. Como controle, realizaram-se experimentos nas mesmas condições, na ausência do catalisador. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

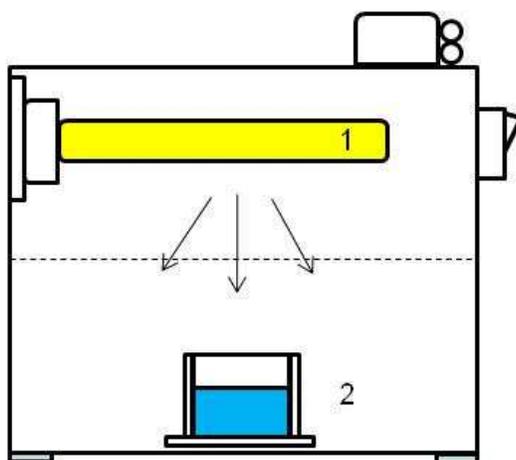


Figura 6.1. Representação esquemática do simulador solar utilizado no estudo de degradação de fenol: (1) Lâmpada de vapor metálico e (2) célula contendo solução 50 mg L^{-1} de fenol e filme do óxido.

6.2.2 Produção foto-eletróquímica de hidrogênio

Os experimentos para investigar a aplicação dos eletrodos como anodos em células eletroquímicas para produção de hidrogênio no CE foram realizados utilizando PEC com compartimentos anódico (A) e catódico (C) separados por membrana (Figura 6.2). No compartimento A, utilizou-se o eletrodo de filme de TiO_2 (ou de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$) irradiado como eletrodo de trabalho e eletrodo de Ag/AgCl como referência. No compartimento C, utilizou-se um fio de Pt em espiral como CE e um tubo para coletar o gás gerado em uma bureta preenchida com água. Os estudos foram realizados nos laboratórios do IQ-Unicamp e da UTA, utilizando os equipamentos disponíveis em cada instituição, descritos anteriormente.

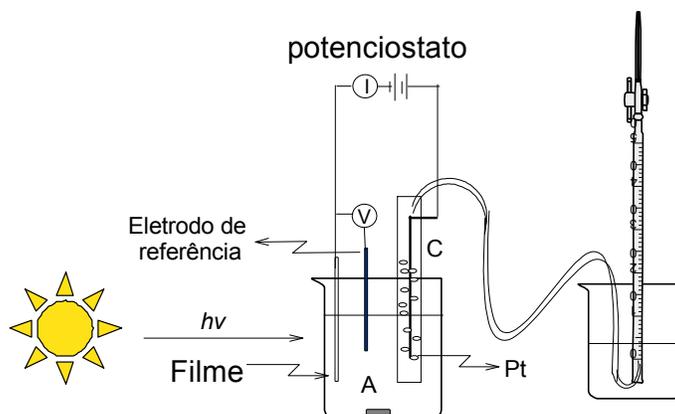


Figura 6.2. Esquema da célula foto-eletróquímica com compartimentos anódico (A) e catódico (C) separados por uma membrana. A: foto-eletródo e Ag/AgCl em solução aquosa. C: CE de Pt e um tubo para coletar em uma bureta o gás gerado sobre o CE.

Nos estudos desenvolvidos na UTA, o foto-anodo de TiO_2 foi irradiado com uma lâmpada de Xe de 450 W; porém, a intensidade da radiação incidente sobre o eletrodo não foi determinada. Utilizaram-se soluções aquosas de $\text{HCOONa}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH de 12,5 e 2,5 nos compartimentos anódico e catódico, respectivamente. O hidrogênio produzido no compartimento catódico foi coletado em uma bureta invertida e o volume foi estimado a partir do deslocamento

da coluna de água da bureta. Uma amostra do gás produzido sobre o CE de Pt foi coletada em uma seringa e analisada por Cromatografia Gasosa (CG) em equipamento da *GC-SRI-Instruments 8610C* com coluna de sílica-gel de 1,8 m.

Nos estudos realizados no IQ-Unicamp, os eletrodos de trabalho e referência foram imersos em solução de HCOONa 1,0 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,6); o CE foi mantido em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,7). O foto-eletrodo foi irradiado com o simulador solar construído em nosso laboratório, com intensidade estimada em (132 ± 4) mW cm⁻² (Apêndice).

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Degradação fotocatalítica de fenol

Filmes de TiO₂, Fe:TiO₂ e α-Fe₂O₃/TiO₂ foram utilizados para degradação de fenol em solução aquosa. Após 4 h de irradiação com o simulador solar, determinou-se a concentração remanescente de COT. As médias dos resultados de degradação de fenol, obtidos em triplicatas, para os diferentes filmes e para um controle, isto é, na ausência do fotocatalisador, estão apresentadas na Tabela 6.1.

Na configuração FH, a oxidação fotocatalítica do fenol decorre da reação das lacunas fotogeradas (ou radicais •OH) com o poluente orgânico, enquanto que os elétrons provavelmente reagem com o oxigênio dissolvido na solução. Na ausência de fotocatalisador, o fenol pode ser oxidado por fotólise. A foto-oxidação completa do fenol resulta em CO₂ e H₂O, como produto final. No entanto, estudos anteriores realizados em nosso grupo, revelaram que também ocorre a formação de benzoquinona e hidroquinona com intermediários de reação.^[5]

Em comparação ao controle, todos os óxidos atuaram como fotocatalisador para a reação de degradação do fenol. Para o filme de TiO₂ (5 cm²), a concentração

de COT diminuiu de $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ para $(1,6 \pm 0,1) \text{ mmol L}^{-1}$, o que corresponde a remoção de $(46 \pm 2) \%$ do poluente, ou ainda, ca. $3,0 \mu\text{mol/cm}^2$. Para os filmes de Fe:TiO₂ com Fe/Ti de 3 e 5 % e para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ observou-se menor atividade catalítica para remoção de fenol, resultado que pode estar associado ao aprisionamento das cargas foto geradas nos níveis de energia introduzidos pelo dopante, o que impede que alcancem a superfície do semicondutor.^[6]

Tabela 6.1. Remediação de solução aquosa contendo 50 ppm de fenol utilizando filmes de TiO₂, Fe:TiO₂ e mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, a $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Degradação do poluente estimada por medidas de COT, após 4 h sob irradiação policromática.

Fotocatalisador	% Degradação			
	Replicata			Média
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	
TiO ₂	48	45	46	46 ± 2
Fe:TiO ₂ (1%)	51	47	49	49 ± 2
Fe:TiO ₂ (3%)	26 ^{**}	45	39	42 ± 3
Fe:TiO ₂ (5%)	36	39	40	38 ± 2
Mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	38	40	36	38 ± 2
Controle [*]	25	23	31	26 ± 4

^{*}Na ausência do fotocatalisador

^{**} Valor não utilizado no cálculo do valor médio.

De modo geral, existem muitas divergências nos estudos apresentados na literatura sobre a atividade catalítica de Fe:TiO₂ para degradação de poluentes orgânicos. A caracterização estrutural (Capítulo 4) revelou a presença de hematita como fase segregada nas amostras de Fe:TiO₂. Provavelmente, o menor desempenho catalítico das amostras de Fe:TiO₂, na degradação de fenol, também pode estar associado à presença da hematita.

Os estudos das propriedades eletroquímicas (Capítulo 5) mostraram que, em comparação ao TiO_2 , os eletrodos de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ apresentaram valores baixíssimos de fotocorrente. No entanto, os filmes apresentaram atividade catalítica na degradação de fenol. Portanto, na condição FH, o desempenho dos fotocatalisadores não é tão afetado pelos problemas de transporte de elétrons através dos contornos de grãos.

6.3.2 Produção foto-eletroquímica de hidrogênio

O desempenho dos eletrodos de TiO_2 e $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ como foto-anodos em PEC de dois compartimentos, para produção de H_2 sobre o cátodo, foi avaliado em dois conjuntos de experimentos, realizados na UTA e no IQ-Unicamp.

Na UTA, sob irradiação policromática com lâmpada de 450 W e polarização em + 0,5 e + 1,0 V (vs Ag/AgCl), o alto valor de corrente resultante da oxidação fotocatalítica do formiato (pH 12,5) possibilitou a produção de gás sobre o CE de Pt no compartimento catódico (pH 2,5). O gás gerado, analisado por cromatografia gasosa, apresentou o mesmo tempo de retenção de H_2 padrão (Figura 6.3).

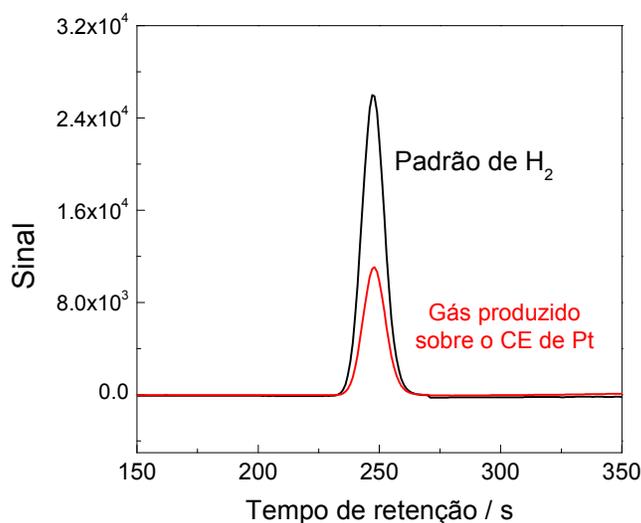


Figura 6.3. Cromatogramas obtidos para H_2 padrão e para o gás produzido no compartimento catódico sobre o CE de Pt.

A Figura 6.4 apresenta a variação de corrente e a quantidade de H₂ acumulada em função do tempo.

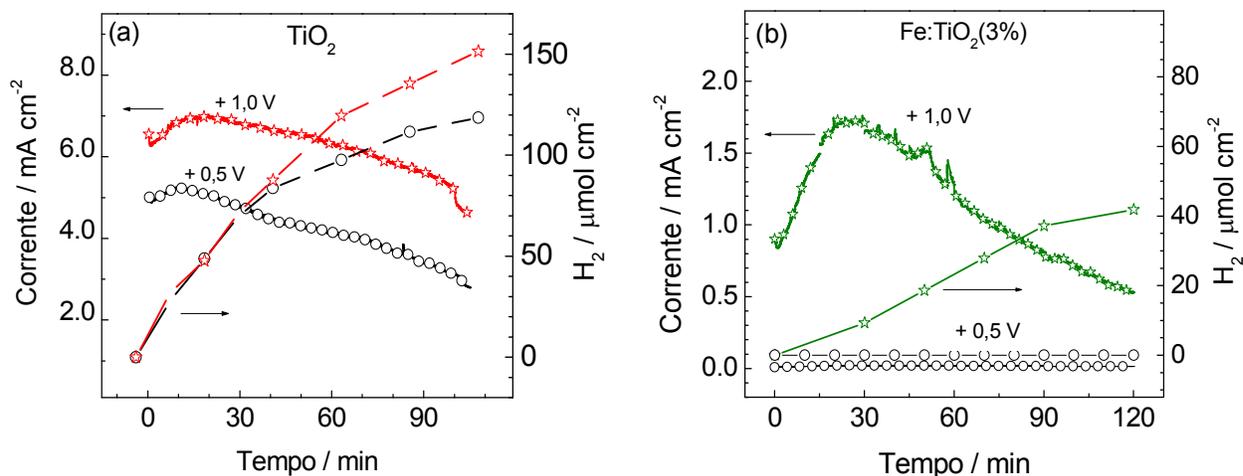


Figura 6.4. Variação da corrente e produção de H₂ no decorrer do tempo em célula fotoeletroquímica contendo solução aquosa de HCOONa/Na₂SO₄ 0,1 M com pH 2,5 no compartimento catódico (CE de Pt) e com pH 12,5 no compartimento anódico, com foto-anodo de (a) TiO₂ ou (b) Fe:TiO₂(3%) irradiado com luz policromática.

Para o eletrodo de TiO₂ irradiado e sob aplicação de + 1,0 V, observou-se que a corrente gerada diminuiu de ca. 7,0 para 5,0 mA cm⁻² no decorrer do experimento; sob polarização em + 0,5 V observaram-se valores menores de corrente. A produção de H₂ resultante corresponde a ca. 114 e 143 μmol-H₂ cm⁻² sob + 0,5 e + 1,0 V, respectivamente.* Provavelmente, a queda nos valores de corrente com o tempo é resultante da diminuição da concentração de HCOONa, consumido no decorrer do processo. Para o eletrodo polarizado em + 0,5 V, estimou-se a carga a partir da curva de corrente em função do tempo em 26,6 Coulomb. Considerando que a redução de H₂ envolve 2 elétrons por mol de gás, a quantidade de H₂ esperada seria de 138 μmol. Portanto, a eficiência da reação foi de ca. 82%. O eletrodo de Fe:TiO₂(3%) apresentou desempenho inferior

* Valores estimados descontando-se a contribuição da pressão de vapor da água a 35 °C para o deslocamento da coluna d'água na bureta.

ao do TiO_2 ; a aplicação de + 1,0 V resultou em valores mais baixos de corrente, e após 120 minutos, foram produzidos $43 \mu\text{mol cm}^{-2}$ de H_2 . Sob polarização a + 0,5 V, a fotocorrente foi quase nula ($\sim 14 \mu\text{A cm}^{-2}$) e não se observou desprendimento de H_2 . Porém, não é possível comparar estes dados a outros publicados na literatura porque não foi determinada a intensidade da irradiação que atingiu o eletrodo; também não foi monitorada a variação de temperatura neste experimento.

Nos experimentos realizados no IQ-Unicamp, utilizou-se radiação policromática proveniente de um simulador solar, $(132 \pm 4) \text{ mW cm}^{-2}$, e a temperatura foi mantida em $(34 \pm 1) ^\circ\text{C}$. As curvas de corrente em função do tempo, obtidas em duplicatas, para os diferentes eletrodos, incluindo ainda a mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (4 wt %), estão apresentadas na Figura 6.5.

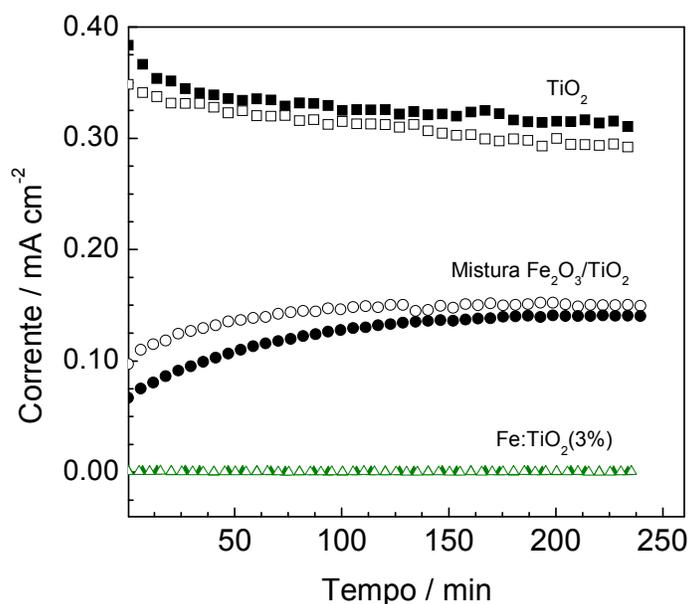


Figura 6.5. Curvas de corrente em função do tempo obtidas para os eletrodos de TiO_2 , mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (4%) e $\text{Fe:TiO}_2(3\%)$.

Para o eletrodo de TiO_2 observou-se que a corrente gerada diminuiu de ca. 0,350 para $0,320 \text{ mA cm}^{-2}$ no decorrer de 240 min. Para o eletrodo com área

geométrica de $1,0 \text{ cm}^{-2}$, obteve-se ca. $18 \text{ } \mu\text{mol}$ de H_2 . A partir das curvas, estimou-se a carga em $(4,6 \pm 0,1) \text{ C}$ e a eficiência da reação em 75%. A presença de hematita provocou uma diminuição considerável na fotocorrente, resultando em apenas $(1,9 \pm 0,1) \text{ C}$ de carga. Para o eletrodo de $\text{Fe}:\text{TiO}_2(3\%)$ os valores foram ainda menores, $(5,8 \pm 0,2) \text{ mC}$. Em ambos os casos não foi observado desprendimento de H_2 no cátodo.

A variação nas concentrações de formiato (“reagente de sacrifício”) foi estimada a partir da quantidade de COT dissolvido nas soluções, antes e após o experimento. Para o eletrodo de TiO_2 , a concentração de COT diminuiu de $(0,94 \pm 0,04)$ para $(0,88 \pm 0,03) \text{ mol L}^{-1}$, resultando em remoção de $0,50 \text{ mmol}$ de COT. Considerando o volume de H_2 produzido, esperava-se o consumo de aproximadamente $48 \text{ } \mu\text{mol}$ de formiato; provavelmente, deve ter ocorrido a degradação do composto por fotólise, já que valores semelhantes foram observados para os outros eletrodos e para o controle (na ausência do catalisador). Outros compostos orgânicos tais como metanol, etanol e isopropanol também têm sido investigados com “reagentes de sacrifício” na produção foto-eletróquímica de H_2 ,^[7] o que sugere que a produção de H_2 poderia ser realizada com simultânea oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos no compartimento anódico.

Visando testar esta hipótese, utilizou-se solução aquosa contendo fenol (pH 6,4) no ânodo, e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,7) no cátodo. A Figura 6.6 apresenta os voltamogramas cíclicos e curvas de cronoamperometria para o eletrodo de TiO_2 . De modo geral, observa-se que os valores de corrente em solução de fenol são menores que aqueles registrados em presença de HCOONa ; provavelmente, a reação das lacunas com o fenol é mais difícil, já que este composto apresenta estrutura mais complexa que o formiato.

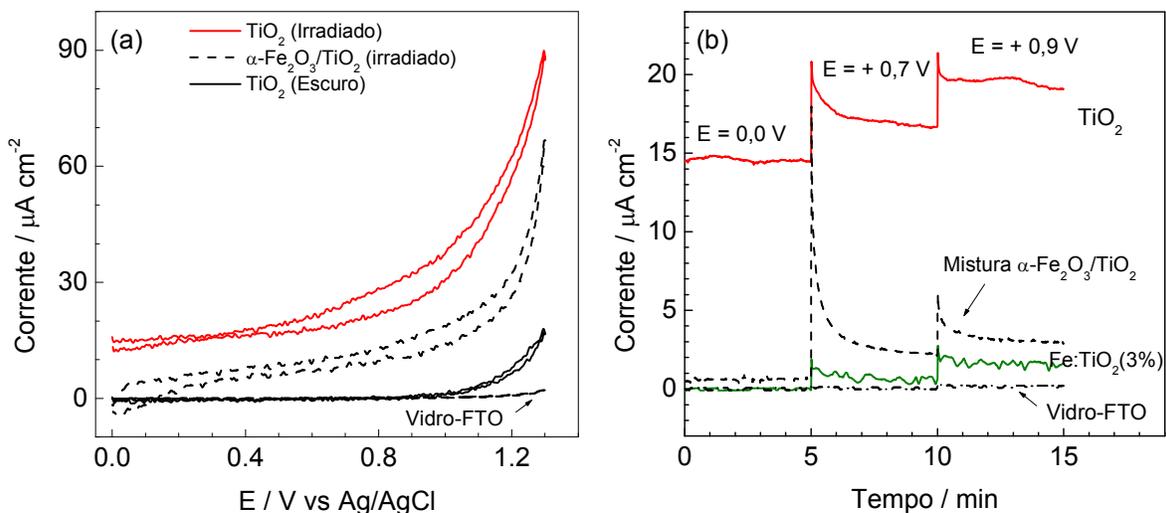


Figura 6.6. Eletrodos de TiO_2 , $\text{Fe}:\text{TiO}_2(3\%)$ ou mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em solução $0,1\text{ M}$ de Na_2SO_4 contendo 50 ppm de fenol: (a) voltamogramas cíclicos obtidos no escuro e sob irradiação policromática (20 mV/s); (b) variação da corrente sob polarização em diferentes valores de potencial, sob irradiação.

A curva de corrente em função do tempo, obtida para o eletrodo de TiO_2 sob irradiação e polarizado em $+0,7\text{ V}$ (Figura 6.6b), apresentou um valor médio de corrente de $18\ \mu\text{A cm}^{-2}$; valores menores foram registrados para os outros eletrodos. Como já mencionado, a presença do dopante e da hematita deve prejudicar o desempenho do eletrodo.

Para avaliar a produção de H_2 com simultânea degradação do fenol, no compartimento catódico da PEC (configuração FHE), polarizou-se o eletrodo de TiO_2 em $+0,7\text{ V}$. As curvas de corrente em função do tempo resultaram em uma carga de $(0,19 \pm 0,01)\text{ C}$, no decorrer de 240 minutos, e não foi observado desprendimento de H_2 no cátodo da PEC. Para este eletrodo de TiO_2 , com área geométrica de $1,0\text{ cm}^2$, a concentração de COT diminuiu de $3,2\text{ mmol L}^{-1}$ para ca. $2,8\text{ mmol L}^{-1}$, correspondendo a uma degradação de cerca de 10% do fenol, ou seja, ca. $3,2\ \mu\text{mol/cm}^2$ da solução. Este resultado é semelhante ao observado na configuração FH (Tabela 6.1). No experimento realizado com eletrodo de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$

também não foi registrado desprendimento de H₂ sobre o CE de Pt; e observou-se uma remoção de ca. 7,7 % do poluente. Conforme discutido anteriormente, os estudos sobre a atividade catalítica de Fe:TiO₂ relatados na literatura são ainda controversos e dependente de diversos fatores.^[8,9]

Conclui-se, então que a aplicação de potencial externo não contribuiu para melhorar o desempenho do eletrodo de Fe:TiO₂. Embora o filme de Fe:TiO₂ seja constituído por partículas cristalinas, o transporte de elétrons através do filme não deve ser eficiente. A inserção do Fe como dopante promoveu a diminuição do E_{BG} e aumentou o aproveitamento da luz visível. Porém, a presença de hematita, decorrente da segregação de fases, provavelmente dificultou o transporte de elétrons entre os contornos de grãos e prejudicou a atividade fotocatalítica em aplicações que envolvem a conversão de energia solar.

6.4 Referências bibliográficas

- ^[1] Chen, X.; Mao, S. S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chem. Rev.* **107** (2007) 41, 2891-2959.
- ^[2] Fujishima, A.; Honda, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238** (1972) 37.
- ^[3] Ni, M.; Leung, L. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. "A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO₂ for hydrogen production". *Renew Sustain Energy Rev* **11** (2007) 3, 401-425
- ^[4] Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B* **37** (2002) 1, 1-15.
- ^[5] Oliveira, H. G. "Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares, Teses de mestrado, Instituto de química, Unicamp, **2008**.
- ^[6] Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M. "Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water," *J. Mol. Catal. A* **216** (2004) 1, 35-43.
- ^[7] Zhou, B.; Schulz, M.; Lin, H. Y.; Shah, S. I.; Qu, J.; Huang, C. P. "Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO₂ photoanode". *Appl. Catal., B* **92** (2009) 1, 41-49.
- ^[8] Li, Z., Shen, W., He, W., Zu, X. "Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue," *J Hazard Mater.* **155** (2008) 3, 590-594.
- ^[9] Navio, J. A., Testa, J. J., Djedjeian, P., Padron, J. R., Rodriguez, D., Litter, M. I. "Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II. Photocatalytic properties," *Appl. Catal. A* **178**(1999) 2, 191-203.

CAPÍTULO 7

PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nanopartículas de TiO_2 foram preparadas por método sol-gel a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio seguido por tratamento hidrotérmico ($200\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h). A síntese de TiO_2 dopado com ferro ($\text{Fe}:\text{TiO}_2$) foi realizada na presença de nitrato férrico, com razão molar Fe/Ti de 1, 3 e 5%. As baixíssimas concentrações de Fe e Ti remanescentes indicam que as sínteses foram quantitativas. Após calcinação ($450\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min), obtiveram-se amostras cristalinas, constituídas de partículas com $\sim 13\text{ nm}$ de diâmetro e área superficial de ca. $100\text{ m}^2/\text{g}$.

A partir das medidas de difração de raios X e refinamento Rietveld observou-se que as amostras obtidas na presença de Fe apresentaram aumento proporcional dos parâmetros de rede a , b e c da célula unitária da fase anatasa. Estimou-se que o TiO_2 é constituído de 80 % de anatasa e 20% de brookita; para $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, o teor de brookita aumentou para 30% e identificou-se hematita, quantificada como 0,5; 1,0 e 1,2 wt % nas amostras com Fe/Ti de 1; 3 e 5%.

O efeito da inserção do Fe e da presença de hematita nas propriedades dos óxidos foi avaliado através da comparação com misturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e TiO_2 (razão Fe/Ti 4 %). Nos espectros de absorção, a presença do dopante deslocou a borda de absorção para a região do visível. Considerando as diferenças no perfil da curva obtida para a mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, conclui-se que as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ não são simples misturas dos óxidos e que parte do ferro presente nos precursores foi inserido como dopante. O intervalo de banda proibida (E_{BG}), que foi estimado em 3,2 eV para o TiO_2 , diminuiu de 3,0 para 2,7 eV com o aumento do teor de Fe.

Filmes porosos, com espessura de ca. $1,5\text{ }\mu\text{m}$, foram depositados em eletrodos de vidro a partir de suspensões contendo polietilenoglicol, seguido por

tratamento térmico (450 °C, 30 min). Análises por EDS revelaram a presença de ferro distribuída homogeneamente na superfície das amostras de Fe:TiO₂.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos, avaliadas em solução aquosa de HCOONa em eletrólito suporte, indicaram comportamento típico de semicondutor tipo-n. No escuro, observou-se uma baixa corrente capacitiva limitada pelas reações de desprendimento de H₂ e O₂. Sob irradiação policromática proveniente de um simulador solar, o eletrodo de TiO₂ apresentou potencial de circuito aberto (V_{oc}) mais negativo, resultando em fotopotencial de -0,95 V; para os eletrodos de Fe:TiO₂ com Fe/Ti de 1, 3 e 5 % os valores corresponderam a -0,88; -0,21 e -0,28 V. Após a interrupção da irradiação, o restabelecimento dos valores iniciais de V_{oc} foi muito mais rápido para o eletrodo de TiO₂. Este comportamento de “capacitor” apresentado pelos eletrodos de Fe:TiO₂ pode ser atribuído ao aprisionamento de elétrons devido à presença do dopante e da hematita segregada. Todos os eletrodos apresentaram valores positivos de fotocorrente: em 0,8 V, p.ex., 0,34 mAcm⁻² para TiO₂, 70 μAcm⁻² para α-Fe₂O₃/TiO₂ e ca. 5 μAcm⁻² para Fe:TiO₂(3%). Provavelmente a presença de hematita, devido à baixa constante dielétrica (ε=12), prejudicou a separação das cargas e o transporte de elétrons através das partículas que constituem os filmes.

Todas as amostras apresentaram atividade catalítica para degradação de fenol por fotocatalise heterogênea; após 4 h sob irradiação com o simulador solar, os filmes de TiO₂, mistura α-Fe₂O₃/TiO₂ e Fe:TiO₂ resultaram na remoção de 46; 42 e 38 % do poluente. A inserção de ferro e a presença de hematita podem produzir níveis intermediários de energia nos quais as cargas fotogeradas podem ser aprisionadas, o que aumenta sua taxa de recombinação e reduz a atividade catalítica do semicondutor para a oxidação de poluentes orgânicos.

Os eletrodos também foram utilizados como foto-anodos em célula eletroquímica de dois compartimentos; para o eletrodo de TiO_2 , a aplicação de + 0,7 V por 4 h promoveu a oxidação fotocatalítica de formiato (“reagente de sacrifício”) no compartimento anódico e a produção de 18 μmol de H_2 sobre o contra-eletrodo de Pt (considerando a carga de 4,6 C, a eficiência do processo corresponde a 75 %). Utilizando os eletrodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}:\text{TiO}_2(3\%)$ como foto-anodos, obtiveram-se valores muito baixos de fotocorrente que resultaram em apenas 1,9 C e 5,8 mC, respectivamente. Para todos os eletrodos, a substituição de formiato por fenol no compartimento anódico também diminuiu os valores de corrente drasticamente, impossibilitando a obtenção de H_2 no compartimento catódico.

Embora a inserção do ferro como dopante tenha diminuído o E_{BG} e aumentado o aproveitamento da luz visível, as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ apresentaram menor atividade fotocatalítica que o TiO_2 preparado pelo mesmo procedimento. A presença de hematita, identificada em todas as amostras de $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, deve dificultar o transporte de elétrons através dos contornos de grãos das partículas que constituem os filmes, prejudicando o desempenho dos eletrodos em aplicações que envolvem a conversão da energia solar.

Apêndice

**DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO
EMITIDA PELO SIMULADOR SOLAR**

DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO EMITIDA PELO SIMULADOR SOLAR

O simulador solar construído em nosso laboratório consiste de uma lâmpada de vapor metálico (*Metalarc Sylvania HIS-YHX 400 W*).

A intensidade da radiação emitida pelo simulador solar* foi estimada de maneira indireta, com o auxílio de uma célula solar de TiO_2 /corante com eletrólito líquido ($0,7 \text{ cm}^2$) preparada no grupo^[1]. Para este tipo de célula solar, como a corrente de curto-circuito (I_{sc}) varia linearmente com a intensidade de luz, compararam-se as medidas realizadas em um banco óptico[†] e no simulador solar. Estudos anteriores realizados no Grupo mostraram que as lâmpadas de ambos os equipamentos apresentam espectros similares ao da radiação solar.^[2]

O banco óptico, instalado em uma sala climatizada, consiste de uma lâmpada de Xe (Hg) de 250 W (Oriel), um filtro de água (para absorver a radiação IR) e uma lente colimadora. Para ajustar a intensidade da luz policromática emitida, estimada com um radiômetro Newport, utilizaram-se filtros de densidade neutra.

A Figura A.1a apresenta as curvas corrente-potencial (I-V) obtidas para a célula solar sob irradiação proveniente do banco óptico, a $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, e do simulador solar, à $(34 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Como pode ser observado na Figura A.1b, os valores de I_{sc} aumentam linearmente com a intensidade luminosa (I_R), de acordo com a relação:

$$I_{SC} = B \times I_R \quad \text{Eq. A.1}$$

onde o coeficiente angular B corresponde a $(0,0174 \pm 0,0005)$.

* Intensidade que atingia a amostra, considerando a distância na qual foi posicionada nos experimentos.

† Utilizou-se o banco óptico do laboratório dos Profs. Marco Aurélio De Paoli e Ana Flávia Nogueira, no IQ-Unicamp.

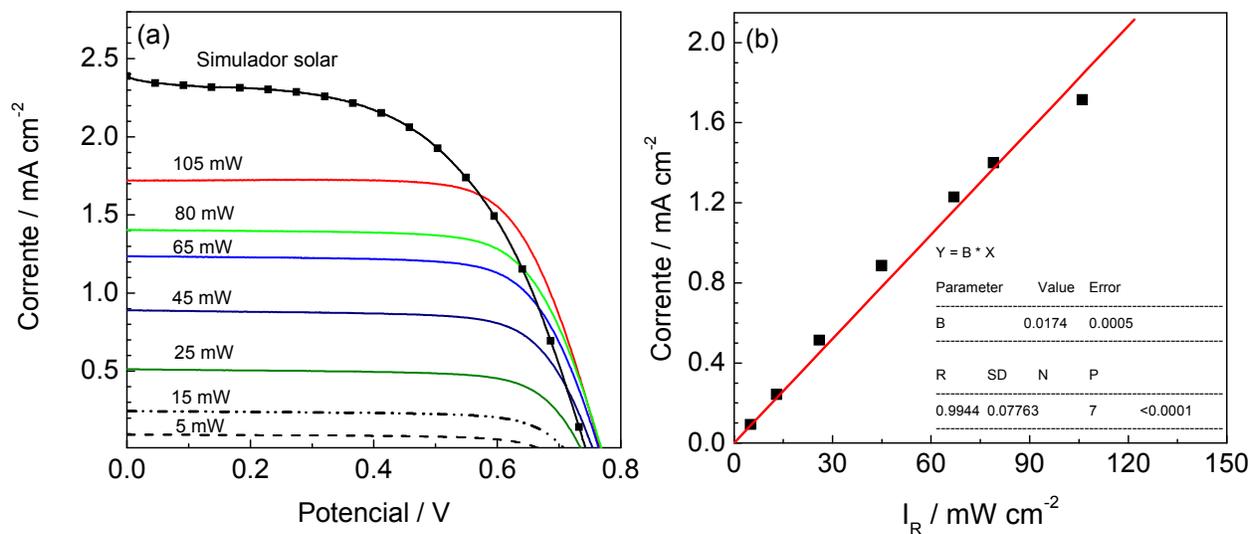


Figura A.1. (a) curvas de I-V para a célula de TiO₂/corante determinadas sob irradiação no banco óptico (em diferentes valores de intensidade de irradiação) e no simulador solar (—■—); (b) variação dos valores de I_{sc} em função da intensidade de radiação.

Considerando que, sob irradiação no simulador solar, a célula solar apresentou corrente de 2,3 mA cm⁻², a intensidade da irradiação policromática do simulador pode ser estimada em (132 ± 4) mW cm⁻².

^[1]Longo, C., A. De Paoli, M., “Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials” J. Braz. Chem. Soc. **14** (2003) 6, 889-901.

^[2] Oliveira, H. G. “Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 2008.