

**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Renato Teixeira Araújo de Matos Pinto

**Desenvolvimento do processo de síntese de nanopartículas de óxido de titânio.**

Dissertação de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação de:

**Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares**

e

**Professor Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta**

## DECLARAÇÃO

Nome: Renato Teixeira Araújo de Matos Pinto

Correio eletrónico: rtampinto@gmail.com

Tel./Tlm.: 253 680 010/ 919 614 037

Número do Cartão de Cidadão: 13368369

Título da dissertação:

Desenvolvimento do processo de síntese de nanopartículas de óxido de titânio.

Ano de conclusão: 2012

Orientador(es): Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

Professor Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Área de Especialização: Nanotecnologia

Escola de Engenharia

Departamento de Engenharia de Polímeros

1. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

2. É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO (indicar, caso tal seja necessário, nº máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

3. De acordo com a legislação em vigor, não é permitida a reprodução de qualquer parte desta dissertação

Guimarães, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Pela realização do presente estudo devo o agradecimento, em primeiro lugar, ao meu orientador, o Professor Doutor Carlos Tavares; por todos os debates, dúvidas e problemas levados a bom termo e também pela orientação e revisão científica da presente dissertação, que no seu conjunto me permitiram desenvolver novas competências.

Ao Professor Doutor Luís Rebouta, agradeço a disponibilidade e auxílio prestados quando algum procedimento se revelou menos claro.

Ao Professor Doutor Stanislav Ferdov, agradeço as discussões enriquecedoras referentes à análise de difração de raios X.

Ao Professor Doutor Mário Pereira, agradeço a solicitude e disponibilidade, sempre que a conformação dos materiais em estudo foi necessária.

Ao departamento de Física da Universidade do Minho e ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), nas pessoas do Professor Doutor Pedro Carvalho e Engenheira Liliana Alves, respetivamente, o meu muito obrigado pelo valioso auxílio na interpretação dos ensaios realizados com espectroscopia foto-eletrónica de raios X.

À Filipa Oliveira, ex-bolseira da FCT, por, em certa medida, ter transmitido um legado imprescindível à realização do presente trabalho: muito obrigado.

Num outro pódio fica um imenso agradecimento aos meus pais, Júlio e Manuela Pinto, pela resiliência e incentivo constantes, pela disponibilização de toda a energia e trabalho que me permitiram concluir esta etapa da minha formação. Fica também o apreço aos meus irmãos, André e Frederico, pelos momentos de descontração indispensáveis para ultrapassar períodos de menor sanidade. Um agradecimento também aos meus amigos, João Reis, Luis Torres, Romeu Monteiro e Sofia Duarte, que entre outros, sempre me apoiaram e muito bem disfarçaram interesse ante os meus dramas de teor científico.

Gostava também de numa última nota deixar um agradecimento às professoras Maria Julita Capelo e Ana Maria Pinto, pelo elevado sentido de pedagogia e por fazerem do Ensino uma Causa Pública.

## Resumo

### Desenvolvimento do processo de síntese de nanopartículas de óxido de titânio

Incentivadas pela necessidade emergente de uma sustentabilidade energética e económica global, várias iniciativas estatais e privadas têm investido no estudo e desenvolvimento de materiais com capacidade de aproveitamento de fontes de potencial renovável. Entre uma considerável diversidade de materiais com capacidade fotovoltaica, inserem-se semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que se faz destacar pela acessibilidade de custo de produção oferecida e detenção de propriedades eletroquímicas promissoras.

A investigação sobre este óxido semicondutor existe em contínuo desenvolvimento há décadas, havendo um especial interesse na capacidade de adequar o seu hiato energético às características específicas que o espectro de emissão solar apresenta na superfície terrestre. Atualmente, a principal abordagem a este desafio, decorre sobre mecanismos de dopagem que se sabem aumentar a capacidade de absorção de radiação visível.

A síntese deste material, na forma de nano-particulados encontra-se relativamente bem documentada, constituindo o método sol-gel um método bastante simples e direto da sua obtenção. Pretende o presente trabalho, discorrer sobre a produção de nanopartículas de dióxido de titânio dopado com azoto, com capacidade acrescida de resposta à radiação visível, através desse método de produção.

O trabalho considerado visa o estudo da cristalinidade, capacidade fotocatalítica e alteração induzida pelas variáveis de processamento também no hiato energético do  $\text{TiO}_2$ . Para tal empregaram-se várias técnicas de caracterização espectroscópica: espectroscopia de ultravioleta/visível, espectroscopia foto-eletrónica de raios X (EFX) e dispersão de luz dinâmica, a par de difração de raios X (DRX) e ensaios de degradação de um simulador de poluente orgânico (Azul-de-Metileno), na presença dos materiais processados e de uma fonte de radiação artificial.

Verificou-se uma inibição tanto da cristalização, como da transição polimórfica entre as formas de anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$ , quando tratado termicamente em alto vácuo ( $10^{-6}$  mbar), por comparação com a informação reportada na literatura e aquela obtida experimentalmente para o tratamento numa atmosfera ambiente. A atividade fotocatalítica das partículas sintetizadas revelou-se extremamente dependente da morfologia e estados eletrónicos superficiais; a sua diminuição pode ser atribuída à perda de grupos hidroxilos remanescentes do processo de síntese, com o tratamento térmico das amostras em ambas as atmosferas.

## Abstract

### Development of the synthesis process of titanium oxide nanoparticles

Driven by the urging need of global energetic and economical sustainability, many public and private organizations make considerable investment on the study and development of materials capable of appropriating renewable source's potential. Within a considerable fair range of photovoltaic materials, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), among other semiconductors, has been under spotlight for some decades now, owing not only to low-cost associated production, but also, much to its promising electrochemical properties.

Investigation on this semiconductor oxide has been, as already stated, in continuous and somewhat fruitful development for the last years, and great effort has been put on narrowing its band gap, thus making it more sensitive to visible-light induced photovoltaic's. Nowadays, the generalized approach to this challenge consists in inducing band gap narrowing through doping mechanisms.

$\text{TiO}_2$  particle synthesis is relatively well documented, the sol-gel method being a rather simple and inexpensive method of attaining such purpose. Therefore, the present work aims to study the development process inherent to nitrogen-doped titanium dioxide, obtained through sol-gel route, which ultimately will be able to exhibit photoelectric capabilities under visible light irradiation.

The sensitive measures included in this study intend to characterize titanium dioxide crystallinity and photocatalytic activity, and also, infer how process variables influence the semiconductor energy band gap. Among the measurements performed are included many spectroscopic techniques, such as x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet and visible light spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), aided by x-ray diffraction (XRD) and artificial light induced photocatalysis assessment, derived from the decomposition of an organic dye (Methylene Blue), which acts as an organic pollutant.

Inhibition of crystallization and polymorphic transition from  $\text{TiO}_2$  anatase to rutile has been observed in high vacuum sintering ( $10^{-6}$  mbar), considering given literature data and experimental results for air thermal treatment. Also, photocatalytic activity of processed powders seems to be largely dependent on specific surface morphology and electronic states; the thermal treatment appearing to be responsible for the loss of hydroxyl features, which are known to play a major role in photo-degradation processes.

## Abreviaturas, símbolos e unidades

**a** – Parâmetro de rede cristalina.

**A** – Anatase.

**AM** – Azul-de-metileno.

**Aprox.** – Aproximadamente.

**A/R** – Proporção anatase/rutilo.

**b** – Parâmetro de rede cristalina.

**bar** – Unidade de pressão ( $10^{-5}$  Pa no S.I.)

**BC** – Banda de condução.

**BV** – Banda de valência.

**c** – Parâmetro de rede cristalina ou;  
- Velocidade da luz no vácuo.

**c.** – Cerca de.

**C** – Concentração.

**CP** – Como processado/a.

**CPS** – Contagens por segundo.

**CVD** – Deposição química de vapor (do Ing. *Chemical Vapor Deposition*)

**°C** – Grau Celsius.

**d<sub>hkl</sub>** – Distância interplanar.

**DLD** – Dispersão de luz dinâmica.

**dm<sup>3</sup>** – Decímetro cúbico.

**DRX** – Difração de raios X.

**eV** – Eletrão/volt.

**e<sup>-</sup>** – Eletrão.

**e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>** – Par eletrão/lacuna.

**E** – Energia.

**E<sub>g</sub>** – Hiato energético (do Ing. *Energy gap*).

**EFX** – Espectroscopia foto-eletrônica de raios-X.

**g** – Grama.

**h** – Constante de Planck ou;

hora(s).

**hkl** – Índices cristalográficos de Miller.

**(hkl)** – Conjunto de planos de índices hkl.

**{hkl}** – Família de planos de índices hkl.

**h<sup>+</sup>** – Lacuna.

**ICSD** – *Inorganic Crystal Structure Database*.

**IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

**IV** – Radiação infravermelha.

**JCPDS** – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.

**k** – Constante cinética de degradação.

**K** – Coeficiente de absorção de Kubelka-Munk.

**kV** – Kilovolt.

**K (L e M)** – Níveis quânticos para o elétron.

**K-M** – Kubelka-Munk.

**L** – Dimensão cristalina.

**LV** – Luz visível.

**m** – Massa.

**mA** – Miliampere.

**mbar** – Milibar.

**meV** – Mili(eletrão volt).

**mg** – Miligrama.

**min.** – Minuto(s).

**mL** – Mililitro.

**M** – Concentração molar ou;  
Massa molar.

**n** – Número de moles.

**nm** – Nanómetro.

**N** – Azoto elementar; o(s) átomo(s) de azoto.

**NEt<sub>3</sub>** – Trietilamina.

**O** – Oxigénio elementar; o(s) átomo(s) de oxigénio.

**PO** – Poluente(s) orgânico(s).

**PVD** – Deposição física de vapor (do Ing. *Physical Vapor Deposition*).

**rad** – Radianos.

**redox** – Par de reações de oxidação/redução.

**rpm** – Rotações por minuto.

**R** – Rutilo.

**RQPA** – Método de Rietveld ou,  
(do Ing.) *Rietveld Quantitative Phase Analysis*.

**S** – Enxofre elementar; o átomo de enxofre.

**S** – Coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk.

**t** – Tempo.

**TBOT** – Tetra-butilo orto-titanato.

**TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>** – Óxido de titânio dopado com azoto.

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio; titânia.

**TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>** – Dióxido de titânio dopado com azoto.

**T.T.** – Tratamento térmico.

**u.a.** – Unidades adimensionais.

**UV** – Radiação ultravioleta.

**UV/Vis.** – Radiação ultravioleta e visível.

**V** – Volt.

**W** – Watt.

**Z** – Número atômico.

**ZB** – Zona de Brillouin.

**Å** – Angström ( $10^{-10}$  m)

**$\alpha$**  – Coeficiente de absorção.

**$\beta$**  – Largura total a meia altura do pico de difração (FWHM).

**$\theta$**  – Ângulo de difração.

**$\theta_{hkl}$**  – Ângulo de Bragg.

**$\lambda$**  – Comprimento de onda.

**$\mu\text{L}$**  – Microlitro.

**$\mu\text{m}$**  – Micrómetro.

**v** – Frequência.

**°** – Grau.

---

**Índice**

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
Abreviaturas, símbolos e unidades.....	iv
Índice.....	viii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas .....	xiv
1. Introdução .....	1
1.1. Fotocatálise .....	1
1.1.1. Fotocatálise e foto-degradação .....	3
1.2. Dióxido de titânio .....	5
1.2.1. Síntese de nanopartículas .....	6
1.2.1.1. Tratamentos térmicos .....	7
1.2.2. Estrutura cristalina e eletrônica .....	9
1.2.3. Dopagem.....	14
1.3. Técnicas de Caraterização.....	17
1.3.1. Difração de Raios X (DRX) .....	17
1.3.1.1. DRX - Caraterização analítica e numérica .....	20
1.3.2. Dispersão de Luz Dinâmica (DLD) .....	22
1.3.3. Espectroscopia UV/Visível .....	24
1.3.4. Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (EFX).....	28
Bibliografia .....	31
2. Procedimentos experimentais.....	37
2.1. Síntese de nanopartículas .....	37

---

2.1.1. Tratamentos térmicos .....	40
2.2. Solução de corante .....	41
2.3. Espectroscopia UV/Visível.....	44
2.3.1. Foto-degradação e atividade fotocatalítica.....	44
2.3.2. Refletância difusa e hiato energético .....	47
Bibliografia .....	49
3. Apresentação e discussão de resultados .....	50
3.1 Difração de raios X.....	51
3.1.1 Fases e planos cristalográficos.....	51
3.1.2 Dimensão cristalina .....	57
3.1.3 Parâmetros de rede .....	62
3.2 Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (EFX).....	66
3.3 Espectroscopia UV/Visível.....	72
3.3.1 Absorvância.....	72
3.3.2 Foto-degradação e atividade fotocatalítica.....	73
3.3.3 Refletância difusa e hiato energético .....	78
3.4 Dispersão de luz dinâmica .....	79
Bibliografia .....	84
4. Conclusão.....	86

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Representação dos principais processos decorrentes da excitação eletrónica de uma partícula semicondutora. A recombinação de cargas pode ocorrer à superfície (a) ou no interior (b) da partícula. Na superfície, um eletrão livre pode reduzir um aceitador eletrónico A (c) e uma lacuna pode oxidar um doador eletrónico D (d) [1].	4
<b>Figura 1.2:</b> (À esquerda) Fotografia de construção onde alternam ladrilhos auto limpantes (A) e ladrilhos comuns (B) [3]; (À direita) Fotografia de uma tenda cujo lado esquerdo foi revestido com uma camada auto limpante de $\text{TiO}_2$ , após dois meses de exposição ambiental (Kanagawa Academy of Science and Technology, Japão) [11].	6
<b>Figura 1.3:</b> Esquema representativo do método sol-gel e de alguns materiais nanoestruturados assim obtíveis [21].	6
<b>Figura 1.4:</b> Células unitárias dos polimorfos de $\text{TiO}_2$ , rutilo (à esquerda) e anatase (à direita). [32].	9
<b>Figura 1.5:</b> (à esquerda) Monocristal de anatase naturalmente ocorrente [35]; (à direita) Formas de equilíbrio para os monocristais de rutilo (esquerda) e anatase (direita) com identificação dos planos cristalográficos de crescimento preferencial de cada estrutura. Adaptado de [34].	10
<b>Figura 1.6:</b> Primeira zona de Brillouin de uma estrutura cristalina tetragonal simples. As arestas desta zona correspondem às direções de maior simetria da célula unitária tetragonal.	11
<b>Figura 1.7:</b> Teoria das bandas segundo a qual se descrevem as transições eletrónicas de estado, nas direções de maior simetria da estrutura cristalina tetragonal do rutilo (à esquerda) e da anatase (à direita). Ao máximo da banda de valência corresponde o zero de energia [35].	12
<b>Figura 1.8:</b> Densidade eletrónica de estados para o rutilo e anatase. O limite da BV é dado como o zero de energia.	13
<b>Figura 1.9:</b> Potenciais energéticos dos hiatos de rutilo e anatase em comparação com o potencial de um elétrodo de hidrogénio (Standard Hydrogen Electrode) [43].	13
<b>Figura 1.10:</b> Espectros de emissão da radiação solar à superfície terrestre (linha contínua), de uma lâmpada de fluorescência comum (linha tracejada) e espectro de absorção de um filme de anatase (linha pontuada) [44].	14
<b>Figura 1.11:</b> Diagrama esquemático das estruturas eletrónicas de $\text{TiO}_2$ (à esquerda), $\text{TiO}_2$ com baixo (centro) e alto (direita) nível de dopagem por N. Para o semicondutor puro as orbitais O 2p constituem a BV e as orbitais Ti 3d a BC [44].	16

<b>Figura 1.12:</b> Espectro eletromagnético em função da periodicidade espacial (comprimento de onda) e temporal (frequência) da radiação. O intervalo em que a radiação se tem como visível pode ser grosseiramente definido como aquele compreendido entre os 400 e 700 nm. ....	17
<b>Figura 1.13:</b> Representação dos três níveis quânticos fundamentais e possíveis transições eletrônicas para um elemento de número atômico ( $Z$ ), compreendido entre 3 e 95. As transições são características para cada elemento, sendo indexadas de $Z$ e dos níveis de origem ( $\alpha$ , $\beta$ , etc.) e destino do elétron (K, L, etc.) [61]. ....	18
<b>Figura 1.14:</b> Esquema representativo da interação de raios X com os planos cristalográficos de uma superfície cristalina. [63]. ....	19
<b>Figura 1.15:</b> (à esquerda) Esquema do método de difração para análise cristalográfica fazendo uso de um goniómetro [66]; (à direita) Difrátometro Bruker D8 Discovery utilizado no presente estudo, onde se distingue o goniómetro e os braços rotativos contendo a fonte (esquerda) e o detetor (direita) do feixe [67]. ....	20
<b>Figura 1.16:</b> Fotografia do aparelho utilizado para a execução da DLD. ....	23
Figura 1.17: Espectrofotómetro Shimadzu UV-2510 PC e respetiva interface. ....	24
<b>Figura 1.18:</b> Esquema representativo das orbitais eletrônicas do chumbo (Pb) sobrepostas com o espectro EFX correspondente (à esquerda); Espectro EFX de $TiO_{2-x}N_x$ com diferentes níveis de dopagem (adaptado de [79]). ....	29
<b>Figura 2.1:</b> Formação do sol precursor de dióxido de titânio por adição do alcóxido TBOT a uma mistura de água e álcool. ....	37
<b>Figura 2.2:</b> Centrifugadora ECCO-PRAXA utilizada para a separação e lavagem das partículas. ....	38
<b>Figura 2.3:</b> Estufa RAYPA onde secaram as amostras, antes de prontas para caracterização. ....	38
<b>Figura 2.4:</b> (1)Forno de alto vácuo, (2)medidores de pressão e (3)programador de ciclo térmico utilizados para o tratamento térmico das amostras. ....	40
<b>Figura 2.5:</b> Solução de azul-de-metileno em balão volumétrico. ....	42
<b>Figura 2.6:</b> Estrutura química da molécula de azul-de-metileno. ....	42
<b>Figura 2.7:</b> Espectro característico da absorvância de uma solução de azul-de-metileno (AM), onde se distinguem as curvas de absorção do monómero (P1) e dímero (P2) do composto [9]. (à direita) Estrutura química e reorganização de carga do dímero de AM [11]. ....	43
<b>Figura 2.8:</b> Espectro de irradiância da lâmpada de arco de xénon utilizada, registado a meio metro de distância da fonte. ....	45

<b>Figura 2.9:</b> Disposição laboratorial do ensaio de fotodegradação. Da esquerda para a direita tem-se a fonte, uma lente de focagem e o filtro. A cuvette contendo a solução de corante e partículas de $\text{TiO}_2$ repousa sobre o agitador magnético.....	45
<b>Figura 2.10:</b> Espectro de transmitância (em u.a.) do filtro UV Schott UG1 [12]. .....	46
Figura 2.11: Medidor de radiação UV utilizado na monitorização da irradiância incidente nas amostras testadas. ....	46
<b>Figura 2.12:</b> Pastilha de dióxido de titânio fixada no transportador de amostra da esfera de integração. ....	48
<b>Figura 2.13:</b> Vista lateral (esquerda) e de topo (direita) da esfera de integração necessária à medição da refletância difusa.....	48
<b>Figura 3. 1:</b> Padrões de difração de raios X – Série 1. De baixo para cima: 1/CP, 1/300 e 1/400. ....	51
<b>Figura 3.2:</b> Aspeto de algumas amostras da Série 2, antes e após T.T. Da esquerda para a direita: 2/CP, 2/300 e 2/700 (1h). ....	52
<b>Figura 3.3:</b> Padrões de difração de raios X – Série 2. De baixo para cima: evolução das difrações de Bragg para os polimorfos de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ com o aumento do tempo (2/700 (3h)) e temperatura de estágio (restantes). ....	53
<b>Figura 3.4:</b> Padrões de difração de raios X das amostras 4/CP, 4/250, 2/700 (1h) e referência P25.....	56
<b>Figura 3.5:</b> Pormenor dos padrões de difração de raios X e respetivas simulações, com destaque para duas das principais difrações dos polimorfos anatase (A) e rutilo (R) de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ . ....	61
<b>Figura 3.6:</b> Pormenor dos espectros de DRX das amostras cristalinas da Série 2, com destaque para as principais difrações da fase não identificada(*). Referências de TiN e TiO a partir de JCPDS 38-1420 e 71-5574, respetivamente.....	65
<b>Figura 3.7:</b> Espectro EFX cobrindo todas as energias de ligação da amostra S2.....	66
<b>Figura 3.8:</b> Espectro EFX de $\text{O}_{1s}$ para as séries S2, S4 e S5.....	67
<b>Figura 3.9:</b> Pormenor da amostra S4 na câmara de ultra alto vácuo do espectrofotómetro. É possível distinguir as zonas irradiadas pelo feixe de raio X através do contraste. ....	68
<b>Figura 3.10:</b> Espectro EFX de $\text{Ti}_{2p}$ para as séries S2, S4 e S5.....	69
<b>Figura 3.11:</b> Espectro EFX de $\text{C}_{1s}$ para as séries S2, S4 e S5. ....	70
<b>Figura 3.12:</b> Espectro EFX de $\text{N}_{1s}$ para as séries S2, S4 e S5. ....	71

<b>Figura 3.13:</b> Espectros de absorvância da solução de AM durante 3h de irradiação UV (linhas contínuas) e transmitância do filtro utilizado.....	72
<b>Figura 3.14:</b> (da esquerda para a direita) Coloração inicial da solução de AM e ao fim de 1h, 3h e 6h de irradiação UV, na presença da amostra 2/800.....	74
<b>Figura 3.15:</b> Evolução da absorvância da solução de AM ao longo de 6h de irradiação UV, na presença das amostras 2/CP (à esquerda) e 2/300 (direita).....	75
<b>Figura 3.16:</b> Evolução da absorvância da solução de AM ao longo de 6h de irradiação UV, na presença das amostras (em cima) 2/500 (esquerda) e 2/700 (1h), (em baixo) 2/700 (3h) (esquerda) e 2/800.....	77
<b>Figura 3.17:</b> Espectro de refletância transformada de Kubelka-Munk (ponto) e refletância percentual (linha contínua) da amostra 3/CP. A interceção entre o ajuste linear (linha tracejada) e o eixo coordenado (x) fornece uma estimativa de $E_g$ .....	78
<b>Figura 3.18:</b> Distribuição de tamanhos obtida por DLD, para a 1ª Medição (Tabela 3.11) realizada durante o início da síntese por sol-gel da Série 2. ....	80

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1:</b> Alguns valores de referência para os parâmetros de rede do TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>Tabela 2.1:</b> Designação e características dos reagentes utilizados. ....	38
<b>Tabela 2.2:</b> Quantidade de reagentes empregue na síntese por sol-gel das nanopartículas de semicondutor (TiO <sub>2</sub> c/ ou s/ tentativa de dopagem).....	39
<b>Tabela 2.3:</b> Tratamento térmico e designação final das amostras decorrentes das 5 séries sintetizadas. ....	39
<b>Tabela 3.1:</b> Percentagem de rutilo conforme <i>Spurr</i> e <i>Myers</i> (Eq. 1.20) a partir das difrações A (101) e R (110) – Série 2. ....	57
<b>Tabela 3.2:</b> Dimensão dos domínios cristalinos, obtida a partir das principais difrações dos polimorfos de TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> , conforme <i>Scherrer</i> (Eq. 1.18).....	58
<b>Tabela 3.3:</b> Dimensão do domínio cristalino, obtida a partir das difrações atribuíveis à fase TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> , conforme <i>Scherrer</i> (Eq. 1.18). ....	59
<b>Tabela 3.4:</b> Comparação da dimensão dos domínios cristalinos, como obtida a partir de <i>Scherrer</i> (Eq. 1.18) e <i>Rietveld</i> (método dos mínimos quadrados).....	60
<b>Tabela 3.5:</b> Percentagem de rutilo conforme <i>Spurr</i> e <i>Myers</i> (Eq. 1.20) (revista para A (101) e R (211)) e <i>Rietveld</i> .....	61
<b>Tabela 3.6:</b> Parâmetros de rede ( <i>a</i> , <i>c</i> ) do polimorfo anatase de TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> e sua variação comparativamente àqueles da referência para TiO <sub>2</sub> .....	63
<b>Tabela 3.7:</b> Parâmetro de rede ( <i>a</i> ) assumindo a fase não identificada, como uma cúbica de faces centradas. ....	64
<b>Tabela 3.8:</b> Referências ICSD para o parâmetro de rede e unidades atômicas da célula unitária de (TiO <sub>x</sub> ) <sub>y</sub> . ....	65
<b>Tabela 3.9:</b> Degradação percentual da concentração da molécula de AM ao longo do tempo de irradiação UV.....	74
<b>Tabela 3.10:</b> Constante cinética de degradação do AM em água (10 <sup>-5</sup> M) conforme Lambert-Ber (Eq. 1.26)*.....	76
<b>Tabela 3.11:</b> Dimensão e intensidade das populações de partículas da solução precursora de 2/CP, como obtidas por DLD no início da reação. ....	80

<b>Tabela 3.12:</b> Dimensão e intensidade das populações de partículas da solução precursora de 2/CP, como obtidas por DLD 68h após o início da reação.....	81
<b>Tabela 3.13:</b> Dimensão e intensidade médias das principais populações de partículas da amostra 2/300.....	82
<b>Tabela 3.14:</b> Dimensão e intensidade médias das principais populações de partículas da amostra 2/500.....	82
<b>Tabela 3.15:</b> Dimensão e intensidade das principais populações de partículas da amostra 2/700(3h).....	83

### 1. Introdução

As nanopartículas constituem uma grande classe dos nanomateriais. A utilização de nanomateriais pela Humanidade precede em muitos séculos a compreensão dos fenômenos ocorrentes à nanoescala. Um exemplo recorrente na literatura, que o comprova, é o da utilização de suspensões coloidais metálicas no tingimento de vidros, utilizada primeiramente durante o período Romano [1, 2]. A compreensão do comportamento dos nanomateriais obteve ao longo da História dos últimos dois milênios contributos de relevo, mas diminutos no seu conjunto, tendo sido finalmente impulsionada pelo desenvolvimento de técnicas de caracterização, surgidas nas últimas décadas, que permitem a observação e manipulação da matéria à escala atômica [2].

As nanopartículas podem-se dizer adimensionais (0D) uma vez que possuem dimensões nanométricas nas três direções espaciais. O seu diâmetro pode variar entre um e algumas centenas de nanómetros, sendo que aquelas que têm alguns nanómetros de diâmetro são equiparáveis a moléculas. Assim, a estrutura atômica e eletrónica de tais partículas possui características invulgares, marcadamente distintas daquelas observadas em materiais maciços. Nas propriedades dependentes do tamanho das nanopartículas incluem-se propriedades eletrónicas, óticas, magnéticas e químicas [2, 3].

A obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos pode ser conseguida recorrendo a uma panóplia de métodos de síntese química ou física, entre as quais se inserem, a título de exemplo, a deposição química de vapor (CVD), o método sol-gel, a ablação laser e a pulverização catódica [2, 4].

#### 1.1. Fotocatálise

Catálise, do grego *katalysis*, diz-se do processo que acelera uma reação. O catalisador é o agente envolvido na cinética de uma reação química responsável pela sua aceleração, ou seja, promove um acréscimo da taxa de formação de produtos em detrimento da conservação temporal dos reagentes. Por contraposição, o inibidor é o agente que tem um efeito oposto ao do catalisador na cinética de reação.

A designação de fotocatálise provém da formação justaposta dos termos foto (radiação) e catálise, o que desde logo evidencia a importância da radiação na ocorrência deste fenómeno. Na

reação fotocatalítica a cinética de evolução do sistema é alterada pelo catalisador, que não existindo, por exemplo, na forma de um radical, interage com o sistema na forma de fótons, dotados de determinada energia, função de uma frequência,  $\nu$ :

$$E = h \times \nu \quad \text{(Eq. 1.1)}$$

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad \text{(Eq. 1.2)}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $h$  a constante de Planck, e  $c$  a velocidade da luz no vácuo.

No estudo de fenômenos fotocatalíticos esta é porém uma preposição tida como, fundamentalmente incorreta já que tem implícita a radiação como catalisadora, quando na verdade atua como um reagente efetivamente consumido pelo processo químico [5].

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), fotocatalise diz-se da alteração da velocidade de uma reação, ou sua iniciação sob incidência de radiação ultravioleta, visível, ou infravermelha, quando na presença de uma substância (fotocatalisador) que absorve a radiação e participa na transformação química dos restantes reagentes envolvidos [6]. Quando se fala de fotocatalise é importante ter presente que o fenômeno tem na sua gênese reações foto-eletróquímicas, sendo portanto impossível dissociar a sua ocorrência e subsequente evolução do sistema de pares de reações de oxidação/redução. Na literatura, o estudo de tais processos deve à sua natureza complexa a dificuldade em obter uma definição objetiva de fotocatalise e do que efetivamente atua como fotocatalisador. A presença do termo fotocatalise como referente à catalise de reações fotoquímicas, à foto-ativação de catalisadores, à ativação fotoquímica de processos catalíticos, entre outros, é disso mesmo representativa [7]. Apesar da indefinição que possa envolver o termo fotocatalise, usado, por vezes, abusivamente, este intenciona sempre a intervenção da radiação na cinética de fenômenos simultaneamente fotoquímicos e catalíticos [5, 7].

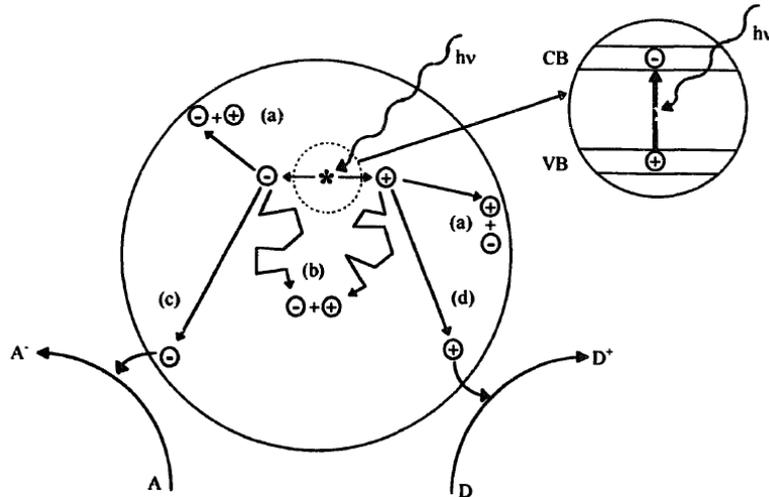
Do ponto de vista fotoquímico e considerando a aceleração de uma foto-reação por presença de um catalisador, a fotocatalise poder-se-á ter como um caso de fotossensibilização, i.e., um processo onde se dá a alteração fotoquímica de uma espécie por intermédio da absorção inicial de radiação de uma outra, dita fotossensibilizante. Se a foto-excitação primária ocorre no catalisador/sensibilizador, levando à posterior interação com moléculas adsorvidas na sua

superfície, o processo apelida-se fotocatalise heterogénea, fotocatalise de semiconductor ou foto-reacção sensibilizada por semiconductor [5].

### 1.1.1. Fotocatálise e foto-degradação

A fotocatalise de semicondutores, como seja o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), procede da absorção quântica de radiação, que poderá ter um valor igual ou superior ao hiato energético do material. O hiato energético corresponde à diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semiconductor. Quando a radiação incidente é energética o suficiente para permitir a transição de um eletrão para a BC, este deixa de estar sob a influência do núcleo atómico e passa a constar do somatório de transportadores de carga livres do sistema. Porque a ausência do eletrão cria um défice de carga negativa no espaço que estatisticamente ocupa (princípio de incerteza de Heisenberg), é possível identificar um outro transportador de carga, de sinal positivo, denominado lacuna. É esta geração de pares eletrão/lacuna ( $e^-/h^+$ ) que faculta a fotocatalise, através da intervenção dos transportadores de carga em pares de reacção oxidação/redução ocorrentes na superfície do semiconductor.

Contudo, existem processos competitivos que condicionam a utilização atempada dos pares  $e^-/h^+$  em reacções de oxidação/redução [4]. Por um lado, a deriva e mobilidade electrónica (e variáveis homólogas para as lacunas) permite prever que após ocorrida a foto-excitação, haja a recombinação de transportadores de carga (Figura 1 – (a), (b)), com a terminação do percurso aleatório que descrevem. Deste “reencontro” resulta a emissão de fotões (radiação), ou fonões (calor), e o tempo médio, para que ocorra, diz-se tempo de vida do par  $e^-/h^+$ . Simultaneamente, logo que se dá a foto-excitação, os transportadores de carga poderão ser aprisionados em locais específicos da rede cristalina do semiconductor. A densidade, distribuição e mecanismos associados a tais estados de aprisionamento, que se podem dizer superficiais ou profundos, consoante a sua proximidade respetiva à BC e à BV, não são ainda perfeitamente caracterizáveis [8]. Não obstante, existe extensa investigação sobre estes e como evoluem no sentido da foto-degradação de espécies adsorvidas na superfície do semiconductor. Por exemplo, as lacunas de oxigénio da rede cristalina são tidas como estados superficiais de aprisionamento de  $h^+$ . Entre algumas espécies a que estão associados estados de aprisionamento profundo de  $h^+$  incluem-se:  $\text{Ti}-\text{O}^{\bullet}-\text{Ti}-\text{OH}$  (radicais de oxigénio sub-superficiais, ligados a hidroxilos na superfície),  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}^{\bullet}$  (radicais de oxigénio à superfície) e  $\text{O}^{\bullet}$  (radicais de oxigénio no interior do cristal) [9].

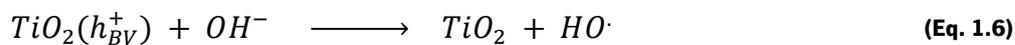
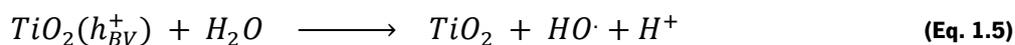
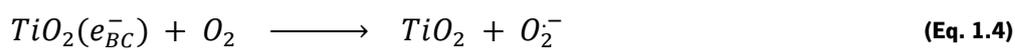


**Figura 1.1:** Representação dos principais processos decorrentes da excitação eletrônica de uma partícula semicondutora. A recombinação de cargas pode ocorrer à superfície (a) ou no interior (b) da partícula. Na superfície, um elétron livre pode reduzir um aceitador eletrônico A (c) e uma lacuna pode oxidar um doador eletrônico D (d) [5].

Detalhando o processo de foto-degradação, considere-se a geração do par  $e^-/h^+$  promovida por um fóton (radiação) de fonte artificial ou solar, de energia  $h\nu$ :



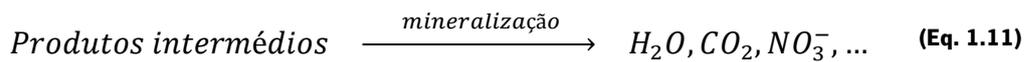
O elétron proveniente da BC é suficientemente redutor para originar o anião superóxido a partir do oxigênio adsorvido, ao mesmo tempo que a lacuna é capaz de oxidar moléculas de água ou íons hidroxilo [10 – 13]:



O radical superóxido pode atacar diretamente poluentes orgânicos (PO) ou reagir com hidrogênio, donde resultam radicais hidroxilo, peróxido de hidrogênio ou espécies iônicas [5, 10 – 13]:



Estes produtos são também responsáveis pela degradação dos PO, originando novos produtos intermédios do processo de degradação que, quando completo, resulta na sua mineralização [10 – 13]:



## 1.2. Dióxido de titânio

A oxidação do titânio ocorre, espontaneamente, na natureza, originando o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). A obtenção deste material puro através da matéria-prima em bruto, i.e. minérios naturalmente ocorrentes, faz-se por processos metalúrgicos. Em laboratório, contudo, a sua obtenção, à semelhança do que acontece para outros semicondutores, passa por processos de síntese predominantemente química ou física. Estes fazem uso de precursores químicos, contendo titânio na sua formulação ou de titânio elementar, na forma de alvos de elevada pureza. O estudo cristalográfico do dióxido de titânio assim obtido revela-se bastante complexo, sendo frequente encontrar, para além da forma amorfa, referências a três fases cristalinas distintas: a anatase, a brookite e o rutilo.

Foi a partir de um monocristal de rutilo que, no final da década de 60 do século passado, *A. Fujishima* descobriu ser possível a hidrólise da água, através do dióxido de titânio [14]. Este marco veiculou um crescente interesse pelas aplicações ambientais deste material, potenciado, mais tarde, por *Frank e Bard*, com a sua aplicação, na decomposição de cianeto disperso em água [15]. Desde então, o dióxido de titânio tem vindo a acumular referências como material fotocatalítico próximo da idealidade, já que reúne diversas características apelativas como um baixo custo e simplicidade de produção, elevada eficiência fotocatalítica, boa estabilidade fotoquímica e biológica, de onde também, inocuidade ambiental [15, 16]. Na atualidade, encontra aplicações (Figura 1.2) como material integrante de soluções para construção exterior e interior, purificação de efluentes (líquidos e gasosos) e outras relacionadas com a saúde e higiene humanas, dadas as suas propriedades de auto limpeza e auto esterilização [9, 15].

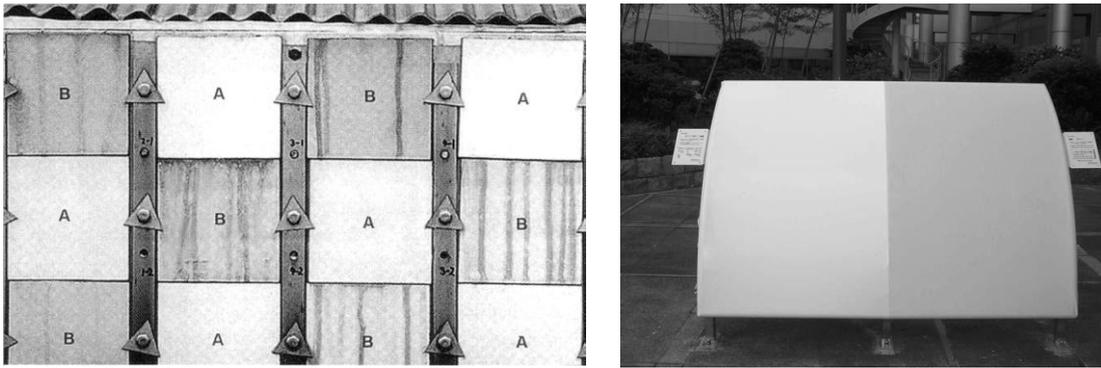


Figura 1.2: (À esquerda) Fotografia de construção onde alternam ladrilhos auto limpantes (A) e ladrilhos comuns (B) [9]; (À direita) Fotografia de uma tenda cujo lado esquerdo foi revestido com uma camada auto limpante de  $\text{TiO}_2$ , após dois meses de exposição ambiental (Kanagawa Academy of Science and Technology, Japão) [15].

### 1.2.1. Síntese de nanopartículas

Muitos dos métodos físicos de síntese de nanocristais envolvem a vaporização de um material sólido de modo a gerar uma fase gasosa sobressaturada, a partir da qual ocorre a nucleação homogênea das nanopartículas. Por exemplo, alguns destes métodos incluem a pulverização catódica por magnetron (*sputtering*), ablação por laser, evaporação térmica, pirólise, bombardeamento iónico, etc. [2, 4].

Uma outra abordagem ao método de síntese passa por processos predominantemente químicos, como o método sol-gel (Figura 1.3) e outros que façam uso de fases precursoras líquidas. Através do método sol-gel é possível a obtenção de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), recorrendo a reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OR})_n$ ) [17 - 20].

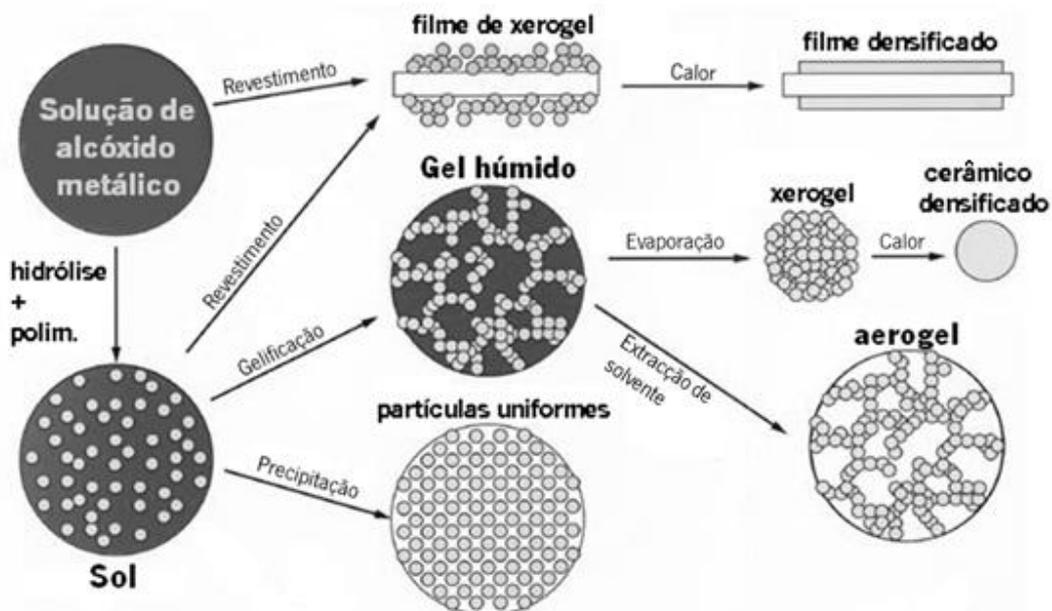
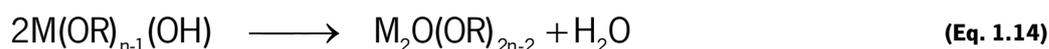


Figura 1.3: Esquema representativo do método sol-gel e de alguns materiais nanoestruturados assim obtíveis [21].

Os alcóxidos metálicos são compostos organometálicos que se assemelham a álcoois (R-OH) e constituem a classe de precursores mais amplamente usada em síntese por sol-gel. A formação da rede cristalina faz-se através da ligação dos átomos metálicos por intermédio de pontes de oxigénio (M - O - M) ou grupos hidroxilo (M - OH - M). Mais detalhadamente, o processo de síntese inicia-se com a hidrólise [18]:



Através da condensação, descritível como uma polimerização do sistema, a rede do óxido metálico cresce pela sucessiva união de macromoléculas, donde resulta a libertação de moléculas mais pequenas, como um álcool (Eq. 1.13) ou água (Eq. 1.14) [18]:



A equação geral para o processo de síntese pode ser escrita [18]:



A condensação é habitualmente terminada com a gelificação e posterior calcinação do material. A gelificação aproxima e compacta as partículas do gel, facultando a construção do cristal de óxido metálico. Por sua vez, a calcinação que sucede eventuais etapas intermediárias, como a lavagem, remove resquícios orgânicos e completa a cristalização [18].

Para além da temperatura, a estabilidade de formação do sol e as propriedades físicas do gel que origina estão dependentes da razão molar entre água e alcóxido, da natureza do alcóxido, das características do catalisador (se usado) e do pH do meio reacional [22].

### 1.2.1.1. Tratamentos térmicos

A calcinação do  $TiO_2$  influi na transformação da nano/microestrutura das partículas sintetizadas de acordo com as condições do meio em que se efetua o tratamento térmico. No que respeita ao efeito da temperatura, este nunca é independente de outras variáveis como a pressão e atmosfera e, como já mencionado, do método de síntese do material.

Apesar de todas as variações possíveis que a diversidade de processos de síntese possa induzir na cristalinidade (ou total ausência dela) do material como processado, partículas ou filmes de  $\text{TiO}_2$  processados à temperatura ambiente tendem a revelar estruturas amorfas com um maior ou menor grau de porosidade. Esta estrutura predominantemente amorfa manifesta os primeiros indícios de cristalinidade com a elevação da temperatura do tratamento até ao intervalo compreendido entre os 300 e 400 °C [23 - 27]. A partir deste patamar, dá-se o desenvolvimento da fase metaestável do  $\text{TiO}_2$ , a anatase, com a diminuição continuada da fração amorfa do material e sua densificação. Por sua vez, o surgimento e desenvolvimento da fase estável, o rutilo, é comumente observado por volta dos 600 °C [25, 27 - 29]. Este é um valor meramente indicativo, dado que experimentalmente a dispersão de temperaturas a que se verifica a transição anatase - rutilo não pode ser ordenada por fatores tão comuns quanto o método de síntese, seja ele a obtenção de nanopartículas por sol-gel ou a obtenção de filmes finos por *sputtering*. Propõe-se que a granulometria do material, como sintetizado, seja um dos fatores mais relevantes na evolução termodinâmica subjacente à mutação de fase do sistema [27]. A nucleação do rutilo a partir da anatase pode iniciar tanto no interior como à superfície do grão. A densidade de defeitos cristalinos nestas zonas conjuga-se com o tamanho médio da partícula e planos cristalográficos de crescimento preferencial, somando um conjunto de variáveis que dificulta a estipulação de um intervalo de referência universal para o início e conclusão da transição. Assim, os 800 °C indicadores da cristalização concluída na fase estável de rutilo (i.e., com extinção total da anatase) devem ser tomados na mesma consideração [25, 29 - 31].

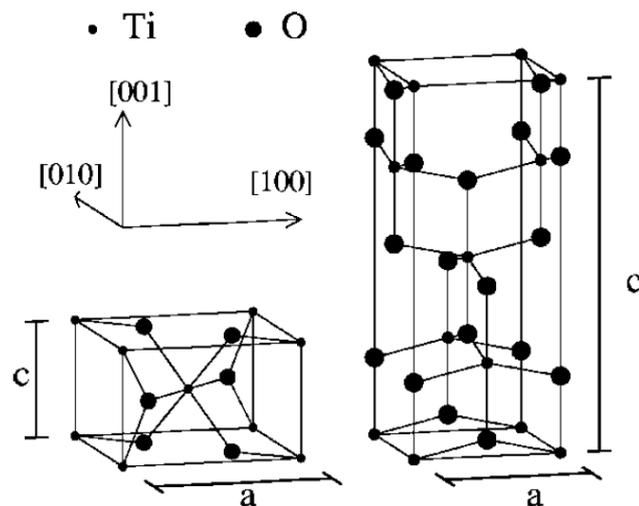
Porque a calcinação determina a quantidade e qualidade da cristalinidade da amostra, existe naturalmente uma influência dos mecanismos de recristalização e/ou aglomeração na sua granulometria. No domínio de temperaturas em que se dá o desenvolvimento da anatase não existe correlação entre um aumento significativo do tamanho de grão e o aumento da temperatura para amostras nanométricas (tamanho médio,  $L < 100$  nm) [23, 25, 26]. Tal verifica-se para tratamentos térmicos feitos na ausência de oxigénio, em baixo/alto vácuo ou sob fluxo de um gás inerte (p. ex. árgon). Quando calcinados ao ar, as partículas e filmes de  $\text{TiO}_2$  têm uma maior tendência à aglomeração e aumento de porosidade, pelo que a própria pressão atmosférica passa a ser um fator a ter em consideração [23, 32].

Se o controlo atmosférico for verificado, é ainda assim espectável que ocorra aglomeração e crescimento de grão, por elevação da temperatura, acima ou até ao intervalo termodinamicamente favorável à transição entre as duas fases cristalinas [25, 27, 29].

### 1.2.2. Estrutura cristalina e eletrônica

O dióxido de titânio é um material polimórfico, apresentando à nanoescala diferentes configurações cristalinas, entre as quais, a anatase e a brookite, fases metaestáveis que evoluem para a fase estável, rutilo, se as condições termodinâmicas o favorecerem. Das três, a anatase é a que revela melhor desempenho fotocatalítico e cuja ocorrência é mais frequente para a síntese do semiconductor, a baixas temperaturas. Ocasionalmente, a brookite surge como subproduto do processo de síntese, mas dado o desinteresse nas suas propriedades, decorrente das suas características e raridade, a pouca investigação que lhe é dedicada faz-se predominantemente a propósito da sua influência no sistema trifásico anatase – brookite – rutilo [33].

A brookite é, dos três polimorfos considerados, o único que apresenta uma estrutura cristalina romboédrica, enquanto os restantes têm uma estrutura tetragonal (Figura 1.4). Nas células unitárias de rutilo e anatase inserem-se duas e quatro unidades de  $\text{TiO}_2$ , respetivamente.



**Figura 1.4: Células unitárias dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , rutilo (à esquerda) e anatase (à direita). [32].**

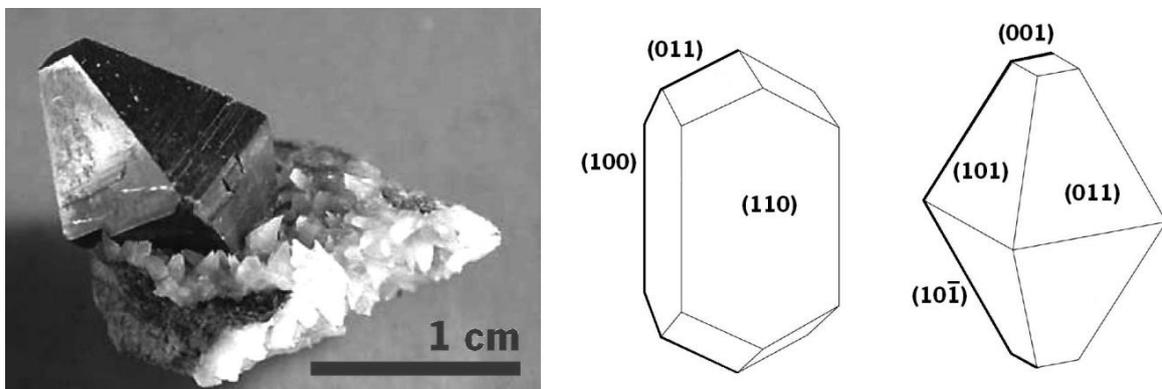
Em sistemas cristalográficos tetragonais dois dos três eixos espaciais ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ), que permitem a reprodução da célula unitária, no espaço, têm o mesmo comprimento, e entre si todos eles compõem ângulos de  $90^\circ$ . Para o  $\text{TiO}_2$ , tem-se  $a = b \neq c$  ou  $a \neq b = c$ , sendo os valores indicativos para estes parâmetros de rede tabelados abaixo [34, 35]:

**Tabela 1.1: Alguns valores de referência para os parâmetros de rede do  $\text{TiO}_2$ .**

	Parâmetros de rede (Å)	
	$a$	$c$
<b>Rutilo</b>	4,575	2,951
<b>Anatase</b>	3,797	9,575

Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  podem ser determinados, indiretamente, através de técnicas de caracterização como a difração de raios X (ver 1.3.1) e/ou através de modelação teórica. É normal que o seu valor seja reportado com um detalhe até à milésima do angström ( $10^{-3}$  Å), porém a variabilidade verificável em estudos cristalográficos pode ascender até duas ordens de grandeza superiores ( $10^{-1}$  Å).

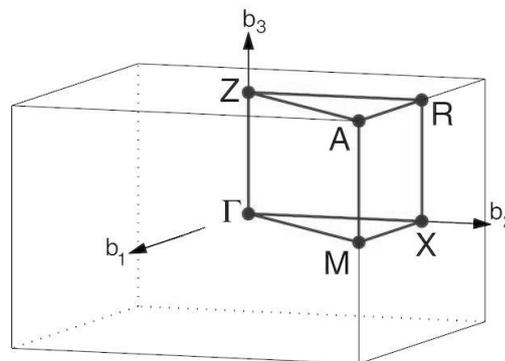
O estudo da morfologia e cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  passa, necessariamente, pela estabilidade das suas fases e da dependência destas com o tamanho do cristal. Como já explicitado, o rutilo é tido como a fase mais estável deste semiconductor, verdade inalterável considerando-a à escala micrométrica. Porém, para cristais com poucas dezenas de nanómetros o mesmo não é imperativo. A estabilidade termodinâmica de uma fase depende da energia livre total do sistema, para a qual contribuem as energias livres de volume e superfície. A evolução de uma fase metaestável (de maior energia – anatase), para uma fase mais estável (de menor energia – rutilo), é facultada pela diminuição da energia livre total do sistema [36]. Apesar de associada uma menor energia livre total ao rutilo, estima-se que até um tamanho crítico, a energia livre de superfície dos planos cristalográficos de crescimento preferencial da anatase, (101) e (001) (Figura 1.5), seja suficientemente menor para contrariar este pressuposto. Deste modo, para cristais com menos de 15 nm a anatase é o polimorfo mais estável de  $\text{TiO}_2$ ; o rutilo torna-se a fase mais estável a partir dos 35 nm, substituindo-os a brookite para os tamanhos intermédios [37, 38]. Esta relação corrobora a dependência do crescimento de grão com a recristalização de uma fase, ou sua transformação numa outra, como descrita em 1.2.1.1. Enquanto se verifica a coalescência lenta dos grãos de anatase, a transição de fase para rutilo só é possível a partir de um certo tamanho (aprox. 15 nm) e a partir daí os cristais de rutilo tendem a crescer muito mais rapidamente [38 – 40].



**Figura 1.5: (à esquerda) Monocristal de anatase naturalmente ocorrente [35]; (à direita) Formas de equilíbrio para os monocristais de rutilo (esquerda) e anatase (direita) com identificação dos planos cristalográficos de crescimento preferencial de cada estrutura. Adaptado de [34].**

Os polimorfos anatase e rutilo, diferentes morfologicamente, possuem também estruturas e propriedades eletrônicas distintas.

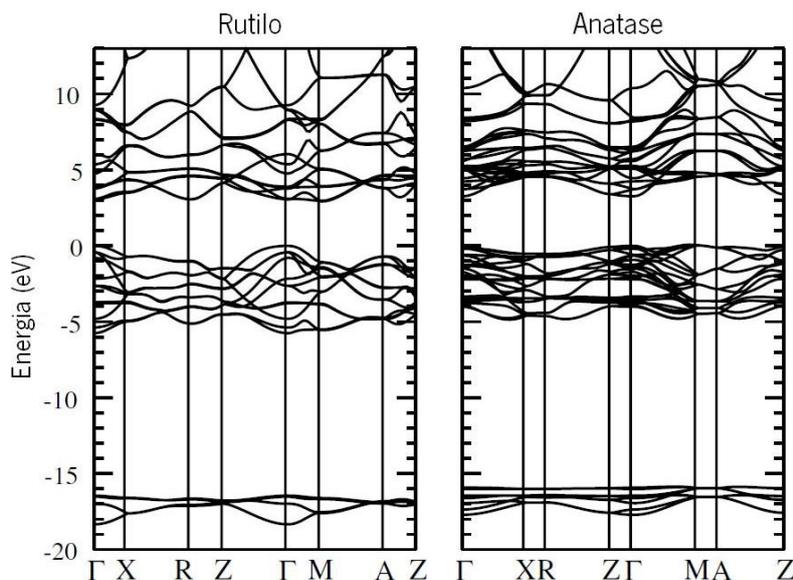
A teoria das bandas (Figura 1.7) permite prever como ocorrem as transições eletrônicas entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) de um material. Na base deste modelo encontra-se a primeira zona de Brillouin (ZB), também dita zona irreduzível de Brillouin, um volume irreduzível de simetria absoluta do sistema que pode ser indefinidamente translacionado, no espaço, conservando as características eletromagnéticas do sistema, do mesmo modo que a célula cristalina, translacionando as posições atômicas, descreve a morfologia do cristal. Dentro da ZB inscrevem-se todos os pontos de simetria a uma distância máxima da origem, exemplificando: entre duas posições atômicas equivalentes e contíguas, o volume da zona irreduzível é aquele definido pelos planos perpendiculares à ligação, que dividem o seu comprimento exatamente a meio, qualquer que seja a posição relativa dos átomos no espaço tridimensional. Numa abstração, sem outro critério, a superfície assim descrita, corresponderia à de uma esfera; contudo, porque as posições atômicas dos materiais sólidos cristalinos são regulares, a ZB deverá variar consoante o tipo de estrutura cristalina considerada. Na Figura 1.6 representa-se a 1ª zona de Brillouin para a estrutura cristalina tetragonal simples.



**Figura 1.6: Primeira zona de Brillouin de uma estrutura cristalina tetragonal simples. As arestas desta zona correspondem às direções de maior simetria da célula unitária tetragonal.**

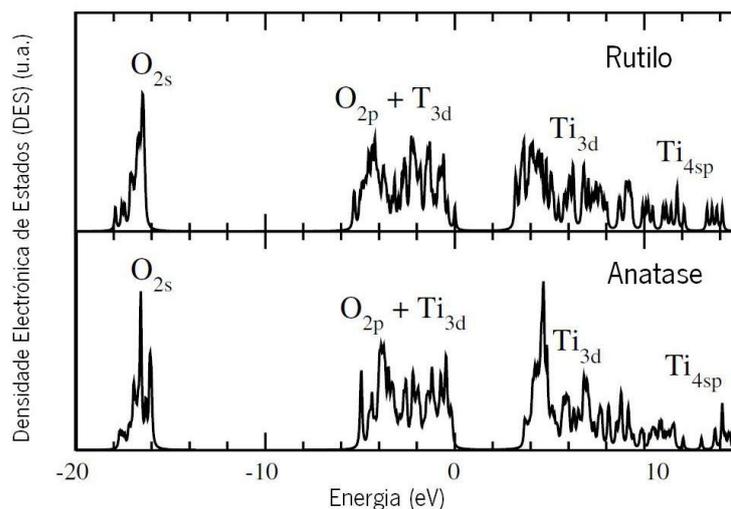
Na identificação de pontos e linhas contidos na ZB usa-se o alfabeto grego, aplicando-se o alfabeto latino para pontos à superfície desta. A partir destes elementos é possível descrever as direções de elevada simetria que possibilitam a construção do modelo de bandas para os semicondutores anatase e rutilo (Figura 1.7). Constata-se a partir da teoria das bandas, que ambas as fases: rutilo e anatase, possuem hiatos energéticos diretos e indiretos. No rutilo a transição entre estados eletrônicos dá-se diretamente de  $\Gamma$  para  $\Gamma$  e indiretamente de  $\Gamma$  para  $M$ , sendo as energias associadas a estas transições de 3,05 eV e 2,92 eV, respetivamente. Na anatase o hiato direto é de

3,26 eV para a transição entre  $\Gamma$  e  $\Gamma$ , e o hiato indireto de 3,00 eV para a transição entre M e  $\Gamma$ . Como existe uma diferença mínima de energia (na ordem dos meV) entre Z e  $\Gamma$  no topo da BV da anatase, é possível também ocorrerem transições indiretas de Z para  $\Gamma$  [35, 41, 42]. Porque a densidade de estados da BV da anatase é maior do que aquela verificada para o rutilo (Figura 1.7 e Figura 1.8), é espectável uma maior probabilidade de foto-excitação entre a BV e a BC e, portanto, um melhor desempenho fotocatalítico.



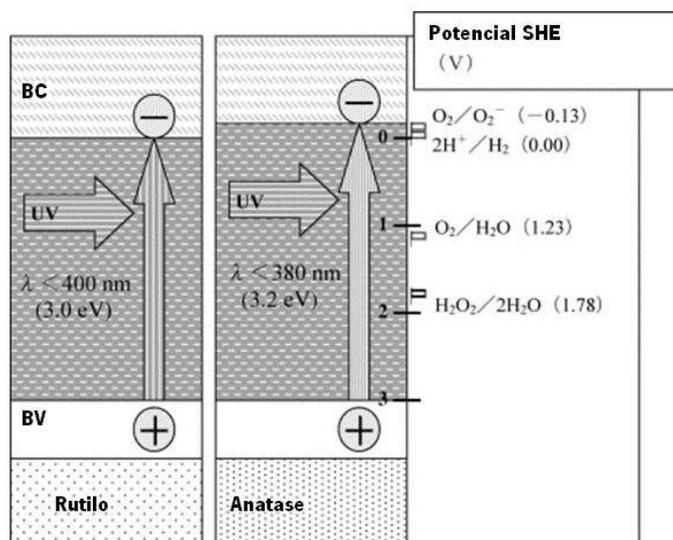
**Figura 1.7: Teoria das bandas segundo a qual se descrevem as transições eletrônicas de estado, nas direções de maior simetria da estrutura cristalina tetragonal do rutilo (à esquerda) e da anatase (à direita). Ao máximo da banda de valência corresponde o zero de energia [35].**

De acordo com a densidade eletrónica de estados (DES) (Figura 1.8), a BV do  $\text{TiO}_2$  é constituída pela hibridação das orbitais 2p do oxigénio (O 2p) e 3d do titânio (Ti 3d), tendo uma largura de cerca 5,75 eV para o rutilo e 4,86 eV para anatase. Para lá dos hiatos energéticos, os níveis mais inferiores da BC são constituídos predominantemente pelos estados desocupados correspondentes às orbitais Ti 3d, existindo depois destas orbitais s e p, também elas do titânio, numa largura de banda que atinge os 5,8 e 5,6 eV para o rutilo e anatase, respetivamente [35, 42].



**Figura 1.8: Densidade eletrônica de estados para o rutilo e anatase. O limite da BV é dado como o zero de energia [35].**

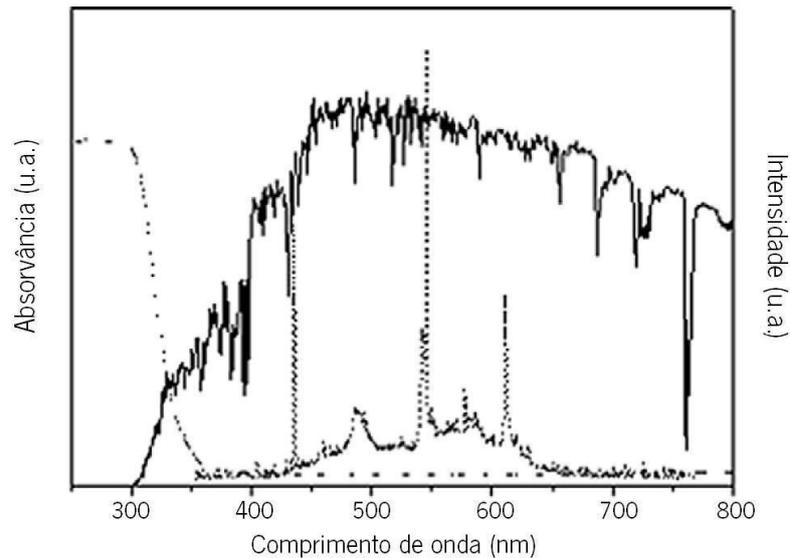
A foto-atividade do  $\text{TiO}_2$  está fortemente dependente da largura dos hiatos energéticos das suas formas alotrópicas. A energia associada à formação de pares  $e^-/h^+$  determina a capacidade redutora/oxidante dos transportadores de carga, que à superfície do semiconductor, possibilitam variadas reações de decomposição. Assim, quando há excitação eletrônica, o hiato energético da anatase, cerca de 0,2 eV maior que o do rutilo, disponibiliza eletrões com capacidade redutora acrescida. A Figura 1.9 esquematiza a relação entre vários potenciais redox de interesse com a largura dos hiatos dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$  considerados. Constata-se, por exemplo, que um eletrão proveniente da BV do rutilo é capaz de reduzir hidrogénio, mas só os eletrões provenientes da BV da anatase podem reduzir oxigénio molecular, donde se pressupõe, mais uma vez, um melhor desempenho fotocatalítico desta última.



**Figura 1.9: Potenciais energéticos dos hiatos de rutilo e anatase em comparação com o potencial de um elétrodo de hidrogénio (Standard Hydrogen Electrode) [43].**

### 1.2.3. Dopagem

A introdução de impurezas em semicondutores tem sido explorada com a pretensão de aumentar a fotossensibilidade destes à radiação visível. Na prática, se a dopagem for eficiente nesse sentido, a rentabilidade de dispositivos fotovoltaicos ou fotocatalíticos poderá crescer exponencialmente, já que a maior parte da radiação solar disponível na superfície terrestre corresponde a região visível do espectro eletromagnético (Figura 1.10) [44].



**Figura 1.10: Espectros de emissão da radiação solar à superfície terrestre (linha contínua), de uma lâmpada de fluorescência comum (linha tracejada) e espectro de absorção de um filme de anatase (linha pontilhada) [44].**

O estudo da atividade fotocatalítica sob incidência de luz visível (LV) e ultravioleta (UV) passa, transversalmente à dopagem, por alguns óxidos e sulfuretos semicondutores, com hiatos energéticos ( $E_g$ ) que viabilizam a catálise de variadas reações de decomposição com interesse ambiental. Nesta categoria encontram-se, por exemplo, os sulfuretos de cádmio (CdS) ou zinco (ZnS), os óxidos de cobre (II) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ou tungstênio (IV) ( $\text{WO}_3$ ), o óxido de ferro (III) ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e, naturalmente, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) [44, 45].

Se tomado como termo de comparação, o hiato energético do óxido de tungstênio (IV) é inferior em 0,8 eV àquele verificado para o dióxido de titânio ( $E_g=3,2$  eV). Através da equação 1.1, o comprimento de onda correspondente para o  $E_g$  do  $\text{WO}_3$  é de 443 nm, que no espectro eletromagnético se encontra mais próximo do limite máximo de absorção energética ainda na região do visível (c. 400 nm). Ou seja, ainda que alguns semicondutores sejam capazes de absorver radiação menos energética do que a requerida pelo  $\text{TiO}_2$ , a sua grande maioria carece de

propriedades, que este último conjuga com maior perfeição, como seja a estabilidade química e o potencial redox dos seus pares  $e^-/h^+$  [44, 45].

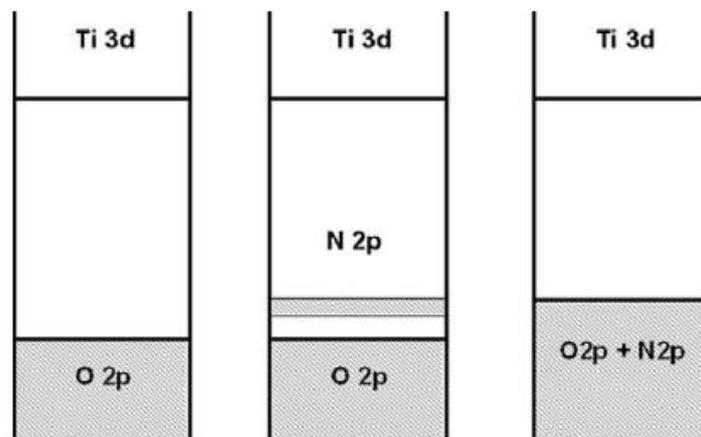
Dada a comprovada excelência do  $TiO_2$  para aplicações fotocatalíticas, muitos estudos têm procurado estender a sua atividade fotocatalítica ao domínio visível do espectro eletromagnético através de mecanismos de dopagem. Estes processos podem distinguir-se pela natureza do elemento dopante, consoante seja catiónico (metais de transição), ou aniónico (elementos não-metálicos).

No que concerne à dopagem por elementos metálicos, onde são usados p. ex. o cobalto (Co), crómio (Cr), ou ferro (Fe), pretende-se que a sua introdução crie níveis energéticos intermédios, no hiato do  $TiO_2$ , aos quais correspondem bandas de absorção dentro da margem visível do espectro eletromagnético. Dada a facilidade em promover a geração de pares  $e^-/h^+$  a partir da valência destas impurezas, prevê-se um aumento da densidade de portadores de carga, donde uma maior probabilidade destes iniciar reações químicas à superfície do semiconductor. Apesar de se constatar que, habitualmente, os semicondutores assim dopados exibem um aumento muito significativo de absorção de LV, apresentam sob incidência desta uma atividade fotocatalítica reduzida, efeito que se acentua sob incidência de radiação UV, por comparação com o material não dopado. Parece consensual que tal se verifique devido à recombinação dos portadores de carga, através dos estados intermédios, criados pelos catiões metálicos, não obstante a redução do hiato energético conseguida [44, 46 – 48].

Alternativamente, na procura da otimização do compromisso entre absorção e atividade fotocatalítica no domínio visível do espectro, a dopagem aniónica constitui uma abordagem melhor sucedida, logo, intensivamente explorada. Esta passa pela incorporação de elementos mais leves, não-metálicos, com destaque para o azoto (N), o carbono (C), ou o enxofre (S), procurando o presente trabalho integrar o primeiro na síntese das nanopartículas. É por isso pertinente esclarecer que não existe um consenso relativamente ao(s) mecanismo(s) pelo qual a incorporação de N contribui para a diminuição efetiva do hiato energético e aumento da atividade fotocatalítica.

Na estrutura cristalina do  $TiO_2$ , o azoto, com eletronegatividade e raio atómico semelhante ao do oxigénio, tende a posicionar-se preferencialmente como substituinte deste, reescrevendo-se,  $TiO_2 \cdot xN_x$ . Para melhor interpretar o aumento da resposta do material dopado sob incidência de LV, será útil ter como fator determinante a localização dos estados eletrónicos introduzidos com a dopagem (Figura 1.11). Em alguns estudos é sugerido que os níveis eletrónicos correspondentes às orbitais N 2p se sobrepõem à BV do  $TiO_2$ , constituída essencialmente pelas orbitais O 2p [49]. Esta condição

é essencial para que a transferência dos transportadores de carga, para locais reativos na superfície do semicondutor, seja feita dentro do tempo de vida do par  $e^-/h^+$ , conseguindo-se um estreitamento do hiato energético. Contudo, muitos autores contestam que a sensibilização acrescida no domínio da LV seja resultado da hibridação das valências de N e O. De facto, um número considerável de estudos indica que a presença de N substitucional na rede cristalina do  $TiO_2$  se manifesta pela formação de estados intermédios no hiato energético, pouco acima do limite da BV [50 – 54]. Adicionalmente, a eficiência da dopagem com N está dependente da sua estabilidade na estrutura cristalina, granjeada à custa da formação de lacunas de O (defeitos cristalinos) [55 - 57]. Existe um forte indício que este seja um efeito recíproco, com a introdução de N a diminuir a energia necessária à formação de lacunas e a presença destas a facilitar a integração de N na rede. Tal deve-se ao facto do titânio, normalmente hexa-coordenado, passar a existir na forma  $Ti^{3+}$  com a formação adjacente de uma lacuna. A estabilidade do sistema é recuperada com a transferência de um eletrão da lacuna para o N, migrando de um estado de energia superior (BC constituída pelas orbitais Ti 3d), para um nível energeticamente mais estável (os estados intermédios do hiato constituídos pelas orbitais N 2p) [56].



**Figura 1.11: Diagrama esquemático das estruturas eletrônicas de  $TiO_2$  (à esquerda),  $TiO_2$  com baixo (centro) e alto (direita) nível de dopagem por N. Para o semicondutor puro as orbitais O 2p constituem a BV e as orbitais Ti 3d a BC [44].**

Acresce também, que o aumento da densidade de defeitos induzido pela dopagem com N irá introduzir estados energéticos próximos do limite inferior da BC, como já referido em **1.1.1** [9]. Estes, juntamente com os estados intermédios N 2p, serão os responsáveis por um aumento da absorção de LV para comprimentos de onda compreendidos entre 400 e 500 nm [51, 58, 59].

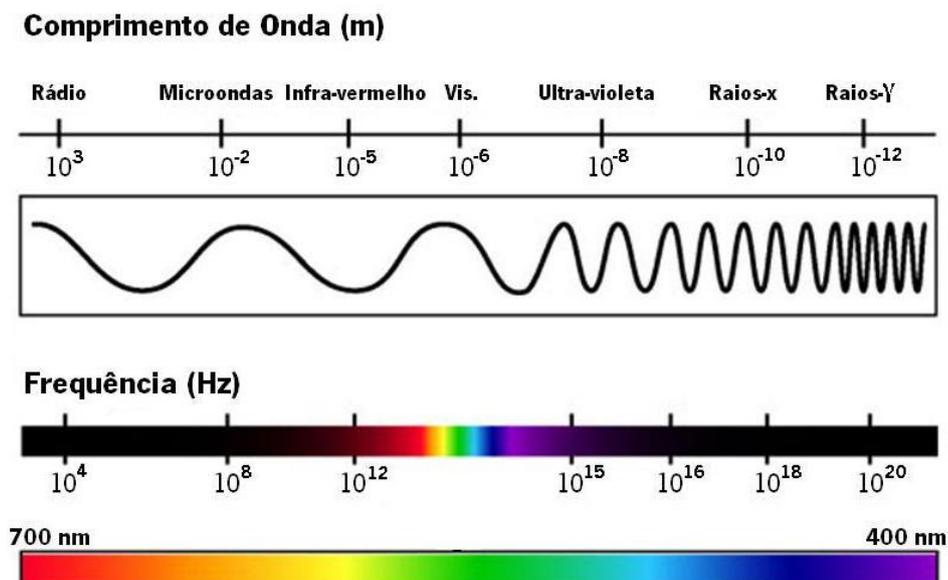
A eficiência da dopagem, subordinada ao aumento da atividade fotocatalítica, estará sempre dependente destes estados intermédios e da sua oscilação, relativamente às BV e BC. Alguns

autores creem que níveis de dopagem mais baixos (< 5%at. N-TiO<sub>2</sub>) produzam melhores resultados; teoricamente, para garantir a hibridação total dos estados N 2p e O 2p seria necessário um nível de dopagem abusivo (> 20%at. N-TiO<sub>2</sub>), que resultaria, certamente, na formação de nitretos, que são maus fotocatalisadores, ou mesmo, como no caso do nitreto de titânio (TiN), opacos à radiação visível [51, 53, 54].

### 1.3. Técnicas de Caracterização

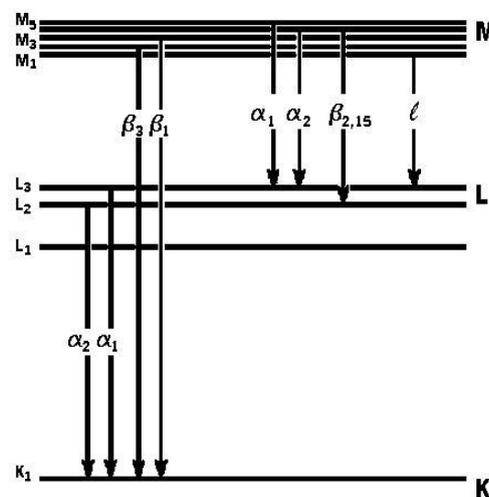
#### 1.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X faz uso de radiação eletromagnética com comprimentos de onda característicos compreendidos entre 0,05 e 0,25 nm, numa ordem de grandeza semelhante à da distância interplanar de uma estrutura cristalina. Como o comprimento de onda é inversamente proporcional à energia da radiação (Eq. 1.2), os raios X incluem-se entre os tipos de radiação mais energética do espectro eletromagnético (Figura 1.12), onde se insere também a radiação ultravioleta (UV) e a radiação gama (raios  $\gamma$ ). Uma vez que são altamente energéticos, a sua produção requer fontes detentoras, ou operadas com energias mínimas, na ordem dos keV. Os equipamentos desenvolvidos que permitem a sua manipulação à escala humana conseguem fazê-lo através do elétron, seja com a sua utilização no bombardeamento de alvos metálicos, ou a sua aceleração e mudança repentina de direção em ultra-alto vácuo (sincrotrão) [36, 60].



**Figura 1.12: Espectro eletromagnético em função da periodicidade espacial (comprimento de onda) e temporal (frequência) da radiação. O intervalo em que a radiação se tem como visível pode ser grosseiramente definido como aquele compreendido entre os 400 e 700 nm.**

No bombardeamento eletrônico de um alvo metálico (frequentemente de cobre (Cu), ou molibdênio (Mo)), os elétrons livres são acelerados e direcionados por efeito de um campo elétrico. Estes elétrons são libertados pelo aquecimento de um filamento (p. ex. de tungstênio (W)), que funciona como cátodo e direcionados para o alvo (o ânodo) pela diferença de potencial existente entre ambos. No choque com o alvo, grande parte da sua energia dissipa-se, na forma de calor, pelo que um sistema de arrefecimento é sempre necessário; a restante energia é transferida para os elétrons mais internos dos átomos metálicos que o compõe. Estes elétrons que existem numa maior proximidade com o núcleo atômico, estão-lhe fortemente ligados numa camada K, de número quântico principal,  $n = 1$ . A energia requerida para a sua remoção é portanto elevadíssima, podendo ser mil vezes superior àquela necessária para promover a transição eletrónica entre a BV e a BC de um semiconductor como o  $\text{TiO}_2$ . Com a extração dos elétrons da camada K, o átomo metálico excitado recupera o equilíbrio por transição de elétrons das camadas L e M (de  $n^\circ$  quântico  $n = 2$  e  $3$ , respetivamente) para esta, donde a libertação de fotões (raios X) (Figura 1.13) [36]. Porque cada elemento tem um núcleo atômico distinto e a transição entre estados eletrónicos é um processo quântico, às emissões  $Z\text{-K}_\alpha$ , aquelas predominantemente usadas em difração de raios X, corresponde uma energia característica do átomo atingido.



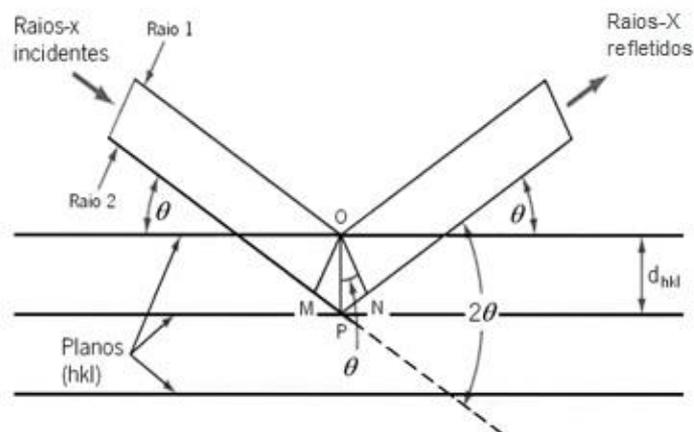
**Figura 1.13: Representação dos três níveis quânticos fundamentais e possíveis transições eletrónicas para um elemento de número atômico ( $Z$ ), compreendido entre 3 e 95. As transições são características para cada elemento, sendo indexadas de  $Z$  e dos níveis de origem ( $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.) e destino do eletrão (K, L, etc.) [61].**

O comportamento dos raios X, assim como o de qualquer radiação eletromagnética, pode ser descrito como uma onda que se propaga no tempo e espaço. Considerando um conjunto finito de ondas de igual energia e planos cristalográficos paralelos (de índices  $hkl$ ) sobre os quais as primeiras incidem, dois fenómenos podem ocorrer. Se os planos cristalográficos não existirem, i.e., o material analisado for amorfo, estas ondas interagirão com os átomos de um modo descritível

como aleatório. Aquelas que forem difratadas estarão desfasadas à superfície do material, ocorrendo entre si uma interferência destrutiva. No entanto, se o material for cristalino, a incidência de um feixe monocromático (uma só energia para todos os fótons) beneficiará de uma periodicidade estrutural que resulta na interferência construtiva das ondas à superfície do cristal, podendo assim estudar-se os planos de orientação preferencial, o que desde logo facilita a identificação de fases presentes [36, 60].

A interferência construtiva dos fótons difratados pelo material, reforçando o sinal detetado, está na base da lei de *Bragg*, que relaciona a posição angular do feixe difratado com comprimento de onda do feixe incidente e a distância interplanar dos planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ) (Figura 1.14) [36, 62].

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (\text{Eq. 1.16})$$



**Figura 1.14: Esquema representativo da interação de raios X com os planos cristalográficos de uma superfície cristalina. [63]**

Uma das vantagens, que o processo de síntese adotado oferece, reside no facto do material obtido se encontrar na forma de pó. A difração de pós é um caso específico da análise cristalográfica por difração de raios X, já que um material nano, ou mesmo microparticulado, se constitui de inúmeros cristais aleatoriamente orientados. Esta condição assegura a orientação de algumas partículas em relação ao feixe de radiação incidente, havendo sempre a satisfação das condições previstas pela lei de *Bragg*. Deste modo, na caracterização do material existe um contador que regista o ângulo e intensidade do feixe difratado e se desloca ao longo de um goniómetro sincronizado com o prato onde repousa a amostra (Figura 1.15) [36, 64].

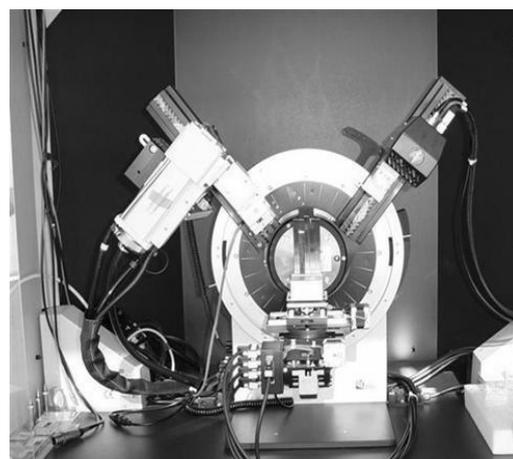
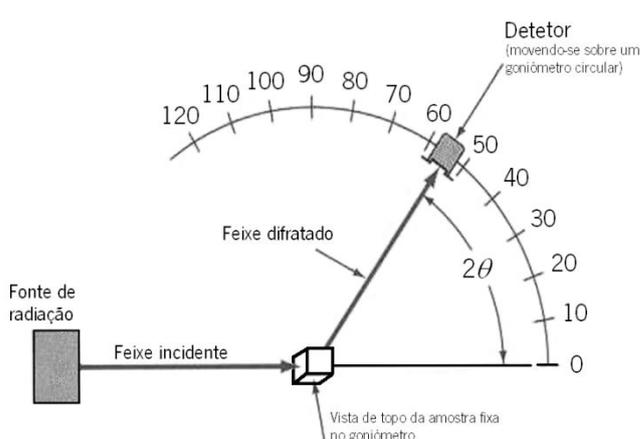
### 1.3.1.1. DRX - Caracterização analítica e numérica

Através da difração de pós é também possível determinar o tamanho médio dos cristais, atendendo ao alargamento dos picos de difração registado para certos ângulos. Na primeira metade do século passado, vários autores trabalharam a relação entre o alargamento do pico de difração (dB) e o tamanho médio ( $L$ ) das partículas (Equação 1.17). Para quantificação do primeiro, *Von Laue* propôs a medição da área sob o pico e a sua divisão pela intensidade máxima correspondente; enquanto *Scherrer* adotou a medição da largura total do pico (em radianos), num ponto, onde a intensidade da difração fosse metade da máxima registada [63]. Atualmente, a formulação proposta por *Scherrer* é a mais utilizada, podendo, através da largura total a meia altura,  $\beta$  (FWHM), dos picos mais intensos de difração, estimar-se o tamanho médio dos cristais, assumindo-os esféricos (fator de forma,  $K = 0,89$ ) (Equação 1.18) [58, 60, 63]:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

$$L = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{Eq. 1.18})$$

Onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente e  $\theta_{hkl}$  o ângulo de Bragg.



**Figura 1.15:** (à esquerda) Esquema do método de difração para análise cristalográfica fazendo uso de um goniómetro [66]; (à direita) Difratómetro Bruker D8 Discovery utilizado no presente estudo, onde se distingue o goniómetro e os braços rotativos contendo a fonte (esquerda) e o detetor (direita) do feixe [67].

Apesar de ser complexa a quantificação das frações cristalina e amorfa, é possível determinar, de modo simples e analiticamente, a abundância relativa de fases cristalinas alotrópicas, como sejam a anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$ . *Spurr* e *Myers* definiram e confirmaram, empiricamente, uma função de intensidade, que permite quantificar a razão anatase/rutilo (A/R), a partir das difrações respetivas mais intensas [68]:

$$f = \frac{1}{1 + k \left( \frac{I_R}{I_A} \right)} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

A função de intensidade,  $f$ , aproxima a fração em peso de anatase presente. Para misturas de fases alotrópicas, a intensidade da difração de cada uma é substancialmente proporcional à sua fração em peso, na amostra, donde  $k$  pode ser assumido constante e igual a 1,26, reescrevendo-se a (Eq. 1.19) [24, 68]:

$$\% \text{ Rutilo} = \frac{100}{1 + 0,79 \left( \frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Onde,  $I_A$  e  $I_R$  são as intensidades das difrações mais intensas da anatase e rutilo, geralmente correspondentes aos planos A (101) e R (110).

Em análise cristalográfica por DRX verifica-se, não pouco frequentemente, a variação inconstante, dita também, heterogénea, da forma dos picos de difração, tendo afetação particular sobre a intensidade relativa e largura destes. Assim, a equação de *Scherrer*, para determinação da extensão do domínio cristalino (Eq. 1.18), surge como um limite inferior para este, já que efeitos instrumentais, com a possível contribuição de tensões da rede cristalina, se traduzem num alargamento da base dos picos de difração ( $d\beta > 0$ ). Dada a correlação natural entre as estruturas cristalina e eletrónica, a introdução de um agente dopante irá certamente resultar na alteração heterogénea dos níveis energéticos eletrónicos, assim como poderá levar ao desenvolvimento cristalino segundo direções atípicas de dada estrutura.

Para evitar os problemas que emergem não só do alargamento artificial, como da sobreposição de difrações, é comum a utilização do método de *Rietveld* (RQPA) para a caracterização de estruturas cristalinas através de DRX. O método de *Rietveld* refina, através dos mínimos quadrados, um perfil teórico para o padrão de difração, até obter uma reprodução o mais semelhante daquele obtido experimentalmente. No presente trabalho, recorreu-se ao refinamento de

Rietveld, através do *software* de análise cristalográfica, *Topas 3.0*. Neste *software*, a partir de referências cristalográficas para os polimorfos de  $\text{TiO}_2$  (JCPDS e ICSD), os padrões teóricos foram trabalhados em função das variáveis interdependentes da estrutura (parâmetros de rede), para obtenção, após iterações consecutivas, da dimensão do domínio cristalino e também da proporção de fases identificadas.

Na aquisição dos padrões de DRX dos materiais processados, utilizou-se um difratómetro *Bruker D8 Discovery* (Figura 1.15), propriedade dos laboratórios SEMAT/UM, situados no Campus de Azurém da Universidade do Minho. Este equipamento pode fazer difratometria convencional em amostras volumétricas, filmes finos e pós. Para tal, usa um gerador que opera com uma voltagem compreendida entre 20 e 60 kV e uma amperagem de corrente entre 10 e 60 mA. A ampola (ânodo) usada para a produção de raios X é de cobre ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), tendo o equipamento um filtro de níquel para a radiação  $\text{Cu-K}_\beta$ . A interface de operação do equipamento permite configurar o funcionamento do goniómetro para medições  $\theta/\theta$  ou  $\theta/2\theta$ , tendo-se utilizado esta última. O *software* associado ao sistema inclui também o acesso à base de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), onde constam os espectros de difração das fases anatase e rutilo do dióxido de titânio tomados como referência [67].

### 1.3.2. Dispersão de Luz Dinâmica (DLD)

O tamanho das partículas tem uma influência determinante nas propriedades físico-químicas da matéria, acentuando-se à medida que se consideram dimensões cada vez mais diminutas, sendo pois de especial relevo na caracterização à nanoescala.

Os meios de caracterização ótica, onde se insere a dispersão de luz dinâmica (DLD), agrupam uma vasta gama de técnicas de caracterização que melhor conjugam reprodutibilidade e rapidez de resultados, com um baixo custo de procedimento e equipamento. A DLD permite a avaliação do tamanho médio e distribuição populacional de nanopartículas, para dimensões compreendidas entre o nanómetro e vários micrómetros, através da sua dispersão num solvente apropriado, não inutilizando as amostras [69, 70].

O desempenho de nanomateriais em condições ambiente é tão ou mais complexo do que o verificado em contexto laboratorial, pois as suas superfícies apresentar-se-ão hidrófobas, ou hidrófilas, na presença de água. Partículas hidrófobas tenderão a agregar-se e subsequentemente interagir com as moléculas de água por carregamento das suas superfícies. Se o meio e as

interações entre as nanopartículas permitirem a sua coalescência, a DLD torna-se ineficaz, por efeito de agregação, que mais criticamente poderá resultar na sedimentação da fase sólida. Este facto expõe algumas contraindicações, para a caracterização do tamanho discreto de nanopartículas, através da DLD, que obriga à sua dispersão numa fase líquida (habitualmente água), dificultada por uma maior reatividade superficial para tamanhos nanométricos. Outra ilação se retira, para o cômputo geral de qualquer estudo dimensional; a da insuficiência que uma só técnica de caracterização oferece na credibilização de um valor calculado para o tamanho das partículas [31, 69].

Quanto ao seu princípio de funcionamento, a DLD tem como base o espalhamento de um feixe monocromático de luz por incidência nas partículas dispersas na solução irradiada (espalhamento de Rayleigh). As partículas derivam aleatoriamente em solução, num movimento dito Browniano, descritível em função do seu tamanho, da viscosidade, da temperatura e do carregamento elétrico do meio. Esta técnica avalia, no tempo, as flutuações verificadas na intensidade da luz espalhada, que chega ao detetor do equipamento, correlacionando-a com as variáveis enumeradas [69 - 71].

Para a determinação da granulometria das partículas sintetizadas por sol-gel realizaram-se ensaios de DLD, através do equipamento *Zetasizer Nano ZS (Malvern)* (Figura 1.16), encontrado no Departamento de Engenharia Biológica no Campus de Gualtar da Universidade do Minho. Este faz uso de uma potência de 4mW e usa um laser He-Ne (hélio-néon) com um comprimento de onda característico de 633 nm. As partículas foram dispersas num volume de 1 mL de água destilada, polietilenoglicol (PEG) e ácido clorídrico (HCl), tendo-se recorrido aos vários surfactantes com o intuito de relativizar a possível aglomeração.



**Figura 1.16: Fotografia do aparelho utilizado para a execução da DLD.**

### 1.3.3. Espectroscopia UV/Visível

A espectroscopia de ultravioleta/visível é uma outra técnica de caracterização ótica, que possibilita a medição de um variado conjunto de propriedades óticas, onde se incluem a absorvância, a refletância e a transmitância. Esta técnica permite quantificar a interação da radiação com a matéria, fornecendo informação relativamente ao seu comportamento para comprimentos de onda compreendidos entre um e mil nanómetros (1 nm e 1  $\mu$ m). Neste intervalo inclui-se toda a região visível do espectro eletromagnético (Figura 1.12), entre 380 e 750 nm, assim como a região UV, que se prolonga do limite azul/violeta da região visível até aos 100 nm [72].

A absorção de uma superfície ou meio é a capacidade que esta tem de absorver fótons com uma energia específica ((Eq. 1.1) e (Eq. 1.2)). A absorvância, por seu turno, é a quantidade matemática (em u.a.) respeitante à absorção. Equivalentemente, a transmitância é a quantidade correspondente à fração de luz que atravessa e é transmitida por um meio irradiado. A parte da radiação, quantificável pela sua intensidade, que é absorvida pela matéria com que interage, não será transmitida ou refletida, donde a percepção da cor à vista humana. É nesta base que funciona a espectroscopia de UV/Visível, permitindo monitorizar estas propriedades, num dado instante, ou a sua evolução, num intervalo de tempo.

No presente trabalho utilizou-se um espectrofotómetro Shimadzu UV-2501 PC (Figura 1.17), pertencente ao Departamento de Física, localizado nas instalações do Campus de Azurém da Universidade do Minho. Os métodos de operação usados incluíram o modo de medição de absorvância, essencialmente para estudo da foto-degradação, e o modo de medição de refletância para medição do hiato energético ótico dos materiais. A janela de medição usada para registo da absorvância compreendia o intervalo entre 200 e 800 nm, deslocada em 50 nm para comprimentos de onda maiores na medição da refletância.



**Figura 1.17: Espectrofotómetro Shimadzu UV-2510 PC e respetiva interface.**

### 1.3.3.1. Absorvância e foto-degradação

A espectroscopia UV/Visível pode aplicar-se ao estudo da cinética da foto-degradação através da utilização de uma solução de corante (ver 2.2), que atua como simulador de poluente orgânico e cuja concentração decairá no tempo. A diminuição da concentração de corante está dependente da atividade das nanopartículas dispersas, quando irradiadas por uma fonte suficientemente energética (ver 2.3.1.).

O corante caracteriza-se por possuir na sua estrutura química grupos cromóforos responsáveis pela sua cor. Na medição da sua absorvância existirá, portanto, uma banda máxima de comprimentos de onda absorvidos que lhe conferem a cor complementar característica. A diminuição verificada para essa banda é o indicador da destruição do complexo cromóforo, que se suficientemente pronunciada permitirá, mesmo à vista desarmada, perceber a perda de cor da solução. Este estudo só é possível através da lei de Lambert-Beer, que faculta um modelo cinético para a monitorização do fenómeno. Esta lei define, para concentrações baixas (inferiores a  $10^{-3}$  M), a absorvância/concentração de um meio como função das intensidades da luz incidente e transmitida [72]:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente;  $I$  a intensidade da luz transmitida;  $\varepsilon$  o coeficiente de extinção molar;  $l$  o caminho ótico da luz (comprimento da célula de medição);  $C$  a concentração da solução.

A absorvância e transmitância ( $T$ ) podem ser relacionadas matematicamente [72]:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (\text{Eq. 1.22})$$

Como tanto o coeficiente de extinção molar, como o caminho ótico que a luz percorre ao longo do comprimento da célula de medição é constante, a equação 1.22 reescreve-se:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{Eq. 1.23})$$

Onde  $A_0$  e  $C_0$  são a absorvância e concentração no instante zero, e  $A$  e  $C$  o valor que estas tomam para o tempo  $t$ , de medição. Assim se reescrevem as seguintes equações:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (\text{Eq. 1.24})$$

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (\text{Eq. 1.25})$$

Onde  $k$  é a constante cinética de degradação de 1ª ordem e  $t$  o instante de medição da absorvância.

De modo a permitir uma interpretação mais direta dos valores medidos, as equações 1.24 e 1.25 podem reescrever-se como equações de primeira ordem [72]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{Eq. 1.26})$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt \quad (\text{Eq. 1.27})$$

Tomando  $\ln \frac{C}{C_0}$  em função do tempo, é possível uma aproximação linear à constante cinética de degradação do corante,  $k$ , que permite aferir a velocidade a que decorre a sua degradação, por efeito da fotocatalise das nanopartículas [18, 26, 72].

### 1.3.3.2. Refletância difusa e hiato energético

O hiato energético é uma característica de especial relevo para materiais semicondutores como o  $\text{TiO}_2$ . A espectroscopia de absorção na região UV/Visível é frequentemente usada na sua determinação para materiais processados na forma de filmes finos, através da medição da absorvância em modo de incidência normal. Contudo, para os materiais referentes a este estudo e para uma maioria daqueles obtidos por método sol-gel, este procedimento revela-se, frequentemente, infrutífero. No modo de incidência normal, o equipamento está preparado para avaliar a luz absorvida e transmitida pelo meio, não distinguindo entre a primeira e a luz refletida (espalhada) no volume da amostra. Este problema é minimizado na avaliação do hiato de filmes finos já que há pouco espalhamento nas suas superfícies e a interferência do substrato (suporte) pode ser quantificada. No caso de partículas, o mesmo procedimento obriga à sua dispersão num líquido (p. ex. água destilada ou metanol), o que coloca dois problemas distintos; um derivado da dimensão destas, que poderá levar à sua sedimentação, o outro decorrendo do facto de haver uma maior área superficial exposta, por comparação com os filmes finos, havendo assim, uma maior

fração de luz espalhada, que não sendo detetada, o aparelho dá como absorvida; quando efetivamente não o foi. Alternativamente, para determinação do hiato energético ( $E_g$ ) de materiais na forma de pó é possível registrar o seu espectro de refletância difusa [72 - 76].

A refletância ( $R$ ) pode dizer-se especular ou difusa, consoante a interação da radiação com as superfícies. A refletância especular é maioritária em superfícies que a linguagem comum designa como espelhadas, isto é, nas quais a luz incide e deixa a superfície segundo direções bem definidas, como no caso de uma superfície metálica bem polida, ou a superfície da água, em repouso. A refletância difusa será superior em superfícies irregulares, nas quais um feixe de luz é difratado, consoante a orientação aleatória das suas depressões.

*Kubelka e Munk* (K-M) desenvolveram uma teoria que permite usar o espectro de refletância difusa como medida indireta de  $E_g$ . No caso de uma amostra infinitamente espessa a influência da espessura e substrato podem ser desprezadas ( $T = 0$ ). O mesmo será dizer que toda a radiação incidente ou é absorvida ou dispersa (espalhada). Assim, para qualquer comprimento de onda a equação de Kubelka-Munk vem [75]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad \text{(Eq. 1.28)}$$

Onde  $K$  é o coeficiente de absorção de K-M;  $S$  o coeficiente de espalhamento de K-M;  $R_\infty = R_{amostra}/R_{referência}$ ;  $F(R_\infty)$  a função de remissão ou função de Kubelka-Munk.

Na estrutura de bandas parabólica (Figura 1.7), o hiato energético e o coeficiente de absorção,  $\alpha$ , de um semiconductor de hiato direto relacionam-se de acordo com a expressão [76]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(Eq. 1.29)}$$

Onde,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente;  $C_1$  uma constante de proporcionalidade.

Quando um material espalha a radiação de uma maneira completamente difusa, o coeficiente de absorção de K-M,  $K$ , é igual a  $2\alpha$ . Nesse caso, considerando o coeficiente de espalhamento de K-M,  $S$ , constante relativamente à frequência, pode integrar-se na equação 1.29 a equação de remissão de K-M [76]:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{(Eq. 1.30)}$$

Dado que o  $\text{TiO}_2$  é, na forma de anatase, um semiconductor de hiato indireto (ver 1.2.2), o fator de potência da equação 1.29 não será de  $\frac{1}{2}$ , mas antes 2, reescrevendo-se:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = C_2(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 1.31})$$

A função de remissão pode assim ser transformada e estudada em função da energia da radiação incidente (Eq. 1.1), de modo a permitir a extrapolação da sua parte linear, donde se obtém um valor para o hiato energético do material [72, 74, 76].

#### 1.3.4. Espetroscopia foto-eletrónica de raios X (EFX)

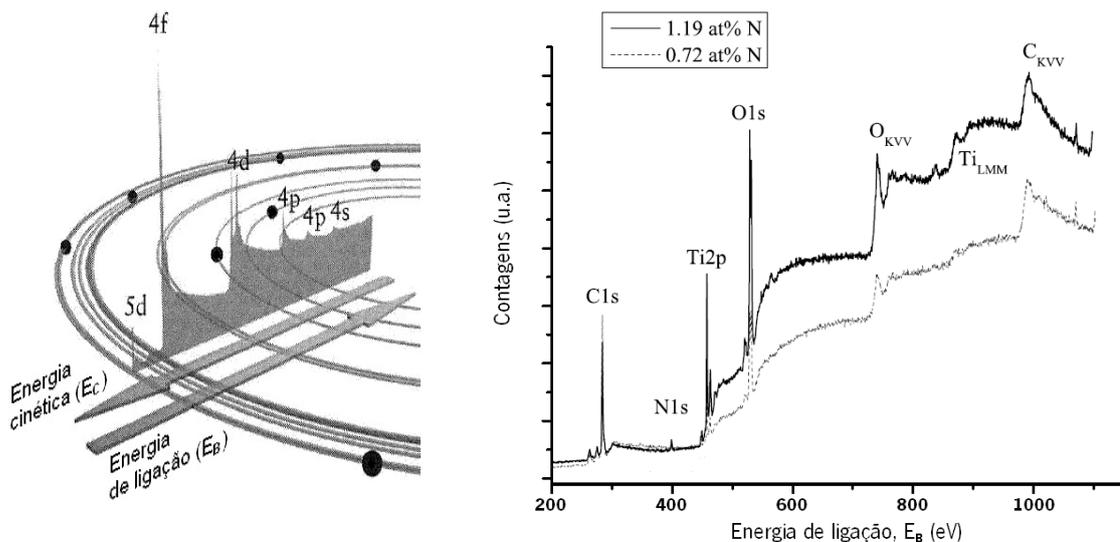
A espectroscopia foto-eletrónica de raios X (no Ing., *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) é uma técnica quantitativa utilizada para caracterização, química e eletrónica, de materiais em vários estados de agregação, sendo as rotinas de caracterização de sólidos consideravelmente mais comuns. Comparativamente, a caracterização de amostras sólidas vem acrescida de uma maior complexidade, provido que esta é uma técnica espectroscópica e em materiais sólidos, as superfícies representam um obstáculo acrescido à penetração da radiação [77]. A EFX, também designável como PES (do Ing., *Photoelectron Spectroscopy*), surge por vezes sob o acrónimo ESCA (no Ing., *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), uma vez que permite identificar tanto os elementos constituintes do material analisado, assim como as configurações eletrónicas que estes assumem.

Em EFX, o feixe de fótons incidente sobre o material a caracterizar provém, normalmente, de um ânodo de alumínio ( $\text{AlK}\alpha$ ) ou magnésio ( $\text{MgK}\alpha$ ). Uma vez que o processo de fotoemissão é quântico, esta técnica usa a energia cinética, que anima os eletrões ejetados da amostra, para determinar a sua energia de ligação. Esta é, posteriormente, fornecida como função de uma intensidade, expressa em contagens, ou contagens por segundo (CPS). A relação entre a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) e a energia cinética do eletrão removido expressa-se [77]:

$$E_B = h\nu - E_C - W \quad (\text{Eq. 1.32})$$

Onde,  $E_B$  e  $E_C$  são, respetivamente, as energias de ligação e cinética do eletrão removido e  $W$  a função de trabalho do espectrómetro. Esta última corresponde à energia dispensada para permitir o escape do eletrão da superfície, i.e., necessária para que este atinja o ultra alto-vácuo a

que o sucesso da medição obriga. Assim, providenciado que o feixe monocromático seja capaz de perfazer a energia de remoção ( $E_B + W$ ), todos os eletrões ligados a um núcleo atómico são potenciais contribuidores para o espetro obtido (Figura 1.18). Aqueles que, no processo, não sofrem perdas de energia, contribuirão para a intensificação dos picos característicos da amostra, enquanto aqueles que as têm, por colisão com outros eletrões, irão traduzir-se num aumento de ruído na leitura.



**Figura 1.18: Esquema representativo das orbitais eletrónicas do chumbo (Pb) sobrepostas com o espetro EFX correspondente (à esquerda)[77]; Espetro EFX de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  com diferentes níveis de dopagem (adaptado de [79]).**

A colisão entre eletrões é a principal condicionante à profundidade de escape, também dita distância de atenuação, a partir da qual o eletrão emitido por efeito fotoelétrico não é capaz de deixar a superfície [78]. Habitualmente, esta distância varia entre 1 Å e poucos nanómetros, dependendo da função de trabalho praticada e das características do material analisado. A informação recolhida por EFX é pois extremamente sensível a contaminações por espécies quimicamente adsorvidas, sendo em grande parte representativa das características físico-químicas da superfície. Este facto, para além de justificar a necessidade já sugerida, da sua realização em condições de ultra alto-vácuo ( $10^{-6}$  Pa ou  $10^{-11}$  bar), implica uma maior dificuldade de análise de amostras sólidas com porosidade aberta e/ou oclusa, contribuindo a resistência adicional à desgaseificação, para a blindagem da composição interior destas [77, 78].

A análise de EFX fez-se nos laboratórios CEMUP/UP, Rua do Campo Alegre 823 – Porto (PT). O espectrómetro utilizado designa-se *Kratos AXIS Ultra HSA*, operado com os *softwares* de recolha e análise de dados, *VISION* e *CASAXPS*, respetivamente. Fez-se uso de uma fonte

monocromática de raios X de Al  $K_{\alpha}$  (1486,7 eV ou 8,3 Å) a operar com uma potência de 90 W (modo FAT, *Fixed Analyser Transmission*). As leituras efetuaram-se a uma pressão de  $10^{-11}$  bar e foi utilizado um sistema de neutralização de carga integral. A modelação dos espectros assim obtidos fez-se através de um ajuste Gaussiano-Lorentziano, a partir do programa *XPSPEAK41*, usando uma rotina de Shirley para subtração do *background*.

**Bibliografia**

- [1] BAVYKIN, D.V., WALSH, F.C., *"Titanate and Titania Nanotubes – Synthesis, Properties and Applications"*, RSC Nanoscience & Nanotechnology N.12 - The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010, Chapter 1, p.1.
- [2] RAO, C.N.R., THOMAS, P.J., KULKARNI, G.U., *"Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications"*, Springer Series in Materials Science 95, 2007, p.1-3.
- [3] RAMESH, K.T., *"Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms"*, Springer Science&Business Media, LLC 2009, p.3-4.
- [4] AHMAD, A., AWAN, GULHAMEED, AZIZ, SALMAN, *"Synthesis and applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles"*, Pakistan Engineering Congress, 70<sup>th</sup> Annual Session Proceedings, Paper No. 676, p.405-408.
- [5] MILLS, ANDREW, LE HUNTE, STEPHEN, *"An overview of semiconductor photocatalysis"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997), p.1-9.
- [6] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, *Compendium of Chemical Terminology – Gold Book*, Version 2.3 (2011), p.1106.
- [7] PARMON, V.N., *"Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology"*, Catalysis Today 39 (1997), p.137-139.
- [8] OHTANI, B., *"Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense"*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 11 (2010), p. 157-178.
- [9] FUJISHIMA, A., RAO, T. N., TRYK, D.A., *"Titanium dioxide photocatalysis"* Elsevier, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) p.10-13.
- [10] CARVALHO, JÚLIA ELISABETE O. M., *"Decomposição fotocatalítica de corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil"* – Dissertação de Mestrado em Ciências do Ambiente, Julho de 2009, Universidade do Minho.
- [11] OLIVEIRA, LILIANA FILIPA S., *"Desenvolvimento de nanomateriais fotocatalíticos, através de técnicas de deposição de filmes finos (Sol-gel, PVD) para controlo de poluição"* – Dissertação de Mestrado em Micro/Nano Tecnologias, Outubro de 2010, Universidade do Minho.
- [12] MIAO, L., TANEMURA, S., KONDO, Y., IWATA, M., TOH, S., KANEKO, K. *"Microstructure and bactericidal ability of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by rf helicon magnetron sputtering"*, Applied Surface Science 238 (2004), p.125-131.
- [13] WONG, J., LINSEBIGLER, A., LU, G., FAN, J., YATES, J.J., *"Photooxidation of CH<sub>3</sub>Cl on TiO<sub>2</sub>(110) Single Crystal and Powdered TiO<sub>2</sub> Surfaces"*, J. Phys. Chem. 99 (1995), p.335-344.
- [14] FUJISHIMA, A., HONDA, K., *"Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode"*, Nature 238 (1972) p.37-38

- [15] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", C.R. Chimie 8 (2005).
- [16] WANG, D., XIAO, L., LUO, Q., LI, X., AN, J., DUAN, Y., "Highly efficient TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 °C", Elsevier, Journal of Hazardous Materials 192 (2011), p.150-159.
- [17] AKPAN, U.G., HAMEED, B.H., "The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts", Applied Catalysis A: General, 375 (2010), p.1-11.
- [18] SU, C., HONG, B.-Y., TSENG, C.-M., "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", Catalysis Today 96 (2004), p.119-120.
- [19] WETCHAKUN, N., PHANICHPHANT, S., "Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method", Current Applied Physics 8 (2008), p.343-346.
- [20] CANTAU, C., PIGOT, T., DUPIN, J.-C., LACOMBE, S., "N-doped TiO<sub>2</sub> by low temperature synthesis: Stability, photo-reactivity and singlet oxygen formation in the visible range" Elsevier, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010), p.201-208.
- [21] Adaptado de <http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/>, consultado em 24 de Abril de 2011.
- [22] BAEK, I.C., GRÄTZEL, M., CHUNG, Y.-C. et al., "Facile preparation of large aspect ratio ellipsoidal anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell" Electrochemistry Communications 11 (2009) p.909-912.
- [23] HOU, Y.-Q., ZHUANG, D.-M., ZHANG, G., ZHAO, M., WU, M.-S., "Influence of annealing temperature on the properties of titanium dioxide thin film", Applied Surface Science 218 (2003), p.97-105.
- [24] BEHNAJADY, M.A., ESKANDARLOO, H., MODIRSHAHLA, N., SHOKRI, M., "Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", Desalination 278 (2011), p.10-17.
- [26] MARTIN, N., ROUSSELOT, C., RONDOT, D., PALMINO, F., MERCIER, R., "Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment", Thin Solid Films 300 (1997), p.113-121.
- [26] MATHEWS, N.R., MORALES, E.R., CORTÉS-JACOME, M.A., ANTONIO, J.A.T., "TiO<sub>2</sub> thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties", Solar Energy 83 (2009), p.1499-1508.
- [27] ZHANG, J., LI, M., FENG, Z., CHEN, J., LI, C., "UV Raman Spectroscopy Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk", Journal of Phys. Chem. B 110 (2006), p.927-935.

- [28] VISHWAS, M., SHARMA, S.K., RAO, K.N., MOHAN, S., GOWDA, K.V., CHAKRADHAR, R.P.S., "Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol-gel derived nano-crystalline  $TiO_2$  thin films", *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010), p.1073-1077.
- [29] GHOSH, T.B., DHABAL, S., DATTA, A.K., "On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline  $TiO_2$ ", *Journal of Applied Physics* Vol. 94, No. 7 (2003), p.4577-4582.
- [30] VIJAYAN, B., DIMITRIJEVIC, N.M., RAJH, T., GRAY, K., "Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), p.12944-13002.
- [31] TSENG, Y-H., LIN, H-Y., KUO, C-S., LI, Y-Y., HUANG, C-P., "Thermostability of nano- $TiO_2$  and its photocatalytic activity", *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 89, No. 1 (2006), p.63-69.
- [32] SREEMANY, M., SEN, S., "Influence of calcinations ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel  $TiO_2$  thin films", *Materials Research Bulletin* 42 (2007), p.177-189.
- [33] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.A., " $TiO_2$  photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports* 63 (2008), p.515-582.
- [34] LAZZERI, M., VITTADINI, A., SELLONI, A., "Structure and energetic of stoichiometric  $TiO_2$  anatase surfaces", *Physical Review B* Vol. 63 (2001) 155409.
- [35] WANG, P., LEWIS, J.P., "Second generation photocatalytic materials: anion-doped  $TiO_2$ ", *J. Phys.: Condensed Matter* 18 (2006), p.421-434.
- [36] SMITH, W. F., "*Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*" McGraw-Hill Ed. (1998), Cap.3 e 4, p.69-103.
- [37] DIEBOLD, U., "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports* 48 (2003), p.53-229.
- [38] ZHANG, H., BANFIELD, J.F., "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998), p.2073-2076.
- [39] ZHANG, H., BANFIELD, J.F., "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from  $TiO_2$ ", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), p. 3481-3487.
- [40] ZHANG, H., BANFIELD, J.F., "Polymorphic Transformations and Particle Coarsening in Nanocrystalline Titania Ceramic Powders and Membranes", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), p.6621-6629.
- [41] WANG, Y., DOREN, D.J., "First-principles calculation on  $TiO_2$  doped by N, Nd, and vacancy", *Solid State Communications* 136 (2005), p.186-189.
- [42] ASAHI, R., TAGA, Y., "Electronic and optical properties of anatase  $TiO_2$ ", *Physical Review B* Vol. 61 No. 11 (2000), p.7459-7465.

- [43] MIAO, L., TANEMURA, S., KONDO, Y., IWATA, M., TOH, S., KANEKO, K., "Microstructure and bactericidal ability of photocatalytic  $TiO_2$  thin films prepared by rf helicon magnetron sputtering", Applied Surface Science 238 (2004), p.125-131.
- [44] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches" Elsevier, C. R. Chimie 9 (2006), p.757-758.
- [45] HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Catalysis" Chemical Reviews 95 (1995), p.80-81
- [46] BOURAS, P., STATHATOS, E., LIANOS, P., "Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis" Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007), p.51-59.
- [47] WILKE, K., BREUER, H.D., "The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 121 (1999), p.49-53.
- [48] LIM, S.H., FERRARIS, C., SCHREYER, M., SHIH, K., LECKIE, J.O., WHITE, T.J., "The influence of cobalt doping on photocatalytic nano-titania: Crystal chemistry and amorphicity", Journal of Solid State Chemistry 180 (2007), p.2905-2915.
- [49] ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", Science Vol. 293 (2001), p. 269-271.
- [50] NAKAMURA, R., TANAKA, T., NAKATO, Y., "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped  $TiO_2$  Film Electrodes", Journal of Physical Chemistry B 108 (2004), p.10617-10620.
- [51] LIN, Z., ORLOV, A., LAMBERT, R.M., PAYNE, M.C., "New Insights into the Origin of Visible Light Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase  $TiO_2$ ", Journal of Physical Chemistry B 109 (2005), p.20948-20952.
- [52] TACHIKAWA, T., TAKAI, Y., TOJO, S., FUJITSUKA, M., IRIE, H., HASHIMOTO, K., MAJIMA, T., "Visible Light-Induced Degradation of Ethylene Glycol on Nitrogen-Doped  $TiO_2$  Powders", Journal of Physical Chemistry B 110 (2006), p.13158-13165.
- [53] YANG, K., DAI, Y., HUANG, B., "Study of the Nitrogen Concentration Influence on N-Doped  $TiO_2$  Anatase from First-Principles Calculations", Journal of Physical Chemistry C 111 (2007), p.12086-12090.
- [54] YANG, K., DAI, Y., HUANG, B., HAN, S., "Theoretical Study of N-Doped  $TiO_2$  Rutile Crystals", Journal of Physical Chemistry B 110 (2006), p.24011-24014.
- [55] IRIE, H., WATANABE, Y., HASHIMOTO, K., "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of  $TiO_{2-x}N_x$  Powders", Journal of Physical Chemistry B 107 (2003), p.5483-5486.
- [56] GRACIANI, J., ÁLVAREZ, L.J., RODRIGUEZ, J.A., SANZ, J.F., "N Doping of Rutile  $TiO_2$  (110) Surface: A Theoretical DFT Study", Journal of Physical Chemistry C 112 (2008), p.2628-2632.

- [57] BATZILL, M, MORALES, E.H., DIEBOLD, U., “*Surface studies of nitrogen implanted TiO<sub>2</sub>*”, Chemical Physics 339 (2007), p36-43.
- [58] ASAHI, R., MORIKAWA, T., “*Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO<sub>2</sub> for visible-light sensitized photocatalysis*”, Chemical Physics 339 (2009), p.57-63.
- [59] IHARA, T., MIYOSHI, M., IRIYAMA, Y., MATSUMOTO, O., SUGIHARA, S., “*Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping*”, Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003), p.403-409.
- [60] CULLITY, B.D., “*Elements of X-ray Diffraction*” 2<sup>a</sup> Ed., Addison-Wesley Publishing Company, E.U.A (1978).
- [61] THOMPSON, A., KIRZ, J., ATTWOOD, D.T., GULLIKSON, M., HOWELLS, M.R., KORTRIGHT, B., LIU, Y., ROBINSON, A.L., “*X-Ray Data Booklet*”, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California (2009).
- [62] MOHAMMADI, M.R., FRAY, D.J., MOHAMMADI, A., “*Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering*”, Microporous and Mesoporous Materials 112 (2008), p.392-402.
- [63] Adaptado de GUY, A.G., HREN, J.J., “*Elements of Physical Metallurgy*” 3<sup>a</sup> Ed., Addison-Wesley Publishing Company (1974).
- [64] ALS-NIELSON, J., MCMORROW, D., “*Elements of Modern X-Ray Physics*”, Wiley Ed. (2011), Chap. 4, p.154-158.
- [65] BIRKS, L.S., FRIEDMAN, H., “*Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening*”, Journal of Applied Physics 17 (1946), p.687-692.
- [66] Adaptado de [34].
- [67] Adaptado de [http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento\\_2.htm](http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_2.htm), consultado em 17 de Setembro de 2011.
- [68] SPURR, R.A., MYERS, H., “*Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer*”, Analytical Chemistry 29 (1957), p.760-762.
- [69] BRAR, S.K., VERMA, M., “*Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques*”, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30 No. 1 (2011), p.4-16.
- [70] HOLOUBEK, J., “*Some applications of light scattering in materials science*”, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 106 (2007), p.104-121.
- [71] ZHOU, C-H., XU, S., YANG, Y., YANG, B-C., HU, H., QUAN, Z-C., SEBO, B., CHEN, B-L., TAI, Q-D., SUN, Z-H., ZHAO, X-Z., “*Titanium dioxide sols synthesized by hydrothermal methods using tetrabutyl titanate as starting material and the application in dye sensitized solar cells*”, Electrochimica Acta 56 (2011), p.4308-4314.
- [72] THOMAS, M., “*Ultraviolet and Visible Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Ltd., Inglaterra (1996).

- [73] ALI, H.M., ABOU-MESALAM, M.M., EL-SHORBAGY, M.M., "Structure and optical properties of chemically synthesized titanium dioxide deposited by evaporation technique", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010), p.51-55.
- [74] OTSUKA, M., "Comparative particle size determination of phenacitin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy", *Powder Technology* 141 (2004), p.244-250.
- [75] SAMIOLO, L., VALIGI, M., GAZZOLI, D., AMADELLI, R., "Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped  $TiO_2$ ", *Electrochimica Acta* 55 (2010), p.7788-7795.
- [76] MORALES, A.E., MORA, E.S., PAL, U., "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures", *Rev. Mex. Fis. S* 53 (2007), p.18-22.
- [77] WATTS, J.F., WOLSTENHOLME, J., "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", Wiley Ed. (2003), Chap. 1, 2 & 5.
- [78] HÜFNER, S., "Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications" Springer Series in Solid-State Sciences, 2<sup>nd</sup> Ed. (1996), Chap. 1.
- [79] TAVARES, C.J., ALVES, E., MUNNIK, F., GIRARDEAU, T., "Enhancement in the photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD-grown titanium dioxide thin films", *Journal of Applied Physics* 106 (2009).

## 2. Procedimentos experimentais

### 2.1. Síntese de nanopartículas

Na síntese de nanopartículas de dióxido de titânio, através do método sol-gel, preparou-se primeiramente uma solução coloidal com a mistura de água destilada (4 mL) e isopropanol (0,45 mL), ajustando-se o pH para um valor de 2,5, através da adição de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Em preparações ácidas, a hidrólise do alcóxido de titânio acontece mais rapidamente que a condensação, o que permite obter um elevado número de grupos hidroxilos. Estes, para além de terem um papel importante no desempenho fotocatalítico do semiconductor, potenciam a criação de lacunas na rede cristalina quando sujeitos a tratamento térmico [1]. Desta solução, colocada sob agitação magnética à temperatura ambiente, retirou-se 1 mL, ao qual se adicionaram 1 mL de tetra-n-butilortotitanato (TBOT) e 3 mL de trietilamina ( $\text{NEt}_3$ ), também sob agitação em condições ambiente. A trietilamina é o precursor que contém o elemento dopante, azoto. Com a adição do alcóxido (TBOT) a solução adquiriu rapidamente um aspeto leitoso (Figura 2.1), tendo permanecido sob agitação durante 72 horas.



**Figura 2.1: Formação do sol precursor de dióxido de titânio por adição do alcóxido TBOT a uma mistura de água e álcool.**

Decorrido o tempo reacional, os compostos orgânicos foram removidos, por evaporação, as partículas separadas e lavadas em isopropanol, por centrifugação, durante 2 minutos a 3000 rpm, numa centrifugadora ECCO-PRAXA-2 (Figura 2.2). Seguidamente, o material foi colocado a secar a

80 °C numa estufa RAYPA (Figura 2.3), durante 8 horas. Todo o procedimento foi executado nos laboratórios do Departamento de Física, no Campus de Gualtar da Universidade do Minho.



**Figura 2.2:** Centrifugadora ECCO-PRAXA utilizada para a separação e lavagem das partículas.



**Figura 2.3:** Estufa RAYPA onde secaram as amostras, antes de prontas para caraterização.

Na Tabela 2.1 lista-se a identificação e algumas propriedades dos principais precursores e demais solventes utilizados na preparação e estudo das nanopartículas.

**Tabela 2.1: Designação e características dos reagentes utilizados.**

<b>Designação</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Fabricante</b>
<b>Acetona</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,79	-
<b>Ácido clorídrico</b>	HCl	36,46	1,20	Pronalab
<b>Ácido nítrico</b>	HNO <sub>3</sub>	63,01	1,52	Fluka
<b>Água destilada</b>	H <sub>2</sub> O	18,00	1,00	-
<b>Azul-de-Metileno</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	319,86	1,76	Riedel-deHaën
<b>Etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	0,79	-
<b>Hidróxido de sódio</b>	NaOH	40,00	2,13	Sigma-Aldrich
<b>Isopropanol (Pr(OH))</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60,10	0,79	Sigma-Aldrich
<b>Polietilenoglicol (PEG)</b>	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	-	-	-
<b>Tetra-n-butilortotitanato (TBOT)</b>	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Ti	344,45	0,99	Merck
<b>Trietilamina (NEt3)</b>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,19	0,73	Sigma-Aldrich

Entre as várias amostras processadas e estudadas, selecionaram-se cinco (5), para a apresentação subsequente de resultados. Algumas destas subdividem-se em séries, e por motivos práticos, todas serão designadas como tal, dado que cada uma resulta de um processo singular de síntese. Em alguns casos, a molaridade e equilíbrio ácido-base são comuns a sínteses distintas para dinamizar a correlação de resultados. Da Tabela 2.2. consta a identificação e variáveis condicionantes da preparação das amostras contempladas e da Tabela 2.3 a designação final de cada amostra com ou sem tratamento térmico.

**Tabela 2.2: Quantidade de reagentes empregue na síntese por sol-gel das nanopartículas de semiconductor (TiO<sub>2</sub> c/ ou s/ tentativa de dopagem).**

Designação da série	Composição da solução		V (sol. col.) usado, $\mu\text{L}$	pH	V (NEt3) $\mu\text{L}$	V (TBOT) $\mu\text{L}$	Tempo (h) e temperatura ( °C) de estufa
	Coloidal ( $\mu\text{L}$ )						
	H <sub>2</sub> O	Pr(OH)					
<b>S1</b>	4020	450	1250	2,5	3000	1000	8/80
<b>S2</b>	4020	450	1250	2,5	3000	1000	8/80
<b>S3</b>	4020	450	1250	2,5	Não dopada	1000	8/80
<b>S4</b>	4500	450	1250	2,4	Não dopada	1000	1/60
<b>S5</b>	4020	450	1250	2,4	3000	1000	8/80

**Tabela 2.3: Tratamento térmico e designação final das amostras decorrentes das 5 séries sintetizadas.**

Designação da série	Tratamento térmico	Designação final da amostra
<b>S1</b>	Sem tratamento.	1/CP
	Alto vácuo a 300 °C durante 1h.	1/300
	Alto vácuo a 400 °C durante 1h.	1/400
<b>S2</b>	Sem tratamento.	2/CP
	Alto vácuo a 300 °C durante 1h.	2/300
	Alto vácuo a 500 °C durante 1h.	2/500
	Alto vácuo a 700 °C durante 1h.	2/700 (1h)
	Alto vácuo a 700 °C durante 3h.	2/700 (3h)
	Alto vácuo a 800 °C durante 1h.	2/800
<b>S3</b>	Sem tratamento.	3/CP
<b>S4</b>	Sem tratamento.	4/CP
	Estufa a 250 °C durante 3h.	4/250
<b>S5</b>	Sem tratamento.	5/CP

### 2.1.1. Tratamentos térmicos

Como anteriormente descrito, o método sol-gel praticado à temperatura ambiente é precursor de filmes finos e nanopartículas, na forma de pó, cujas estruturas se apresentam predominantemente amorfas. Num primeiro momento, porque a atividade fotocatalítica é potenciada na presença das formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , anatase e rutilo, procedeu-se à análise das partículas como processadas por difração de raios X, confirmando-se a sua amorfia. Com o intuito de promover a cristalinidade, a calcinação das amostras num forno de vácuo (Figura 2.4) passou a ser um procedimento rotineiro. Nesse sentido, foi necessário configurar o ciclo de temperatura e a pressão de trabalho a que as amostras seriam sujeitas. Numa primeira fase e atendendo às considerações que outros estudos apresentam para o tratamento a baixas temperaturas de  $\text{TiO}_2$  obtido por sol-gel, escolheram-se temperaturas máximas de estágio compreendidas entre 200 e 400 °C, precavendo a formação preferencial de anatase em detrimento de rutilo [2, 3]. Com estes primeiros tratamentos constatou-se que as temperaturas praticadas não foram suficientemente elevadas para permitir a eliminação total da fração amorfa, de modo que se adotaram ciclos térmicos mais rigorosos, com temperaturas tão altas quanto 800 °C.



**Figura 2.4: (1)Forno de alto vácuo, (2)medidores de pressão e (3)programador de ciclo térmico utilizados para o tratamento térmico das amostras.**

Os ciclos térmicos foram programados para decorrer em condições de alto vácuo ( $10^{-6}$  mbar), atendendo a que a pressão de oxigénio pode facultar a aglomeração ou o aumento de porosidade do material. Ao tratamento em ultra alto vácuo ( $10^{-9}$  mbar) está associada a formação de defeitos por lacunas de oxigénio a distâncias gradualmente maiores da superfície das partículas, alterando a estequiometria do  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, em baixo vácuo ( $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  mbar), atmosferas mais ricas em  $\text{O}_2$  potenciam a reatividade deste gás com o azoto, que através de mecanismos difusionais tende a migrar para a superfície do material, contrariando o efeito de dopagem pretendido [4].

Os pós, colocados em cadinhos de vidro ou alumina, foram introduzidos na câmara e após atingido alto vácuo implementou-se o ciclo pretendido, com aquecimento durante 2 horas até à temperatura máxima de estágio isotérmico (1 hora), a que se seguiu um arrefecimento lento, por 6 horas, até à temperatura ambiente. O forno de alto vácuo utilizado para o efeito encontra-se nas instalações do Departamento de Física, no Campus de Azurém da Universidade do Minho.

### 2.2. Solução de corante

Para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais processados foi necessário recorrer a um corante. A partir da diminuição da sua absorvância, quando disperso em solução aquosa, foi possível a medição da cinética de degradação, facultada pela fotocatalise das nanopartículas.

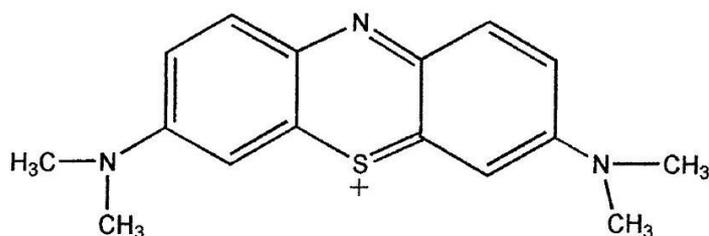
O azul-de-metileno é um corante de uso frequente nas indústrias de impressão e têxtil. O estudo da sua degradação através da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  surge associado à necessidade de processos economicamente competitivos no tratamento de efluentes contaminados, tanto por este como por outros pigmentos. Estes processos, ditos de oxidação avançada (*advanced oxidation processes*, AOP), conjugam atrativos económicos e ambientais, já que permitem a utilização de uma fonte de energia renovável (solar) ao mesmo tempo que facultam a neutralização completa (mineralização) de poluentes orgânicos, sem subprodutos nocivos [5 - 7].

O corante azul-de-metileno é classificado e comercializado pelo nome *CI Basic Blue 9*, onde *CI* remete para o índice de cor internacional (*Colour Index International*) atribuído conjuntamente pela associação internacional *Society of Dyers and Colourists* e pela *American Association of Textile Chemists and Colorists*. No estado sólido, o azul-de-metileno é um pó verde-escuro, produzindo uma solução azul e inodora, quando dissolvido em água (Figura 2.5), onde o seu limite de solubilidade está estimado em cerca de  $40 \text{ g/dm}^3$  [8, 9].



**Figura 2.5: Solução de azul-de-metileno em balão volumétrico.**

O azul-de-metileno é um composto aromático e heterocíclico, devido ao anel central da sua estrutura química (Figura 2.6), o grupo cromóforo tiazina, constituído por quatro átomos de carbono, um de azoto e outro de enxofre, responsável também pela sua cor. Na sua estrutura, os átomos N e S fazem a ligação entre dois fenóis, cada um, por sua vez, ligado a dois grupos metilo, através de um átomo de N.



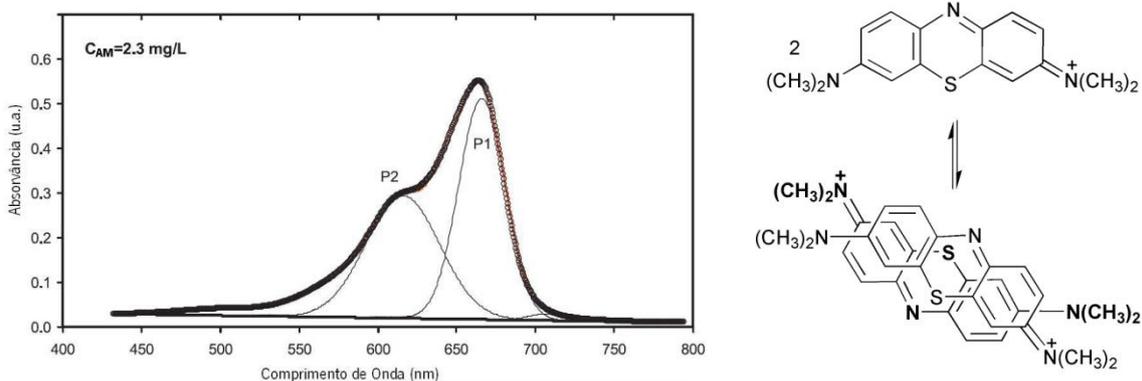
**Figura 2.6: Estrutura química da molécula de azul-de-metileno.**

A degradação do azul-de-metileno (AM) através do  $\text{TiO}_2$  inicia-se por adsorção das suas moléculas na superfície do semiconductor. A adsorção nas partículas, em suspensão, deverá ser maior em meios alcalinos, já que este é um composto de configuração catiónica e a superfície das partículas se carrega negativamente [5, 9]. Para os resultados expostos no presente trabalho preferiu-se manter o pH constante e neutro, suprimindo-se a sua variação para proveito de condições equivalentes na comparação da foto-atividade de todas as amostras produzidas. A degradação do AM inicia-se por ataque de radicais hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) ao cromóforo central, oxidando o enxofre, donde surge o grupo sulfóxido,  $\text{C}-\text{S}^+(\text{=O})-\text{C}$ . A formação deste grupo condicionada pela conservação da conjugação de ligações duplas, obriga à abertura do anel central. A degradação do

AM procede principalmente por ataques consecutivos de grupos hidroxilo, tanto ao grupo sulfóxido, como aos grupos metilo, e depois aos fenóis que por destruição do cromóforo são dissociados no processo [5, 6].

Como mencionado, o grupo aromático central, tiазina, onde se insere o único átomo de enxofre da estrutura, é o principal responsável pela cor do AM, estando a sua existência associada à absorvância máxima do corante, quando a solução é analisada por espectroscopia UV/Visível. Na generalidade dos estudos de degradação e fichas técnicas de comercialização do AM, o comprimento de onda correspondente para este pico de absorção é de 664 nm. Porém, no espectro de absorvância do AM têm relevo outras bandas de comprimentos de onda absorvidos, derivadas da formação de produtos intermédios da degradação deste, como p. ex., azure A, azure B, tionina e fenotiazina [10].

Mais significante do que estes subprodutos é ainda a formação do dímero de AM em solução aquosa (Figura 2.7). Esta formação acontece para concentrações de AM tão baixas quanto  $10^{-6}$  M e para quase todos os níveis de pH. Apesar das moléculas de corantes como o AM serem catiónicas, a repulsão eletrostática é contrariada por forças de agregação, como pontes de hidrogénio e forças de Van der Waals, quando o corante é disperso em meios de constante dielétrica elevada como a água. Daí resulta uma concentração de dímero de AM não desprezável que a espectroscopia UV/Vis. permite identificar pela banda de comprimentos de onda absorvidos com cerca de 610 nm [10 - 12].



**Figura 2.7: Espectro caraterístico da absorvância de uma solução de azul-de-metileno (AM), onde se distinguem as curvas de absorção do monómero (P1) e dímero (P2) do composto [9]. (à direita) Estrutura química e reorganização de carga do dímero de AM [11].**

A presença da molécula de dímero em solução, assim como a banda de absorção que lhe corresponde, toda a medição da concentração verdadeira de AM, subestimando o seu valor. Na prática, isto traduzir-se-á no registo de cinéticas de degradação mais lentas que as verdadeiras [9]. Para o presente trabalho, e assumindo que o equilíbrio monómero/dímero do AM afetará de igual

modo todas as medições, desprezar-se-á esse facto, já que a medição da constante de degradação pretende-se um parâmetro quantitativo e não qualitativo da atividade fotocatalítica das nanopartículas.

Para a solução preparada de azul-de-metileno definiu-se uma concentração de  $10^{-5}$  M, inferior ao máximo de  $10^{-3}$  M a que a aplicação da lei de Lambert-Beer obriga. Para esta concentração é espectável a formação do dímero de AM. A pesagem de AM em pó fez-se após o cálculo da massa necessária para a concentração pretendida num volume de  $0,25 \text{ dm}^3$ , de acordo com as equações (Eq. 2.1) e (Eq. 2.2):

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{(Eq. 2.1)}$$

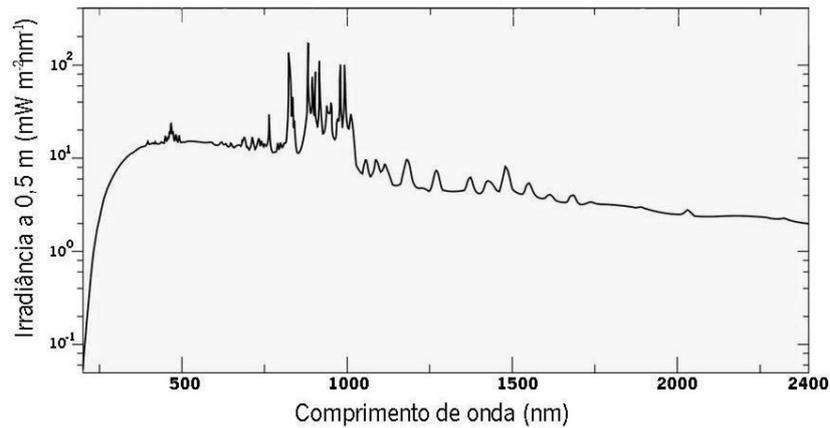
$$m = n \times M \quad \text{(Eq. 2.2)}$$

A concentração final de  $10^{-5}$  M corresponde a  $3,2 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$  e o espectro de absorvância desta solução pode ser visto em **3.2.1**.

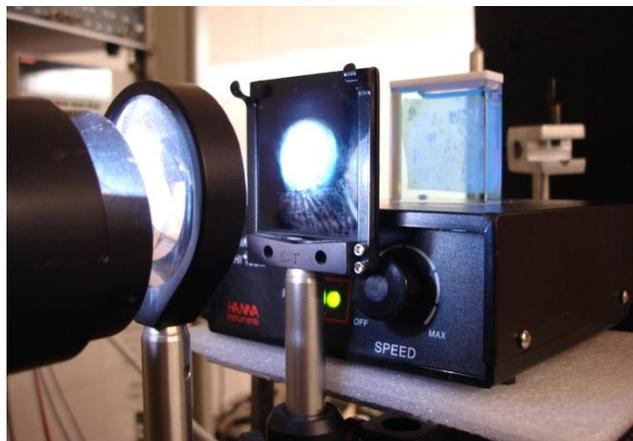
### 2.3. Espectroscopia UV/Visível

#### 2.3.1. Foto-degradação e atividade fotocatalítica

O estudo das propriedades fotocatalíticas dos materiais processados visa a sua potencial aplicação em instalações com um maior ou menor nível de exposição solar. No laboratório, para simulação dessa fonte natural de radiação UV, fez-se uso de uma lâmpada de arco de xénon com um espectro de irradiância (Figura 2.8) semelhante ao do sol. Entre a lâmpada e a solução a irradiar existiam ainda uma lente de focagem e um filtro, estando a amostra sob agitação constante, durante todo o tempo de exposição (Figura 2.9).



**Figura 2.8:** Espectro de irradiância da lâmpada de arco de xénon utilizada, registado a meio metro de distância da fonte.

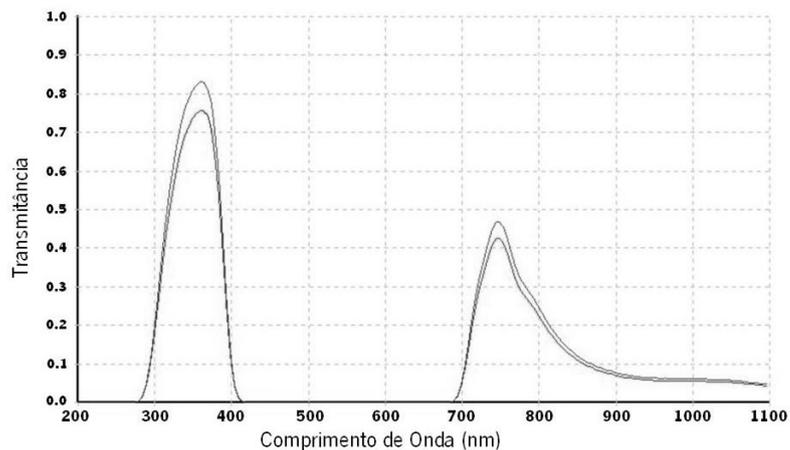


**Figura 2.9:** Disposição laboratorial do ensaio de fotodegradação. Da esquerda para a direita tem-se a fonte, uma lente de focagem e o filtro. A cuvete contendo a solução de corante e partículas de  $\text{TiO}_2$  repousa sobre o agitador magnético.

As lâmpadas de arco de xénon, como a utilizada, modelo 6255 150w Xenon da Oriel, são capazes de produzir radiação ultravioleta com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre os 100 e os 400 nm. Dentro deste intervalo podem definir-se subcategorias de radiação UV, tendo-se a radiação do tipo UV-A ( $\lambda$  entre 315 nm e o limite visível do espectro), radiação do tipo UV-B ( $\lambda$  entre 315 e 280 nm) e também radiação UV-C ( $\lambda$  entre 280 e 100 nm). A radiação UV-C, porque altamente energética, é aplicada na esterilização de ambientes devido à sua atuação germicida, sendo ainda capaz de ionizar o oxigénio atmosférico, transformando-o em ozono. O ozono é um gás altamente oxidante e nocivo para o trato respiratório, pelo que modelos de lâmpada como o usado têm o seu bulbo revestido internamente de modo a impedir a passagem de UV-C para o exterior.

O filtro usado para a irradiação da solução, UV Schott UG1, permite a passagem de radiação com  $\lambda$  compreendido entre 300 e 400 nm, correspondendo este intervalo àquele acima contemplado como radiação UV-A e limite de UV-B. Serão estes fotões os principais “catalisadores”

da degradação do corante, constatando-se pelo espectro de transmitância do filtro usado (Figura 2.10) que, para além do intervalo mencionado, a restante radiação transmissível é infravermelha e, por isso, muito pouco energética. A intensidade da irradiância aplicada à solução manteve-se próxima de  $5 \text{ mW/cm}^2$ , usando-se para seu controlo um medidor de irradiância UV Light Meter YK-35UV da Lutron (Figura 2.11).



**Figura 2.10: Espectro de transmitância (em u.a.) do filtro UV Schott UG1 [12].**



**Figura 2.11: Medidor de radiação UV utilizado na monitorização da irradiância incidente nas amostras testadas.**

O transporte e medição da absorvância da solução irradiada fez-se através de uma célula de quartzo da Hellma-Analytcs, modelo 101-QS, que possui quatro janelas (todas as superfícies verticais) feitas de SUPRASIL, nome comercial atribuído a quartzo de ultra alta pureza. A utilização deste material garante a transmissão da radiação com  $\lambda$  inferior a 300 nm, abaixo do qual uma célula de vidro comum se revelaria opaca.

Em cada experiência realizada dispersaram-se  $2,0 \text{ mg}$  de  $\text{TiO}_2$  num volume de  $50 \text{ mL}$  de solução de corante (azul-de-metileno  $10^{-5} \text{ M}$ ), medindo-se a sua absorvância para o instante inicial e

para incrementos de 15 minutos, durante a primeira hora, após a qual as medições passaram a ser horárias até completas 6 horas de irradiação. Antes de cada utilização, a solução de corante foi agitada durante 15 minutos. Após adicionadas, as partículas mantiveram-se em suspensão, também pelo efeito de agitação magnética, durante o tempo de irradiação. Para cada medição de absorvância deixou-se a solução repousar, durante 1 minuto, para obtenção de uma leitura mais nítida do espectro. Intencionou-se que a possível aglomeração das partículas fosse, quando necessário, contrariada pela adição de NaOH [5].

### 2.3.2. Refletância difusa e hiato energético

Para cálculo do hiato energético ótico de um material, a aplicação da formulação de Kubelka-Munk à refletância da superfície obriga à existência de uma amostra com espessura considerável como infinita, i.e., com transmitância nula. Para isso foi necessário produzir uma pastilha, a partir da condição original da amostra em pó. Nesse sentido, através da quantidade em peso do material disponível e da densificação teórica espectável para o  $\text{TiO}_2$  determinou-se a dimensão de uma matriz, adequada para a conformação de uma pastilha com uma espessura mínima de 5 mm (Figura 2.12). Para análise da refletância da superfície, assim produzida, instalou-se a esfera de integração (Figura 2.13) acessória ao espectrofotômetro (Figura 1.17). Este dispositivo possui duas janelas, uma destinada à amostra e outra à referência, sendo comum que esta última seja de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), um pó branco, tido como difusor quase perfeito em técnicas cromatográficas. A esfera de integração consiste numa câmara cujas paredes interiores são revestidas para assegurar uma elevada refletância difusa, de tal modo, que a energia na forma de radiação se conserva no seu interior, entrando e saindo, de acordo com direções bem definidas. O déficit na intensidade da radiação detetada pelo fotomultiplicador, à saída da esfera de integração, permite uma medida indireta da energia absorvida pela amostra.



Figura 2.12: Pastilha de dióxido de titânio fixada no transportador de amostra da esfera de integração.

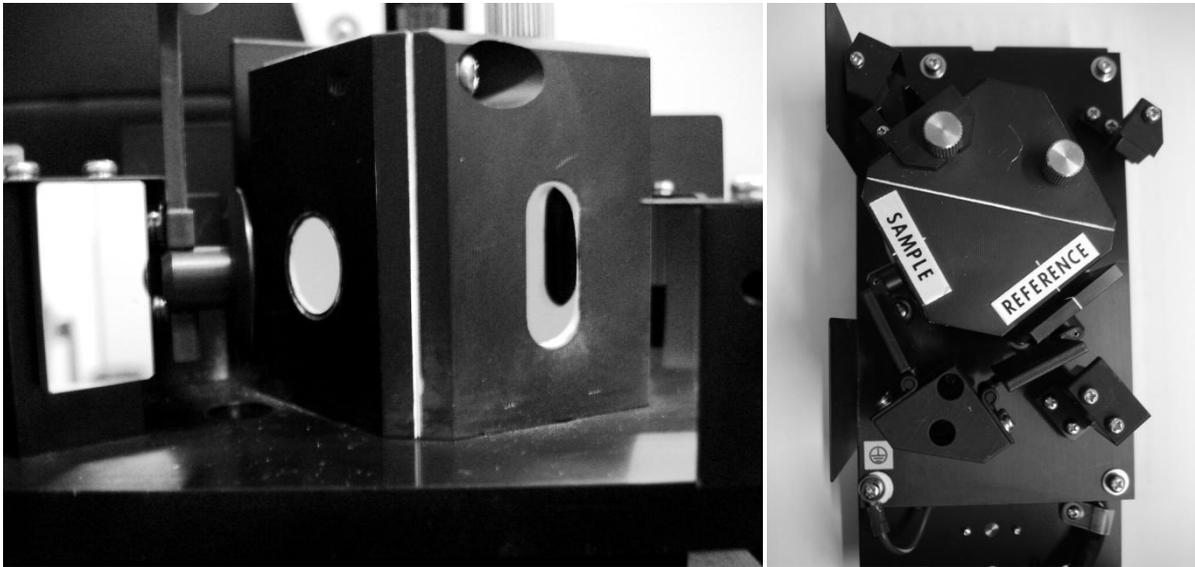


Figura 2.13: Vista lateral (esquerda) e de topo (direita) da esfera de integração necessária à medição da refletância difusa.

**Bibliografia**

- [1] LÓPEZ, T., PECCI, G., BOKHIMI, X., "Effect of pH on the incorporation of platinum in the lattice of sol-gel titania phases", *Material Letters* 40 (1999), p.59-65.
- [2] WANG, D., XIAO, L., LUO, Q., LI, X., AN, J., DUAN, Y., "Highly efficient visible light TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 °C", *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011), p.150-159.
- [3] VISHWAS, M., SHARMA, S.K., RAO, K.N., MOHAN, S., GOWDA, K.V.A, CHAKRADHAR, R.P.S., "Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol-gel derived nano-crystalline TiO<sub>2</sub> films", *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010), p.1073-1077.
- [4] DIEBOLD, U., "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports* 48 (2003), p.53-229.
- [5] HOUAS, A., LACHHEB, H., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J-M., "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *Applied Catalysis B: Environment* 31 (2001), p.145-157.
- [6] MARQUES, S.M., TAVARES, C.J., OLIVEIRA, L.F., OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F., "Photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19 with nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts thin films under UV/visible light", *Journal of Molecular Structure* 983 (2010), p.147-152.
- [7] ARBUJ, S.S., HAWALDAR, R.R., MULIK, U.P., WANI, B.N., AMALNERKAR, D.P., WAGHMODE, S.B., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation", *Materials Science and Engineering B* 168 (2010), p.90-94.
- [8] ABRAHART, E.N., "Dyes and their Intermediates", Edward Arnold (Publishers) Ltd. 2<sup>nd</sup> Ed. (1977), p.168-169.
- [9] PERKINS, W.S., "Textile Coloration and Finishing", Carolina Academic Press, E.U.A. (1996), p.113-115.
- [10] MARBÁN, G., VU, T.T., VALDÉS-SOLÍS, T., "A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artifact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments", *Applied Catalysis A* 402 (2011), p.218-223.
- [11] PATIL, K., PAWAR, R., TALAP, P., "Self-aggregation of Methylene Blue in aqueous medium and aqueous solutions of Bu<sub>4</sub>NBr and urea", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), p.4313-4317.
- [12] LEWIS, G.N., GOLDSCHMID, O., MAGEL, T.T., BIGELEISEN, J., "Dimeric and other forms of Methylene Blue: Absorption and Fluorescence of the pure monomer", *J. Am. Chem. Soc.* 65 (6, 1943), p.1150-1154.
- [13] Retirado de <http://www.optical-filters.com/ug1.html>, consultado em 29 de Outubro de 2011.

### 3. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados do estudo da morfologia e atividade fotocatalítica de dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel, uma técnica de adição livre, que permitiu a incorporação de  $\text{NEt}_3$ , composto nitrado, que, por sua vez, contribuiu para a dopagem do semicondutor, obtido na forma final de pó.

As amostras inicialmente processadas foram sujeitas a tratamento térmico sem que houvesse alteração detetável na sua cristalinidade, como aferido pelos padrões de difração de raios X. Só então se propôs um programa de tratamento a várias temperaturas, a partir de uma mesma amostra inicial, que permitiu avaliar o desenvolvimento dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , de acordo com a temperatura máxima de estágio. Confirmando-se a cristalinidade das amostras, após tratamento, selecionou-se um ciclo, entre os vários experimentados, e prolongou-se o estágio isotérmico, de modo a avaliar a relevância do tempo, na transformação das fases presentes.

Para este conjunto de amostras foram efetuados ensaios de foto-degradação, por sua adição a um simulador de PO (azul-de-metileno em solução aquosa), numa montagem que intenciona reproduzir o efeito da irradiação solar em condições ambiente. Pretende-se correlacionar as cinéticas de degradação, que a espectroscopia UV/Vis. permitiu averiguar, com a morfologia das partículas, os mecanismos de degradação explanados nos capítulos anteriores e ainda as limitações do aparato utilizado para o efeito.

Como complemento à caracterização da granulometria, por difração de raios X, foi também experimentada a dispersão de luz dinâmica, com diversos solventes, que possibilitou o estudo do tamanho e distribuição populacional das partículas.

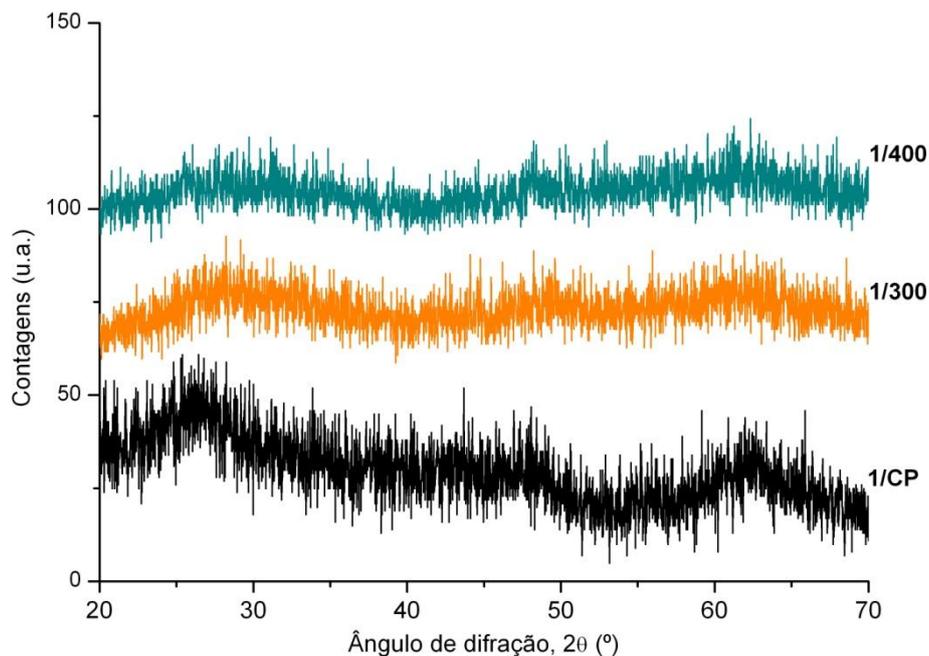
Adicionalmente, intentou-se o estudo da estrutura eletrónica através da espectroscopia foto-eletrónica de raios X (EFX), que permitiu também averiguar a eficiência da dopagem pretendida do semicondutor.

Numa nota final se refere que, em mais de uma etapa do presente estudo, se utilizou uma amostra comercial de  $\text{TiO}_2$  não dopado como padrão de referência (Degussa P25).

### 3.1 Difração de raios X

#### 3.1.1 Fases e planos cristalográficos

Para uma primeira série (S1) de amostras de  $N_xTiO_{2-x}$ , efetuaram-se tratamentos térmicos a 300 e 400 °C, tendo-se procedido à análise destes materiais, assim como da amostra não tratada (CP), por difração de raios X. Constatou-se que mesmo para a temperatura mais alta de estágio isotérmico, 400 °C, à qual a amostra permaneceu durante uma hora (conforme descrito em 2.1.1.), o padrão de difração permanece irresolúvel, sugerindo a presença de uma morfologia predominantemente amorfa (Figura 3.1).



**Figura 3. 1: Padrões de difração de raios X – Série 1. De baixo para cima: 1/CP, 1/300 e 1/400.**

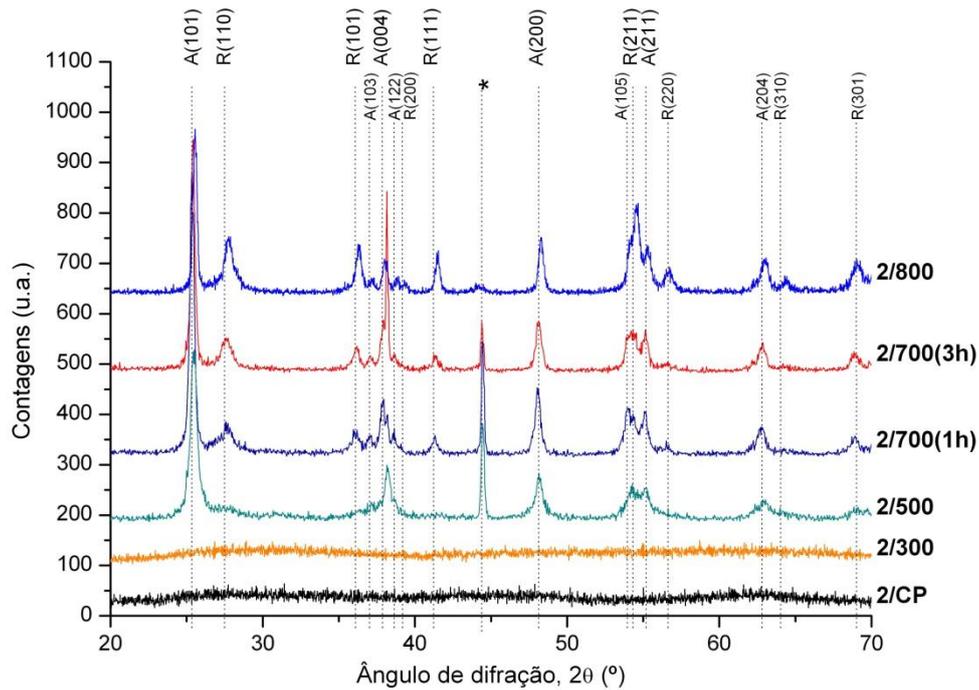
Partindo de uma segunda série de  $N_xTiO_{2-x}$  (S2) repetiu-se o ciclo térmico a 300 °C, assim como se experimentaram novas temperaturas de estágio isotérmico a 500, 700 e 800°C. Para verificar a relevância do tempo de tratamento, prolongou-se o mesmo até três horas, para uma das duas amostras sujeitas à temperatura máxima de 700 °C. Na figura 3.2 consta o aspecto de algumas das amostras desta série, antes (CP) e após tratamento térmico. Após a

síntese, todas as amostras de semicondutor estudadas apresentavam um aspeto branco e refinado, tornando-se gradualmente coloridas, até cinzentas e substancialmente mais grosseiras, com a elevação da temperatura de tratamento (Figura 3.2).



**Figura 3.2: Aspeto de algumas amostras da Série 2, antes e após T.T. Da esquerda para a direita: 2/CP, 2/300 e 2/700 (1h).**

O padrão de difração da amostra tratada à temperatura máxima de 500 °C contrasta com aqueles obtidos anteriormente pela pronúncia clara de diversas reflexões indexadas a planos cristalográficos da fase anatase, nomeadamente aqueles registadas para  $2\theta = 25,52^\circ$ ,  $38,16^\circ$  e  $48,16^\circ$  (Figura 3.3.). Estes valores são referentes às principais difrações do polimorfo, como constantes da referência utilizada (JCPDS 21-1272), aquelas dos planos A (101), A (004) e A (200), respetivamente. A esta temperatura permanece invisível qualquer evidência da formação da fase rutilo, embora a sua presença possa estar toldada pela sobreposição das difrações registadas para o intervalo ( $2\theta$ ) compreendido entre os  $53$  e  $56^\circ$ . Com efeito, neste pequeno domínio, os planos identificados, R (211) e A (211), adquirem maior relevância com a elevação da temperatura de tratamento, correspondendo os primeiros à difração mais intensa do rutilo, registada a 800 °C.



**Figura 3.3: Padrões de difração de raios X – Série 2. De baixo para cima: evolução das difrações de Bragg para os polimorfos de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> com o aumento do tempo (2/700 (3h)) e temperatura de estágio (restantes).**

Tendo sido despistada a improvável ocorrência do polimorfo brookite (JCPDS 29-1360), o desenvolvimento do rutilo a partir da anatase metaestável é patente nos padrões de difração obtidos para os tratamentos a 700 e 800 °C. Existem vários mecanismos através dos quais ocorre a transformação, porém, é difícil o seu acompanhamento considerando apenas a informação providenciada pelos padrões de DRX. Isto deve-se, em primeira instância, à reduzida correlação espacial entre os dois polimorfos, uma vez que não existem direções ou planos cristalográficos onde se verifique a retenção das posições atômicas, tanto da rede aniônica, formada pelo oxigênio/azoto, como dos cátions metálicos de titânio. Em segundo lugar, a difração de raios X é resultado da interação destes com os planos cristalográficos mais superficiais, não traduzindo para domínios cristalinos mais extensos, a evolução da estrutura atômica em profundidade. Porque nanométricos, os particulados estudados padecerão principalmente do primeiro ponto. Pode ser assumido, no entanto, que do ponto de vista termodinâmico, a nucleação e crescimento do rutilo na estrutura de partida atenda a que haja o menor distúrbio espacial dos átomos de oxigênio, e também, que ocorra a quebra de um número mínimo de ligações na coordenação do titânio [1].

Considerando estes pressupostos, *Shannon* e *Pask* descreveram a transição de fase como um movimento cooperativo entre a rede aniônica e os cátions metálicos, excluindo um

mecanismo estritamente difusional. Assumindo o favorecimento da energia mínima do sistema, o rearranjo da estrutura far-se-ia entre as duas famílias de planos de maior compacidade atômica na anatase e rutilo, A {112} e R {200}, respetivamente [1]. Tendo outros autores encontrado evidência do crescimento paralelo dos planos R (200), relativamente aos planos (112) da anatase, o mesmo não o sugere a análise dos perfis de difração das presentes amostras [2, 3]. O desenvolvimento dos planos A (112) é verificável nos tratamentos feitos a 700 °C, contudo, mesmo para um estágio isotérmico prolongado (2/700 (3h)), a intensidade relativa da difração correspondente ( $2\theta = 38,68^\circ$ ) é muito baixa. A 800 °C, já com a ténue pronúnciação do rutilo, R (200), ambas as difrações não se desenvolvem substancialmente, pelo que será outro mecanismo a operar a transformação.

Olhando as difrações mais intensas de ambos os polimorfos, o indício mais evidente da transição é o da diminuição gradual da principal difração da anatase, a dos planos A (101), em detrimento da correspondente aos planos R (110), como aliás acontece na generalidade dos estudos onde o rutilo não está presente na estrutura de partida. Esta transição é beneficiada pelo facto de algumas relações interatómicas nos planos A (101) e R (101) serem similares, facultando o aumento da temperatura, e eventualmente a ativação de defeitos cristalinos, o início da recristalização. Provida uma deslocação espontânea e conjunta dos átomos de Ti, a sua reconfiguração deforma a anatase (101) em rutilo (101), surgindo então os planos R (110) como aqueles de maior densidade atômica na estrutura final [4, 5].

A transição metamórfica para a forma mais estável do semicondutor, ocorre com a pronúnciação gradual das difrações principais R (110), R (101), R (111) e ainda R (211), como indicadas na referência JCPDS 21-1276. Para o ciclo térmico mais rigoroso experimentado, 800 °C, a difração mais intensa da fase rutilo não corresponde, porém, à dos planos (110). Apesar do surgimento da difração R (220) ( $2\theta = 56,72^\circ$ ) comprovar o desenvolvimento contínuo da família de planos R {110}, a difração mais intensa desta fase corresponde à dos planos R (211) ( $2\theta = 54,66^\circ$ ). Tal pode dever-se ao efeito de dopagem pretendido com a introdução de azoto durante a síntese por sol-gel. O desvio das difrações de Bragg para valores  $2\theta$ , ligeiramente superiores àqueles tomados como referência (ver 3.1.3), aponta também no sentido da distorção da estrutura provocada por defeitos cristalinos. Embora a difração de raios X não permita afirmar que tal se deva à existência de azoto na estrutura, é possível que, alternativamente, a tentativa da sua incorporação tenha contribuído para o aumento da densidade lacunar na estrutura aniônica.

Para o tratamento a 700 °C, o prolongamento do estágio isotérmico até 3 horas, resultou na intensificação daquilo que se pensou ser o sinal dos planos (004) da anatase ( $2\theta \approx 38^\circ$ ). Estes integram a família de planos A {001}, também uma de menor energia para o polimorfo (ver 1.2.2). Dado que a redução da energia superficial é a força motriz responsável pelo crescimento de um monocristal, seria espectável que o equilíbrio termodinâmico tendesse para a supressão da superfície mais energética (004), em benefício da extensão daquelas delimitadas pelos planos (101). Sendo claro para ambos os tempos de estágio, que a 700 °C está decorrente a transição de fase, a intensificação e estreitamento da difração A (004) poderia, ainda assim, resultar do crescimento e coalescência de domínios cristalinos na direção perpendicular a estes planos, como observado por *Penn e Banfield* [6]. A atipicidade desta medida poder-se-á relacionar, contudo, com o surgimento de uma difração anómala, bastante distinta, em  $2\theta = 44,40^\circ$ . De facto, embora não seja perceptível a 500 °C, a difração dos planos A (004) existe, para ambos os estágios a 700 °C, convoluta com a de uma terceira fase que não corresponde a qualquer polimorfo conhecido do  $\text{TiO}_2$ . A posição das difrações correspondentes aponta para uma deteção acidental do suporte onde se colocaram as amostras para caracterização. Este, constituído de alumínio, metálico e, portanto, com uma estrutura cristalina bem definida e extensa, seria responsável pelo surgimento de difrações para os ângulos ( $2\theta$ )  $38,46^\circ$  e  $44,79^\circ$  (JCPDS 87-2769). No entanto, ao reproduzir as condições de produção da amostra 2/700 (1h), e substituindo o suporte da DRX por um de silício, verificou-se, novamente, o surgimento da difração de Bragg para  $2\theta \approx 44,5^\circ$  (Figura 3.4). Resta assim a possibilidade da formação de um composto metálico: um nitreto ou óxido de titânio.

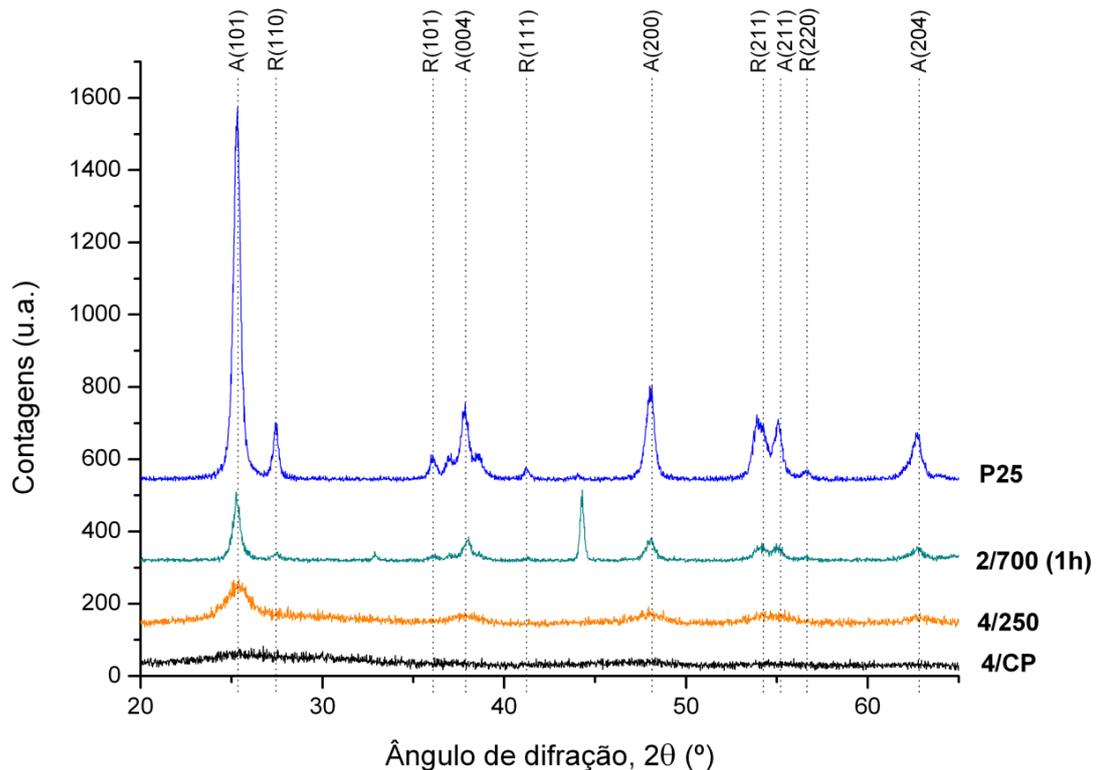


Figura 3.4: Padrões de difração de raios X das amostras 4/CP, 4/250, 2/700 (1h) e referência P25.

Porque não existem diferenças substanciais, anteriores ao tratamento térmico, na síntese das séries (S1 e S2) de amostras até agora contempladas, o início da cristalização compreende-se entre os 400 e 500 °C, para temperatura superiores às previstas em 1.2.1.1. Por seu turno, é verosímil o surgimento do rutilo a temperaturas próximas de 600 °C, como referido no mesmo ponto, embora a cinética de transição de fase se tenha revelado mais lenta do que inicialmente previsto, já que, com efeito, a extinção da anatase aos 800 °C não foi verificada (Tabela 3.1). Tal pode dever-se à adição de trietilamina como fonte de elemento dopante, que leva à formação de quelatos, agentes conhecidos por estabilizarem a anatase a altas temperaturas (> 800 °C) [7]. Por sua vez, o surgimento de uma terceira fase, com estequiometria declaradamente distinta da dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , é contemporâneo dos primeiros indícios da formação de anatase, o que sugere uma estrutura com elevada densidade de defeitos, provavelmente, procedente do desenvolvimento heterogêneo do gel precursor das amostras contempladas. Embora a comparação entre as cristalinidades das amostras 2/700 (1h) e 2/700 (3h) não permita estender considerações sobre o efeito do tempo de tratamento, a produção da amostra 4/250 é bastante esclarecedora no que concerne à atmosfera de tratamento térmico.

Da Figura 3.4 constam os padrões de difração das amostras da série 4, assim como aquele da referência tomada para o  $\text{TiO}_2$  não dopado: P25. Como verificável, o tratamento de 4/250 em estufa, a uma temperatura máxima de 250 °C durante 3 horas, foi suficiente para induzir o desenvolvimento da fase cristalina anatase. Torna-se assim evidente, por oposição a 2/300 e 2/700 (3h), que atmosferas fortemente redutoras, como aquelas praticadas no tratamento da série 2, inibem a cristalização de modo mais severo que a temperatura; um facto compreensível, considerando que numa atmosfera rarefeita de oxigénio, a capacidade de reorganização da estrutura estará mais dependente, tanto da ativação de lacunas das sub-redes iónicas, como de outros defeitos cristalinos.

**Tabela 3.1: Percentagem de rutilo conforme *Spurr e Myers* (Eq. 1.20) a partir das difrações A (101) e R (110) – Série 2.**

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de Bragg <math>\theta_A</math> (°)</b>	<b><math>I_A</math> (u.a.)</b>	<b>Ângulo de Bragg <math>\theta_R</math> (°)</b>	<b><math>I_R</math> (u.a.)</b>	<b>% Rutilo</b>
<b>2/500</b>	12,72	345	-	-	0
<b>2/700 (1h)</b>	12,68	567	13,8	71	13,6
<b>2/700 (3h)</b>	12,72	464	13,76	70	16
<b>2/800</b>	12,78	332	13,88	119	31,1
<b>P25</b>	12,67	1348	13,72	207	16,2

### 3.1.2 Dimensão cristalina

A determinação da dimensão do domínio cristalino pode ser feita, num primeiro momento, pela formulação de *Scherrer* (Eq. 1.18). Esta permite uma aproximação à extensão do cristal em direcções discretas, perpendiculares aos planos de difração tomados como referência. Da Tabela 3.2 consta a dimensão média dos cristais dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , conforme obtível pelos picos de difração mais relevantes e definidos, de cada uma das amostras reveladoras de cristalinidade da série 2 (S2).

Partindo do tratamento a 500 °C é perceptível que a extensão do domínio cristalino, para as principais direcções do polimorfo anatase, é similar. Considerando o desenvolvimento dos planos principais, A (101), a dimensão dos cristais aumenta proporcionalmente à temperatura máxima de estágio, embora tal não se verifique, naturalmente, para os restantes planos cristalográficos considerados. Isto deve-se, em parte, ao desenvolvimento do rutilo que, também podendo gerar-se em domínios previamente amorfos, se torna a solução termodinâmica mais favorável à evolução do sistema. Assim, a dispersão de tamanhos encontrados entre os 500 °C e

800 °C varia, aproximadamente, entre os 30 e os 50 nm para a anatase. Nos tratamentos a 700 °C, acentua-se a dispersão destas dimensões, resultado do desenvolvimento preferencial ao longo de A {101} e A {001} anterior à transição de fase e também, possivelmente, por efeito de aglomeração e coalescência de domínios cristalinos adjacentes. Prevendo-se que o desenvolvimento atípico em certas direções influa na morfologia das partículas, é impossível certificá-lo através de DRX. Entre os tratamentos a 700 e 800 °C verifica-se, equivalentemente, o aumento da dimensão média dos cristais de rutilo, embora a sua evolução, e o próprio crescimento da anatase, possam ter experimentado inibição pela presença de uma terceira fase de elevada deficiência estequiométrica, como previamente referida. Conforme Scherrer, a dimensão do domínio cristalino do rutilo, obtida a partir do pico de difração dos planos (110), varia entre 18 e 30 nm.

Empregando os mesmos métodos de cálculo, a granulometria da amostra de referência, P25, verifica-se em concordância com aquela reportada na literatura [8, 9].

**Tabela 3.2: Dimensão dos domínios cristalinos, obtida a partir das principais difrações dos polimorfos de  $TiO_{2-x}N_x$ , conforme Scherrer (Eq. 1.18).**

Amostra	Planos (hkl)	Posição $2\theta$ (°)	FWHM, $\beta$ (rad)	Dimensão do D.C., L (nm)	Dim. média do D.C. (nm)	
					Anatase	Rutilo
<b>2/500</b>	A (101)	25,52	$4,47 \times 10^{-3}$	30,9	30±1	-
	A (200)	48,16	$4,83 \times 10^{-3}$	29		
<b>2/700 (1h)</b>	A (101)	25,36	$3,02 \times 10^{-3}$	45,7	44±2	28
	R (110)	27,6	$5,98 \times 10^{-3}$	23,1		
	A (200)	48,04	$3,32 \times 10^{-3}$	42,2		
<b>2/700 (3h)</b>	A (101)	25,44	$2,78 \times 10^{-3}$	49,6	43±7	18
	R (110)	27,52	$7,84 \times 10^{-3}$	17,6		
	A (200)	48,12	$3,95 \times 10^{-3}$	35,5		
<b>2/800</b>	A (101)	25,56	$2,86 \times 10^{-3}$	48,2	41±8	23
	R (110)	27,76	$5,92 \times 10^{-3}$	23,4		
	A (004)	38	$3,70 \times 10^{-3}$	37,4		
	A (200)	48,28	$3,88 \times 10^{-3}$	36,1		
<b>P25</b>	A (101)	25,34	$4,15 \times 10^{-3}$	38,1	31±7	37
	R (110)	27,44	$3,69 \times 10^{-3}$	37,4		
	A (004)	37,8	$5,22 \times 10^{-3}$	26,6		
	A (200)	48,1	$4,84 \times 10^{-3}$	29		

A terceira fase encontrada, tem como difração mais distinta aquela correspondente aos planos  $2\theta \approx 44,4^\circ$ . Para além destes, e como já referido, a difração de um outro conjunto de planos encontra-se convoluta com o sinal da anatase (004) ( $2\theta \approx 38^\circ$ ). Estes tornam-se mais proeminentes com o prolongamento do tempo de tratamento, como observado para a amostra 2/700 (3h). A sua pronúncia estará associada a uma transformação estrutural, que antecede a extinção desta fase, como se intui posteriormente com o tratamento a  $800^\circ\text{C}$ . Tabela-se abaixo, a extensão dos domínios cristalinos obtidos, de acordo com a equação 1.18.

**Tabela 3.3: Dimensão do domínio cristalino, obtida a partir das difrações atribuíveis à fase  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , conforme Scherrer (Eq. 1.18).**

Amostra	Planos (hkl)	Posição $2\theta$ ( $^\circ$ )	FWHM, $\beta$ (rad)	Dimensão do D.C., L (nm)	Dimensão média do D.C. (nm)
<b>2/500</b>	*	44,44	$2,15 \times 10^{-3}$	69	69
<b>2/700 (1h)</b>	*	38,20	$1,53 \times 10^{-3}$	97	97
	*	44,44	-	-	
<b>2/700 (3h)</b>	*	38,16	$1,12 \times 10^{-3}$	124,5	101±24
	*	44,4	$1,93 \times 10^{-3}$	76,5	
<b>2/800</b>	*	44 – 44,22	-	-	-

Tal como verificado para os polimorfos anatase e rutilo, ao aumento da temperatura máxima de estágio está associado um aumento da extensão do domínio cristalino. Os tamanhos obtidos sugerem que, sob as mesmas condições, esta fase seja maior que as restantes. As acentuadas variações de tamanho denunciam a elevada reatividade, espectável para um óxido metálico de transição que é, ultimamente, assimilado pelos polimorfos de  $\text{TiO}_2$  aos  $800^\circ\text{C}$ .

A exatidão da determinação da dimensão do domínio cristalino, pela formulação de Scherrer (Eq. 1.18), é comprometida pela desconsideração de todas as orientações cristalográficas não contempladas nas tabelas anteriores, que não obstante, surgem identificadas nos padrões de difração obtidos (Figura 3.3). A imprecisão acarretada pela irregularidade, alargamento a ainda a convolução de alguns picos de difração, principalmente notórios para a fase rutilo, pode ser minimizada por aplicação do método dos mínimos quadrados, implícito na abordagem de *Rietveld* (RQPA). Esta é possível através do *software* de análise cristalográfica, *Topas 3.0*, empregue na determinação supracitada e também na quantificação das fases presentes em cada amostra. Assim, na Tabela 3.4 comparam-se as

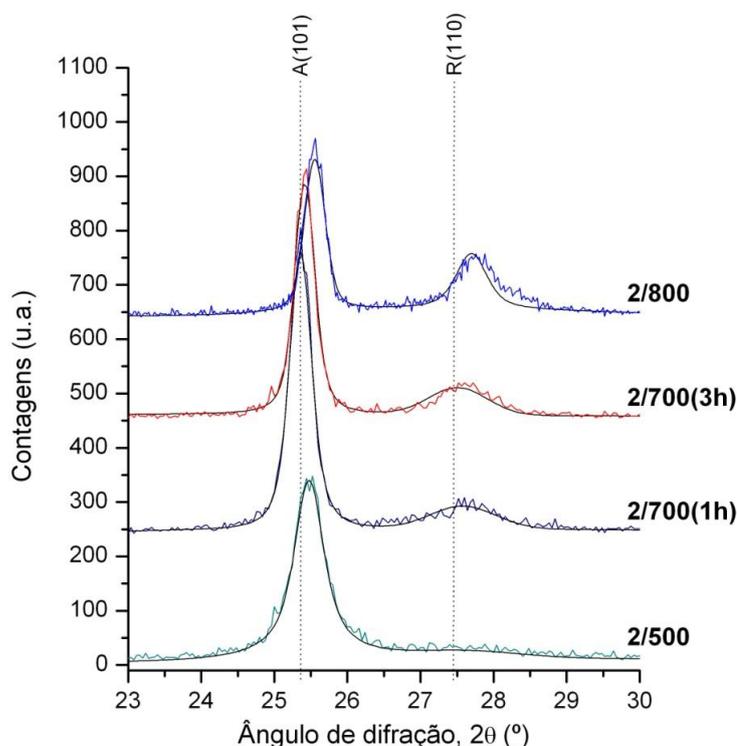
dimensões do domínio cristalino, obtidas por modelação do polinómio teórico ao padrão de difração de cada amostra, com aquelas determinadas de acordo com *Scherrer*.

**Tabela 3.4: Comparação da dimensão dos domínios cristalinos, como obtida a partir de Scherrer (Eq. 1.18) e Rietveld (método dos mínimos quadrados).**

Amostra	Dimensão do D.C, L <sub>Scherrer</sub> (nm)		VS.	Dimensão do D.C, L <sub>Rietveld</sub> (nm)	
	Anatase	Rutilo		Anatase	Rutilo
<b>2/500</b>	30±1	-		40	5
<b>2/700 (1h)</b>	44±2	28		49	8
<b>2/700 (3h)</b>	43±7	18		42	10
<b>2/800</b>	41±8	23		51	36
<b>P25</b>	31±7	37		31	43

O tratamento do padrão da amostra 2/500 permite, desde logo, perceber a inadequação do método de *Scherrer* à medição de domínios muito pouco extensos de rutilo, cujos picos de difração são muito largos e, por isso, pouco definidos. Adicionalmente, quando há oscilação do sinal na proximidade das difrações máximas dos ângulos de Bragg, a abordagem não permite, ou implica, desvios consideráveis na correta determinação de  $\beta$ . Esse efeito é especialmente notório para o conjunto de difrações principais do rutilo, como acusa a discrepância entre os valores apresentados, para a extensão desta fase, por ambos os métodos. Embora seja comum que o sinal dos planos (110) se apresente como a principal difração deste polimorfo, o mesmo não se verifica para as amostras sujeitas a T.T. mais rigoroso (2/700 (3h) e 2/800), onde os planos (211) se afirmam como tal. A aplicação direta do formalismo de *Scherrer* na determinação de  $L$  para esta orientação cristalográfica revela-se impossível, contudo, dada a convolução do seu sinal com aqueles dos planos (105) e (211) da anatase (Figura 3.3). Existe, ainda assim, um aspeto conciliatório entre as diferentes medidas, uma vez que se verifica a subestimação da dimensão cristalina pelo método de *Rietveld*. Esta deve-se à incapacidade de simular a intensidade máxima dos sinais no tratamento dos espetros, o que por seu turno, deriva do deslocamento das difrações de Bragg para ângulos superiores àqueles tomados como referência (Figura 3.5). Essa diferença resulta não só da presença de defeitos cristalinos (elemento dopante e/ou lacunas e/ou deslocamentos) mas também da natureza transiente do sistema. As difrações da anatase apresentam maiores desvios para as amostras 2/500 e 2/800, cujas temperaturas máximas de T.T. correspondem, respetivamente, ao início da

cristalização em anatase e posterior transformação, avançada, para rutilo. Analogamente, ambos os T.T. a 700 °C correspondem, por comparação com 2/800, aos menores desvios dos picos da fase rutilo, dado que a estas temperaturas, a fase mais reativa será a anatase, de instabilidade crescente.



**Figura 3.5:** Pormenor dos padrões de difração de raios X e respetivas simulações, com destaque para duas das principais difrações dos polimorfos anatase (A) e rutilo (R) de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ .

A aplicação do método de *Rietveld* possibilita também a quantificação das proporções dos polimorfos de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ . Para efeito de comparação, aquelas apresentadas na Tabela 3.1, foram revistas considerando as difrações dos planos R (211) como as principais da fase rutilo.

**Tabela 3 5: Percentagem de rutilo conforme Spurr e Myers (Eq. 1.20) (revista para A (101) e R (211)) e Rietveld.**

Amostra	% Rutilo	
	Spurr & Myers (Eq. 1.20)	Rietveld
<b>2/500</b>	-	5,2
<b>2/700 (1h)</b>	16,2	16,8
<b>2/700 (3h)</b>	19,1	38,2
<b>2/800</b>	41,2	45,3
<b>P25</b>	16,2	19,7

Os valores revistos revelam-se em maior concordância com aqueles obtidos pelo método de *Rietveld*. Ressalva-se, uma vez mais, que para amostra 2/500 é impossível retirar uma

intensidade máxima das difrações pouco definidas do rutilo. O método de *Rietveld* é especialmente útil por permitir a correta quantificação de fases quando surgem picos de difração convolutos. No entanto, porque não foi possível atribuir uma estrutura cristalina de referência à fase  $TiO_xN_y$ , o intervalo de ângulos compreendido entre  $37,5$  e  $38,5^\circ$  ( $2\theta$ ) excluiu-se do tratamento do padrão de difração da amostra 2/700 (3h), com sacrifício da difração dos planos A (004), que integra o conjunto das três principais da fase anatase. Fica assim explicada a diferença acentuada da proporção A/R, como obtida para essa amostra por ambos os métodos. Os valores encontrados para as restantes amostras são congruentes, uma vez que a diferença de rutilo percentual é, no máximo, semelhante, tanto à não quantificação inicial para 2/500, como àquela da referência P25, por sinal, mais próxima dos 20% de rutilo que lhe são característicos [9]. A aplicação da formulação avançada por *Spurr* e *Myers* constata-se, assim, útil numa rápida aproximação da proporção de fases alotrópicas, embora quando corretamente desenvolvido, o ajuste dos espectros pelo método dos mínimos quadrados aparente ser mais preciso.

### 3.1.3 Parâmetros de rede

Nos pontos anteriores, verificou-se que a intensidade relativa das difrações dos polimorfos de  $TiO_{2-x}N_x$  correspondia, na generalidade, àquelas indicadas nas referências JCPDS e ICSD utilizadas. Como já referido, o mesmo não acontece com o posicionamento da difrações de Bragg, que se deslocam, mais ou menos pronunciadamente, para valores superiores, em algumas décimas de grau ( $^\circ$ ). Recorrendo à lei homónima (Eq. 1.16), abaixo transcrita, é possível correlacionar os ângulos de Bragg, com os parâmetros de rede que definem a estrutura cristalina ( $a$ ,  $c$ ), através da distância entre planos cristalográficos de índices hkl:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{hkl}} \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Para estruturas cristalinas tetragonais, a distância interplanar e os parâmetros de rede relacionam-se de acordo com a equação 3.1:

$$d_{hkl}^{-1} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Reescrevendo-se:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2c}\right)^2 l^2 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Fazendo uso da equação 3.3 e das principais difrações da fase anatase de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ , calcularam-se os parâmetros de rede para as várias amostras da série 2, assim como para a referência P25. Uma vez que a estrutura cristalina do polimorfo se define através dos parâmetros  $a$  ( $= b$ ), e  $c$ , foi necessário considerar duas reflexões independentes, tomando como principal aquela dos planos (101), e complementares as dos planos (004), (200) e (211). Da Tabela 3.6 constam os valores encontrados para  $a$  e  $c$ , assim como as diferenças percentuais (e sua média  $(\overline{\Delta a}, \overline{\Delta c})$ ), relativamente àqueles da referência JCPDS usada para a anatase do  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 3.6: Parâmetros de rede ( $a$ ,  $c$ ) do polimorfo anatase de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  e sua variação comparativamente àqueles da referência para  $\text{TiO}_2$ .**

Amostra		A (101) A (004)	$\Delta a^*$ , $\Delta c^*$	A (101) A (200)	$\Delta a^*$ , $\Delta c^*$	A (101) A (211)	$\Delta a^*$ , $\Delta c^*$	$\overline{\Delta a}$ , $\overline{\Delta c}$
<b>2/500</b>	a (Å)	3,754	-0,61%	3,776	-0,03%	3,783	+0,16%	-0,16%
	c (Å)	9,426	-0,82%	9,298	-2,14%	9,005	-5,22%	-2,73%
<b>2/700 (1h)</b>	a (Å)	3,778	+0,03%	3,785	+0,21%	3,779	+0,05%	+0,1%
	c (Å)	9,474	-0,28%	9,369	-1,4%	9,454	-0,5%	-0,73%
<b>2/700 (3h)</b>	a (Å)	3,751	-0,7%	3,779	+0,05%	3,783	+0,16%	-0,16%
	c (Å)	9,426	-0,8%	9,254	-2,6%	9,198	-3,19%	-2,2%
<b>2/800</b>	a (Å)	3,745	-0,39%	3,767	-0,26%	3,778	+0,03%	-0,21%
	c (Å)	9,464	-0,85%	9,129	-3,92%	8,978	-5,5%	-3,42%
<b>P25</b>	a (Å)	3,779	+0,05%	3,780	+0,08%	3,782	+0,13%	+0,09%
	c (Å)	9,512	+0,12%	9,491	-0,11%	9,469	-0,34%	-0,11%

\* $\Delta a$  e  $\Delta c$  em função de  $a = 3,777 \text{ \AA}$  e  $c = 9,501 \text{ \AA}$  (JCPDS 21-1272).

Valores de  $a$  e  $c$  arredondados à milésima de Å.

É possível constatar que, apenas para as amostras 2/700 (1h) e P25, o parâmetro de rede  $a$  é, em média ( $\overline{\Delta a}$ ), cerca de 0,1% superior ao seu valor de referência. Embora a variabilidade do erro associado à extrapolação pretendida possa justificar, tanto a subestimação como a sobrestimação do valor em causa, e atendendo que  $\overline{\Delta a}$  e  $\overline{\Delta c}$  para P25 tomam, praticamente, a mesma amplitude, é seguro assumir que os valores de  $\Delta c$  encontrados para todas as amostras constituam uma evidência mais explícita da distorção da estrutura cristalina da fase anatase. Daqui se conclui, que a adição de NEt<sub>3</sub>, aquando do processo de síntese, resultou na dopagem do dióxido de titânio, sendo o azoto, direta ou indiretamente, responsável pela contração dos parâmetros de rede. Servindo presentemente a amostra P25, como referência para o TiO<sub>2</sub> puro, seria relevante em trabalhos futuros, a síntese de uma amostra deste semiconductor nas mesmas condições, sujeita aos mesmos tratamentos térmicos, mas sem adição do precursor contendo o elemento dopante.

Para emprego da mesma metodologia de cálculo às duas difrações da fase não estequiométrica, revelada pela DRX a par dos polimorfos de TiO<sub>2</sub>, seria necessário uma referência de estrutura cristalina. Não obstante, depois de cruzados os padrões de difração com os de vários nitretos, óxidos e mesmo, considerando a possibilidade do surgimento de domínios de titânio metálico, esta estrutura permanece desconhecida. Postulando que assuma, à semelhança de TiN e TiO, uma estrutura cúbica de faces centradas, o seu parâmetro de rede ( $a$ ) variaria entre 4,074 e 4,077 Å, conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico, e assumindo, naturalmente, as difrações identificadas (\*) como pertencentes aos planos (200) e (111) (Tabela 3.7).

**Tabela 3.7: Parâmetro de rede ( $a$ ) assumindo a fase não identificada como uma cúbica de faces centradas.**

<b>Amostra</b>	<b>Planos (hkl)</b>	<b>Parâmetro de rede, <math>a</math> (Å)</b>
<b>2/500</b>	(200)	4,074
<b>2/700 (1h)</b>	(111)	4,077
	(200)	4,074
<b>2/700 (3h)</b>	(111)	4,082
	(200)	4,077
<b>2/800</b>	(200)	4,113 – 4,093

Este parâmetro de rede encontra-se, ainda assim, bastante distante daqueles constantes das bases de dados JCPDS e ICSD. Na sua multiplicidade, tanto os padrões de difração típicos do óxido ou nitreto de titânio registam difrações de Bragg semelhantes às experimentais, embora deslocadas para ângulos apreciavelmente inferiores (Figura 3.6). O óxido de titânio é a referência

cujo parâmetro de rede mais se aproxima do calculado, o que considerando a afinidade entre estruturas, seria de esperar, já que o azoto foi introduzido como elemento dopante e por isso, minoritário. A consulta de um vasto conjunto de referências da base de dados ICDS (Tabela 3.6) exclui qualquer tentativa de correlação entre estes parâmetros de rede, pelo que foi impossível chegar a uma conclusão minimamente objetiva sobre a composição desta fase.

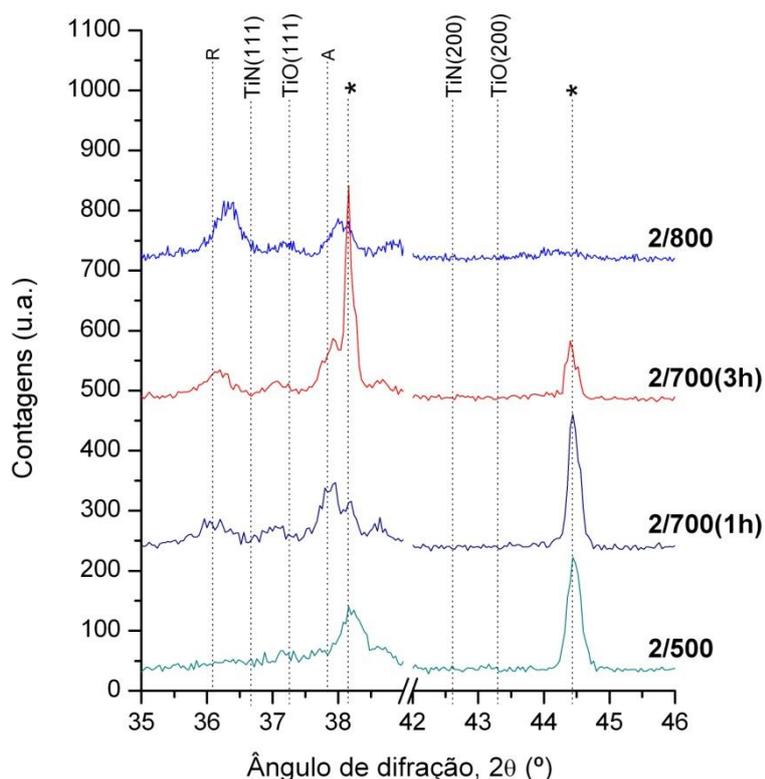


Figura 3.6: Pormenor dos padrões de DRX das amostras cristalinas da Série 2, com destaque para as principais difrações da fase não identificada(\*). Referências de TiN e TiO a partir de JCPDS 38-1420 e 71-5574, respetivamente.

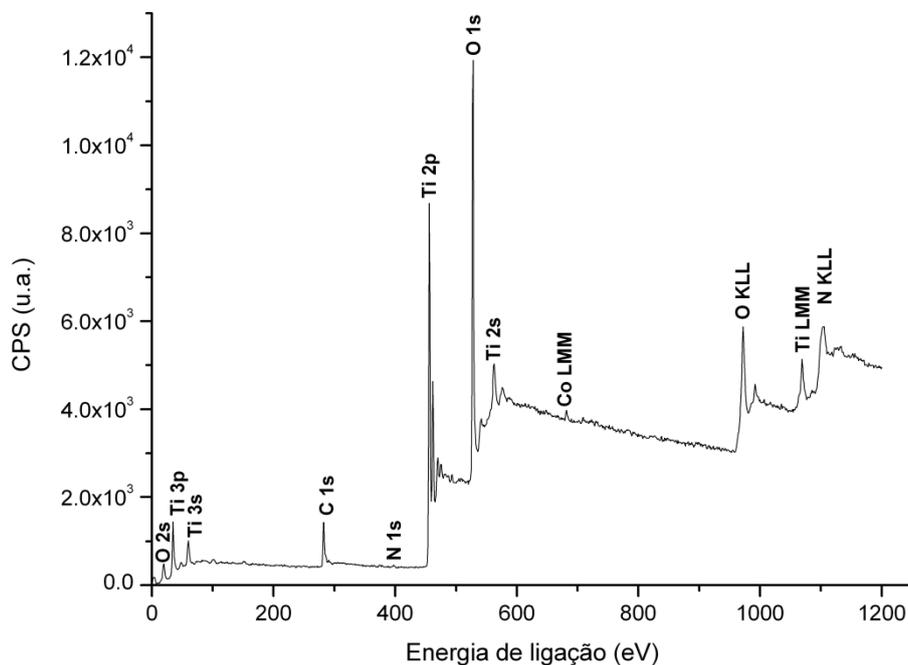
Tabela 3.8: Referências ICSD para o parâmetro de rede da célula unitária de  $(\text{TiO}_x)_y$ .

Referência ICSD	Parâmetro de rede, $a$ (Å)	Referência ICSD	Parâmetro de rede, $a$ (Å)
#43737	4,166	#57152*	4,177
#28959	4,169	#28957	4,178
#647555	4,171	#105551	4,184
#647557	4,171	#60483	4,185
#76266	4,172	#28956	4,185
#64762	4,172	#61628	4,19
#28958	4,173	#64761	4,193
#44324	4,174	#61629	4,28
#28955	4,177	#40125	4,293

\*ICSD #57152 = JCPDS 71-5574

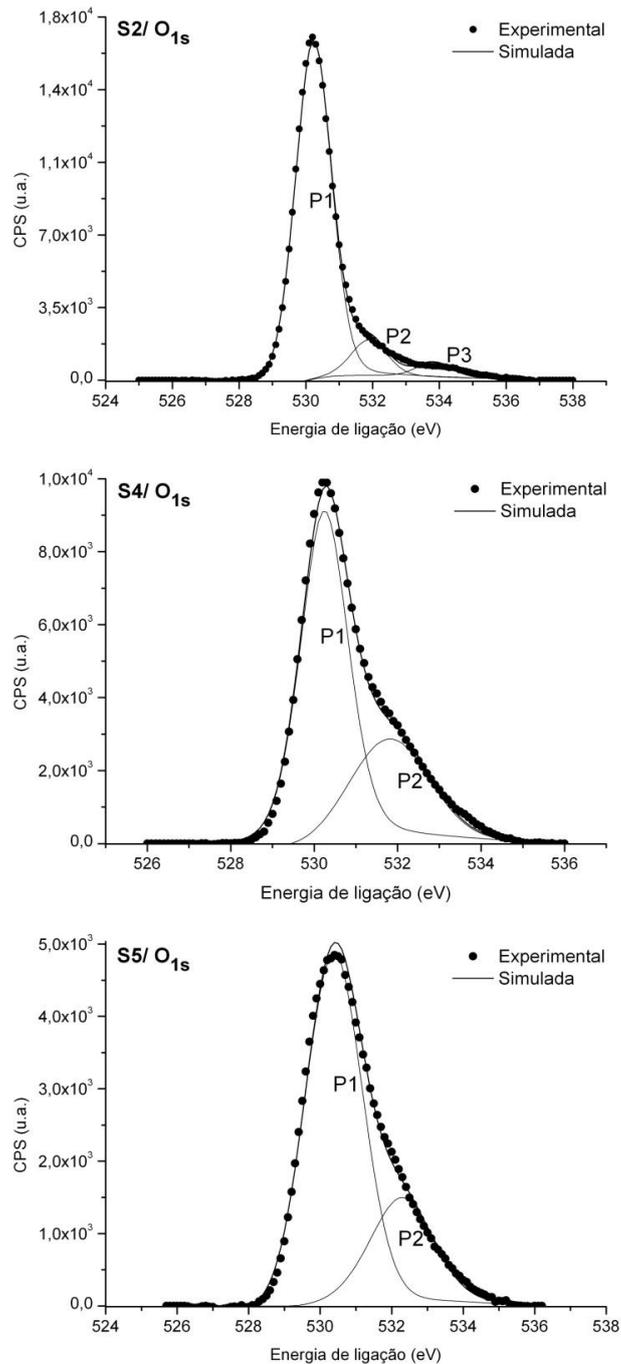
### 3.2 Espectroscopia foto-eletrônica de raios X (EFX)

Para caracterização dos materiais processados, através da espectroscopia foto-eletrônica de raios X (EFX), foi necessário proceder ao acondicionamento das amostras em pó, na forma de pastilhas prensadas a frio. Para caracterização das amostras cristalinas, derivadas da série 2, foi imperativo misturar o reduzido volume das amostras 2/500, 2/700 (1h), 2/700 (3) e 2/800. A junção destas quatro amostras, doravante referenciadas pelo nome da série percussora, S2, foi analisada por EFX, assim como 4/CP (S4) e 5/CP (S5) (ver Tabelas 2.2 e 2.3 no cap. anterior).



**Figura 3.7: Espectro EFX cobrindo todas as energias de ligação da amostra S2.**

À Figura 3.7 corresponde o espectro de EFX da amostra S2, e nesta podem ser identificadas as contribuições eletrônicas, tanto dos níveis quânticos mais profundos (K, L e M), como daqueles que existem numa maior proximidade com a valência eletrônica do titânio e oxigênio (Ti 3p e O 2s, respetivamente). Recorrendo a análises elementares mais detalhadas, das regiões onde surgem sinais de interesse, como outros dos elementos já mencionados, é possível aferir com maior precisão a energia que caracteriza as ligações em que estes participam.

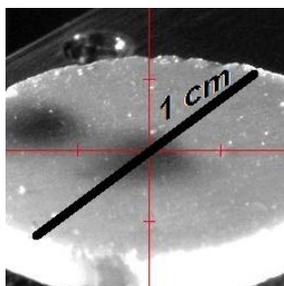


**Figura 3.8: Espectro EFX de O<sub>1s</sub> para as séries S2, S4 e S5.**

Considerando os espectros do sinal O<sub>1s</sub> (Figura 3.8), é clara a existência de duas energias bem definidas para as ligações estabelecidas pelo oxigênio. Estas encontram-se separadas por 2 eV (aprox.) e correspondem às ligações Q-Ti ( $\approx$  530 eV) (P1) e Q-H ( $\approx$  532 eV) (P2). A primeira é característica da ligação do semiconductor estudado, TiO<sub>2</sub>, a segunda, por sua vez deriva da presença de grupos hidroxilos ou água adsorvida [10]. A intensidade relativa entre P2 e P1 é notavelmente inferior para S2, o que pode ser interpretado como resultado direto do

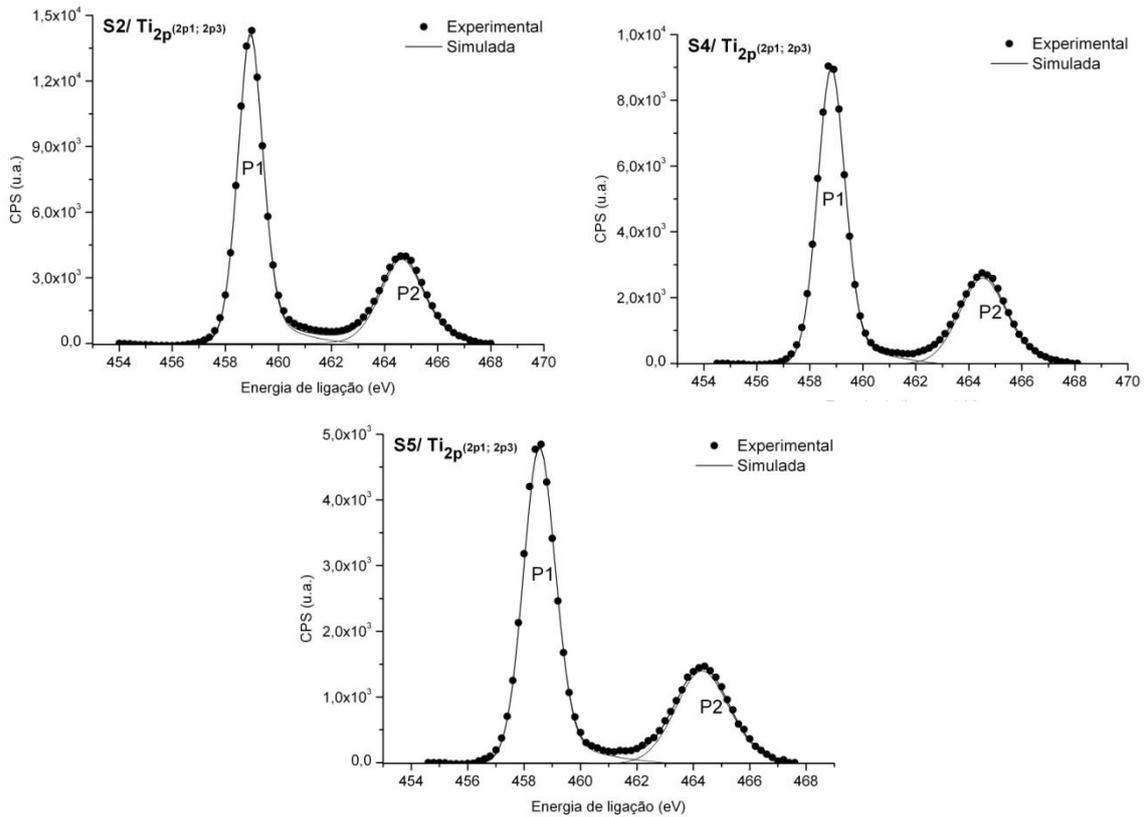
tratamento térmico a altas temperaturas. Se por um lado este pode contribuir para a recristalização e densificação dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , com redução crescente do número de defeitos lacunares, e assim da porosidade da amostra, por outro, resulta também na destruição dos grupos hidroxilos que se sabem resultar da síntese por sol-gel em meios ácidos. Para S2, define-se ainda uma terceira energia, P3, com c. 534 eV. A atribuição de uma ligação a este sinal não é consensual na literatura, havendo autores que a associam à presença de nitratos, oxigénio adsorvido, ou mesmo à ligação  $\text{SiO}_2$  [10 – 12]; este último, material que serviu de suporte à fixação da série 2 na forma de pastilha, e cuja existência não pode ser completamente desprezada, já que todas as amostras acusaram contaminações por silício e apenas para S2 esta função se releva.

A intensidade relativa das funções P2 e P1 do oxigénio estão diretamente relacionadas com o grau de porosidade da amostra, i.e., quanto mais intensa a deteção do sinal das ligações  $\text{O-H}$ , comparativamente a  $\text{O-Ti}$ , maior o grau de porosidade [10]. Intuitivamente, a quantidade de água adsorvida pelas amostras S4 e S5 será superior àquela comportada por S2, e a sua presença pôde ser confirmada visualmente, dado que se verificou o escurecimento das áreas superficiais irradiadas pelo espectrofotómetro devido à desidratação (Figura 3.9).



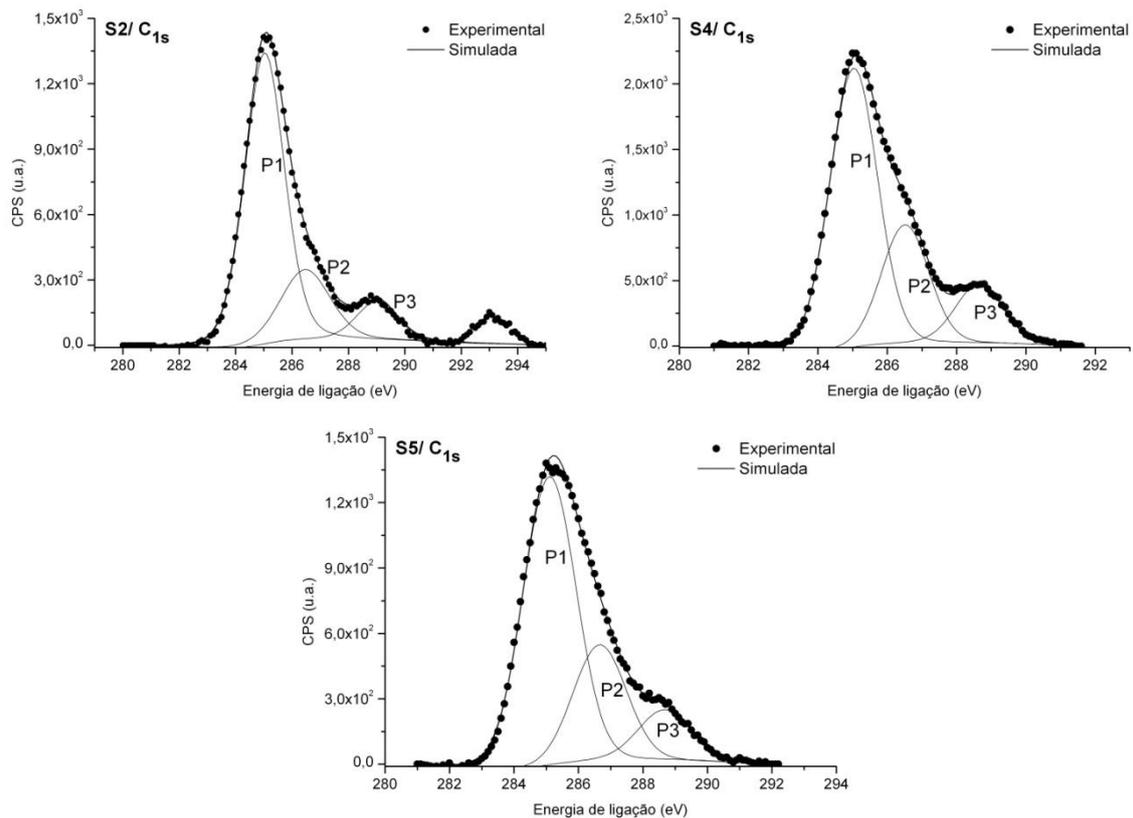
**Figura 3.9: Pormenor da amostra S4 na câmara de ultra alto vácuo do espectrofotómetro. É possível distinguir as zonas irradiadas pelo feixe de raio X através do escurecimento da superfície.**

À Figura 3.10 correspondem os espetros da energia de ligação do titânio. A energia de ligação de c. 458 eV (P1) corresponde à ligação  $\text{Ti(IV)-O}$ , também ela espectável para o  $\text{TiO}_2$  ( $2p_{1/2}$ ). Uma vez que as orbitais do tipo p acomodam duas funções quânticas distintas, surge para os 464,5 eV (P2) o sinal dos eletrões da ligação com spin complementar ( $2p_{3/2}$ ) [11 - 12].



**Figura 3.10: Espectro EFX de Ti<sub>2p</sub> para as séries S2, S4 e S5.**

Considerando que EFX é, pelos motivos explicitados em 1.3.4., uma técnica muito sensível a contaminações superficiais, é praticamente inevitável a detecção de carbono. Quando adsorvido à superfície, este origina um sinal com energia típica de 285 eV (P1), conforme se afere pelos espectros da Figura 3.11. Os sinais P2 e P3, com c. 286,5 e 288,7 eV, são atribuíveis à presença de grupos carboxilos ou fluoretos (CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub>), respetivamente [11]. Embora de proveniência desconhecida, o flúor surge como contaminante de todas as superfícies e sabe-se altamente propenso a ligar-se com o carbono. De futuro, para despiste da sua contribuição poder-se-á tentar desbastar a superfície através de um feixe de bombardeamento iónico.



**Figura 3.11: Espectro EFX de  $C_{1s}$  para as séries S2, S4 e S5.**

Finalmente, o último elemento a considerar é aquele que se pretende dopante do semiconductor sintetizado. O azoto molecular é, à semelhança do carbono, um gás que facilmente se adsorve nas superfícies analisadas por EFX, e cujas energias de ligação são, ainda, objeto de intenso debate entre investigadores. Assim, apesar da energia de ligação com c. 400 eV (P1) ser consensualmente atribuível a  $N_2$  adsorvido, o mesmo não sucede com outras energias identificáveis [12 – 15]. Na Figura 3.12 é observável um alargamento do pico principal para energias de ligação superiores, definindo-se uma segunda função, P2, com uma intensidade máxima para c. 401,5 eV. No entanto, a dopagem com azoto, quando é substitucional, caracteriza-se pelo surgimento de um sinal para energias compreendidas entre 396 e 397 eV (aprox.), o que claramente, não sucede nem para a única amostra dopada, S2 [13, 15]. De facto, para esta série, tratada termicamente, a intensidade do único sinal identificável (P1) é inferior em uma ordem de grandeza comparativamente aos de S4 e S5, distinguindo-se pouco acima do ruído da leitura. Considerando que S2 e S5 derivam de sínteses semelhantes, onde a única diferença, para além de uma ténue desregulação do pH, foi a adição de NEt3 para dopagem da primeira, duas ilações se retiram dos espectros. Primeiramente, que a proporção de azoto adsorvido em S2 é relativamente inferior, já que à semelhança da água, este

gás tem dificuldade em adsorver no semiconductor quanto mais este se densificar com o tratamento térmico. A associação de P2 com azoto intersticial na rede de  $\text{TiO}_2$ , também poderá ser prova de que o tratamento térmico resulta, pelo menos, no aparente empobrecimento da superfície [12, 13, 15]. No entanto, porque esta é uma técnica muito sensível a contaminações superficiais, outras, como p. ex., a análise de iões de recuo elástico (no Ing, *Elastic Recoil Detection Analysis*) poderão ser úteis no detalhamento do perfil da composição química em profundidade.

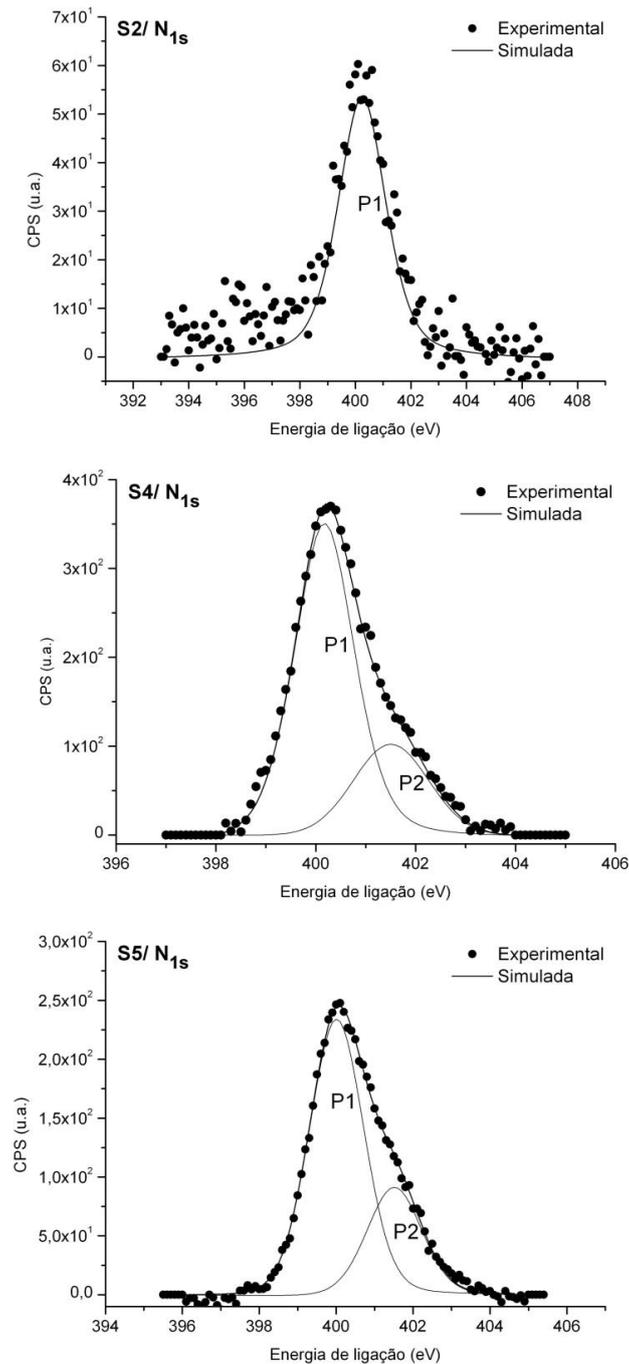


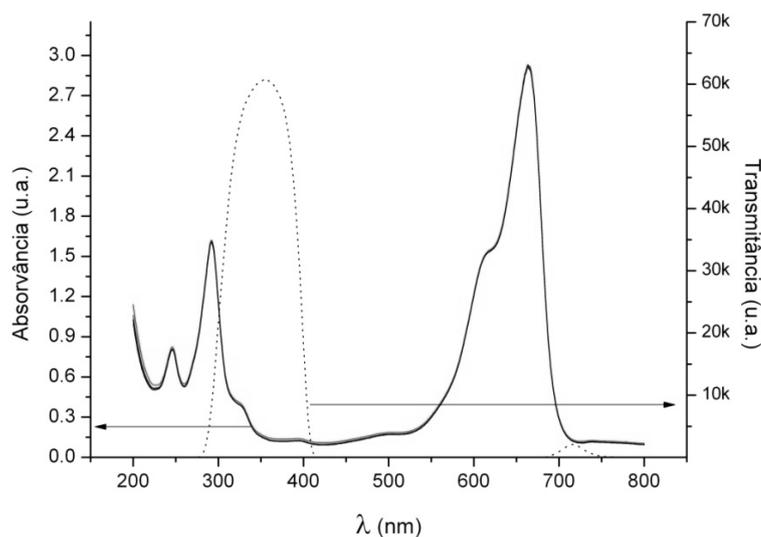
Figura 3.12: Espectro EFX de  $\text{N}_{1s}$  para as séries S2, S4 e S5.

### 3.3 Espectroscopia UV/Visível

A partir da espectroscopia UV/Visível foi possível caracterizar e acompanhar a variação da absorvância da solução de controlo, usada para averiguação do potencial fotocatalisador dos materiais processados. A correlação entre a absorvância, concentração de corante e cinética de degradação é feita de acordo com o formalismo apresentado em 1.3.1.1. O método espectroscópico também permitiu, posteriormente, a determinação do hiato energético ótico para uma das amostras como processada (3/CP), através da medição da refletância difusa da mesma.

#### 3.3.1 Absorvância

Para monitorização do decaimento da concentração do corante, utilizado na avaliação da capacidade fotocatalítica dos materiais processados, garantiu-se, previamente, que por si só, a irradiação da amostra pela fonte utilizada, não produzia alteração no meio ótico de referência (Azul-de-metileno em água desionizada,  $c=10^{-5}$  M). Após breve inspeção do espectro de absorvância do mesmo (Figura 3.13), ao longo de três horas de irradiação, constata-se que existe uma oscilação insignificante das absorvâncias máximas, registadas para os comprimentos de onda característicos da absorção do AM,  $\lambda=292$  e  $\lambda=664$  nm. A presença da convolução para  $\lambda \approx 600$  nm é atribuível à presença do dímero de AM, como explicado em 2.2.



**Figura 3.13: Espectros de absorvância da solução de AM durante 3h de irradiação UV (linhas contínuas) e transmitância do filtro utilizado.**

Na mesma figura, a tracejado, representa-se a banda de transmissão do filtro utilizado. Pode observar-se uma sobreposição reduzida de domínios, ou seja, a pouca absorção de radiação pelo AM, no intervalo de irradiação aplicado, justifica, em parte, a conservação da sua condição inicial sob incidência de UV, sem adição das partículas fotocatalíticas. Contudo, a interação entre o corante e radiação tão energética, quanto a UV, não deve ser desprezada.

O AM é um corante catiónico, pertencente à família da fenotiazina, característica por exibir um comportamento fotocromático, sob incidência de radiação UV/Vis. Este comportamento é mais vincado em meio ácido, para o qual a radiação UV facilita a redução da molécula do corante para a sua forma leuco. O fotocromatismo tem como consequência mais evidente a descoloração da solução, suprimindo a principal banda de absorção do AM ( $\lambda=664$  nm), em detrimento daquelas próprias à forma leuco, para  $\lambda=252$  nm e  $\lambda=314$  nm [16]. No espetro da Figura 3.13 verifica-se a presença clara da banda de absorção mais energética da forma leuco. É, portanto, necessário atender à influência que a redução do AM tem para a absorção do meio ótico, pois a descoloração do corante poderá não resultar, necessária ou exclusivamente, da degradação do corante, mas antes de um processo fotolítico direto [17].

### **3.3.2 Foto-degradação e atividade fotocatalítica**

A disposição e procedimento laboratorial, para obtenção dos seguintes resultados, seguiu as especificações dadas em 2.3.1. Os espetros apresentados são relativos à segunda série de amostras (2), com e sem tratamento térmico em forno de alto vácuo, tendo sido tratados de modo a relevar apenas os intervalos de absorção de interesse, conforme percecionados no ponto anterior.

A degradação do AM verificou-se na presença de todas as amostras. Na Tabela 3.9 pode ser consultada a evolução da decomposição do corante, derivada da destruição do cromóforo tiazina, principal responsável tanto pela sua cor (Figura 3.14) como também pela banda de absorção máxima, identificada previamente.

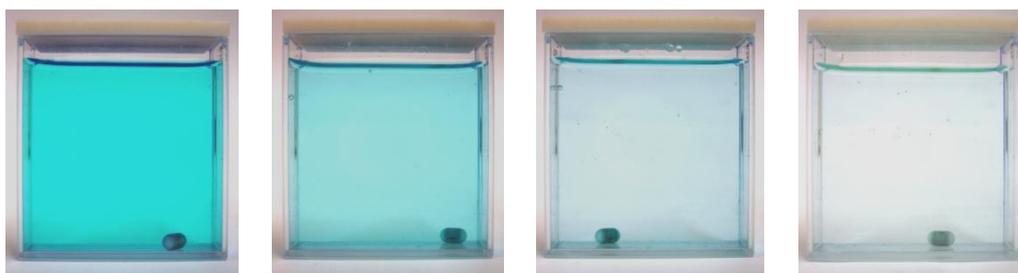


Figura 3.14: (da esquerda para a direita) Coloração inicial da solução de AM e ao fim de 1h, 3h e 6h de irradiação UV, na presença da amostra 2/800.

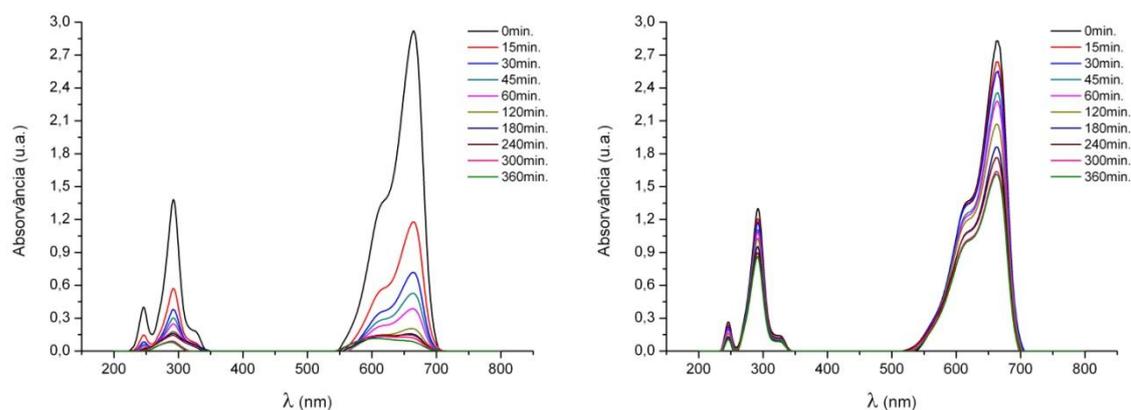
**Tabela 3.9: Degradação percentual da concentração da molécula de AM ao longo do tempo de irradiação UV.**

Tempo de irradiação (min.)	Degradação do corante (%)					
	2/CP	2/300	2/500	2/700 (1h)	2/700 (3h)	2/800
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0
<b>15</b>	59,7	6,7	7	10,2	12	12
<b>30</b>	75,4	9,6	14,3	15,3	14,7	17,8
<b>45</b>	81,8	16,7	17,6	20,8	21	25,3
<b>60</b>	83,8	19,5	19	27,4	24,5	30,2
<b>120</b>	93	26,8	31,8	51	40	51,5
<b>180</b>	94,6	34,2	44,7	62	49,1	61,6
<b>240</b>	94,8	37,6	50	69,4	58,8	72,8
<b>300</b>	95,2	42	55,5	74	64,7	82
<b>360</b>	96	42,8	61	77,6	69,4	87,7

Da análise da tabela acima, constata-se que decorrido o tempo de irradiação, as amostras 2/CP e 2/800 são aquelas que mais eficientemente decompõe o AM. Surpreendentemente, as amostras 2/CP e 2/300, que a caracterização por DRX revelou amorfas, evidenciam atividade fotocatalítica equiparável à daquelas com elevada temperatura de T.T. Ainda que o vínculo entre atividade fotocatalítica e cristalinidade não seja perentório, existem outras variáveis, que terão sido cruciais na velocidade e eficiência da degradação. A primeira é o tempo, dito de escuro e portanto, anterior ao início da irradiação, em que é permitida a estabilização do meio, num período em que as moléculas de AM se adsorvem na superfície do semiconductor em suspensão. É possível que o tempo dado para o efeito (c. 10 minutos), tenha sido insuficiente para impedir que a rápida adsorção do corante se refletisse na absorvância do meio. Este efeito é especialmente notório para a amostra 2/CP, onde à passagem da primeira hora de irradiação, a percentagem de corante degradado suplanta qualquer uma das outras medidas, com um valor de 83,8%. A outra variável determinante é a morfologia do particulado, na sua dependência com a temperatura de tratamento. A variação da concentração de corante disperso em solução é proporcional à área superficial disponível para adsorção, decrescendo

esta última com a recristalização e aglomeração das partículas por efeito do tratamento térmico. Do mesmo modo, o espalhamento dos fotões aquando da medição da absorvância, é maior quando existe mais área superficial exposta. Todos estes aspetos influem na absorvância máxima da solução para uma mesma concentração inicial de corante. Para referência futura, propõe-se o despiste da interferência da adsorção inicial, permitindo um maior tempo de escuro, com monitorização da absorvância do meio também nesse período. Este fator foi tido em consideração para as amostras 4/CP e 4/250, cujo tempo de escuro se prolongou até 30 minutos. O erro associado às medidas revela-se no entanto inconclusivo.

Para a cinética de degradação do corante também contribui, naturalmente, o equilíbrio ácido/base (pH) da solução. Quando testada a amostra 2/300, adicionaram-se 10 $\mu$ L de NaOH, deslocando-se o pH da neutralidade intrínseca à preparação, para cerca de 8,5. Este foi um procedimento pontual, tomado na tentativa de contrariar a aglomeração do semiconductor, como intencionado em 2.3.1. Apesar de errónea, dado o desconhecimento e a necessidade da determinação prévia do ponto isoelétrico do material (antes e) após o tratamento térmico, a basificação da solução resultou na diminuição da concentração de AM-leuco ao instante 0 de irradiação (Figura 3.15). Isto acontece porque o aumento do pH torna mais fácil a oxidação do AM-leuco, contrariando a fotólise direta por irradiação UV.



**Figura 3.15: Evolução da absorvância da solução de AM ao longo de 6h de irradiação UV, na presença das amostras 2/CP (à esquerda) e 2/300 (direita).**

Apesar da basificação da solução beneficiar a adsorção do corante nas partículas do semiconductor, e assim a taxa de ocupação da superfície, a cinética de degradação (Tabela 3.10) decresceu significativamente, o que no cômputo geral das amostras, é atribuível ao tratamento térmico. Este, para além de promover a diminuição da razão superfície/volume, é responsável pela eliminação de grupos hidroxilos superficiais, remanescentes do processo de síntese. Porque

altamente reativos e atuantes no processo de mineralização do corante, a sua contribuição só se compensa com a cristalização da estrutura atômica do semiconductor e consequente definição do hiato energético [18].

**Tabela 3.10: Constante cinética de degradação do AM em água ( $10^{-5}$  M) conforme Lambert-Beer (Eq. 1.26)\*.**

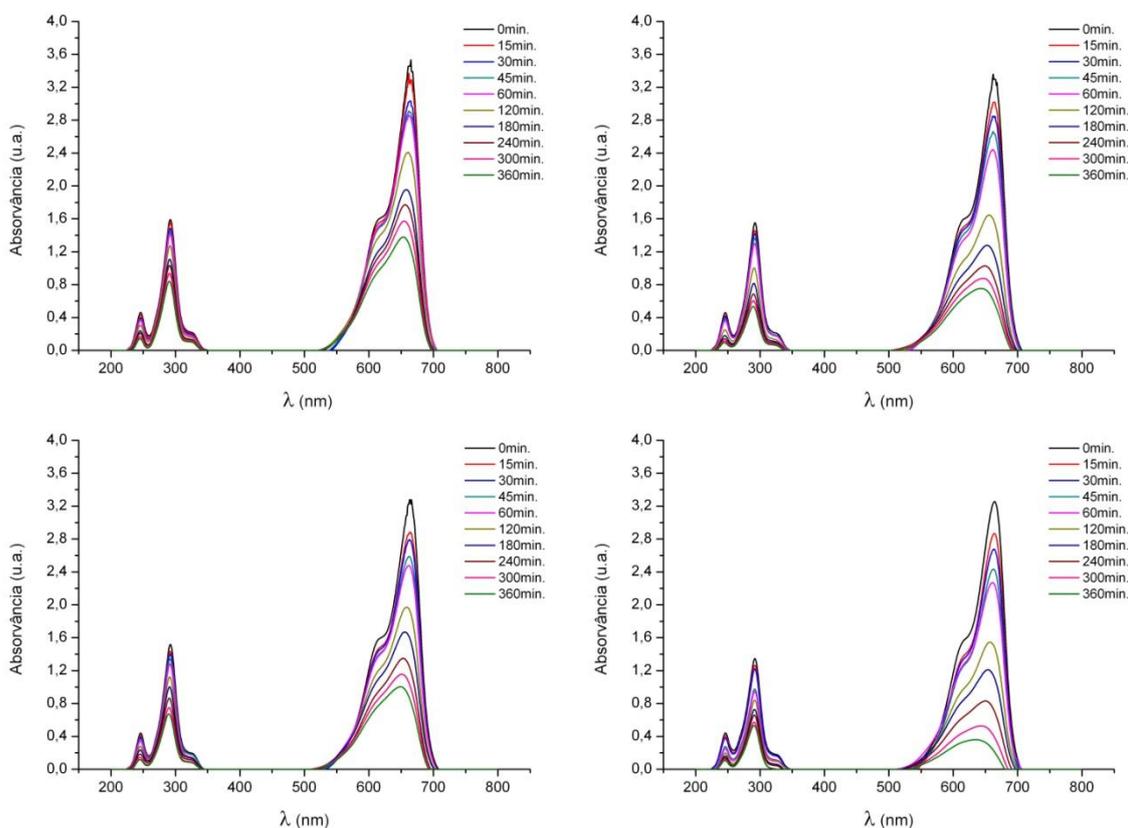
<b>Amostra</b>	<b>Constante cinética de degradação, <math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Erro associado (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Erro associado percentual</b>
<b>2/CP</b>	$7,3 \times 10^{-3}$	$\pm 1,5 \times 10^{-3}$	19,8%
<b>2/300</b>	$1,53 \times 10^{-3}$	$\pm 1,4 \times 10^{-4}$	9,2%
<b>2/500</b>	$2,57 \times 10^{-3}$	$\pm 1,0 \times 10^{-4}$	4,0%
<b>2/700 (1h)</b>	$4,31 \times 10^{-3}$	$\pm 2,3 \times 10^{-4}$	5,2%
<b>2/700 (3h)</b>	$3,23 \times 10^{-3}$	$\pm 1,1 \times 10^{-4}$	3,3%
<b>2/800</b>	$5,61 \times 10^{-3}$	$\pm 1,1 \times 10^{-4}$	2,0%
<b>4/CP</b>	$8,44 \times 10^{-3}$	$\pm 9,73 \times 10^{-5}$	0,2%
<b>4/250</b>	$4,96 \times 10^{-3}$	$\pm 3,03 \times 10^{-4}$	6,1%
<b>P25</b>	$6,77 \times 10^{-3}$	$\pm 2,03 \times 10^{-4}$	3,0%

\*pH  $\approx$  7 para todas as amostras exceto 2/300 (pH  $\approx$  8,5).

Para as amostras com T.T igual ou superior a 500 °C, a variação da constante cinética de degradação deriva essencialmente das fases cristalinas que compõe as partículas de semiconductor. Embora a fase anatase do  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  seja habitualmente tida como superior, do ponto de vista fotocatalítico, verifica-se que mesmo na presença do rutilo há uma evolução tendencialmente positiva de  $k$ . É esse o caso de todas as amostras tratadas termicamente, com um tempo de estágio isotérmico de uma hora: 2/500, 2/700 (1h) e 2/800. Apesar do hiato energético da anatase ser superior ao do rutilo, e portanto, as lacunas resultantes da sua excitação mais oxidantes, a energia necessária à criação dos seus pares  $e^-/h^+$  é também superior. Por outro lado, se a energia necessária à formação de pares  $e^-/h^+$  no rutilo é inferior à requerida para que os primeiros transponham o hiato energético na anatase, as lacunas respetivas não terão potencial para, por exemplo, oxidar o oxigénio dissolvido em solução, conforme descrito em 1.1.1 e 1.2.2. De facto, o aumento da atividade fotocatalítica é atribuível a um efeito sinérgico entre os dois polimorfos, numa proporção cujo limite se encontra compreendido entre os 20 e 30% de rutilo [19, 20]. A coexistência de ambos leva um aumento da eficiência de separação de cargas (maior tempo de vida para o par  $e^-/h^+$ ) por transferência eletrónica interfacial da anatase para o rutilo. Recordando a informação relativa à proporção A/R da presente série (Tabela 3.5), seria espetável que a cinética de degradação para a amostra 2/800 (%R > 40%) fosse inferior à daquelas com menor percentagem de rutilo. Tal não sucede, muito provavelmente, porque todas elas vêm afetadas da presença da fase não estequiométrica,

que terá uma atividade reduzida, se não nula. O notável desenvolvimento desta fase por prolongamento do tempo de estágio a 700 °C será responsável pelo decréscimo da cinética de degradação para a amostra 2/700 (3h). Do mesmo modo, com a sua quase total extinção aos 800 °C, o valor de  $k$  para 2/800 volta a variar positivamente, apesar da proporção A/R já ter transposto o limite sinérgico para a atividade fotocatalítica dos polimorfos de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ .

O controlo da absorvância máxima do AM é somente indicador do início do processo de degradação do composto molecular, por ataque inicial de espécies oxidantes ao grupo tiazina central (ver 2.2). A degradação resulta numa multiplicidade de subprodutos com cinéticas de degradação distintas, quando existentes. A análise espectroscópica permite excluir a permanência de alguns, como por exemplo o azure A e azure B, resultantes da oxidação dos grupos metilo. Como as bandas de absorção máxima destes se compreendem entre os comprimentos de onda com 620 e 655 nm, é evidente que a sua concentração também decresce no tempo (Figuras 3.15 e 3.16) [21]. A montagem laboratorial utilizada não permitiu, no entanto, aferir se ocorre a mineralização completa do corante. Para tal, é importante considerar a possibilidade de, no futuro, se recorrer a técnicas como a cromatografia iónica e/ou a análise de infravermelhos, para estudo da concentração de produtos intermédios e finais do processo de degradação.

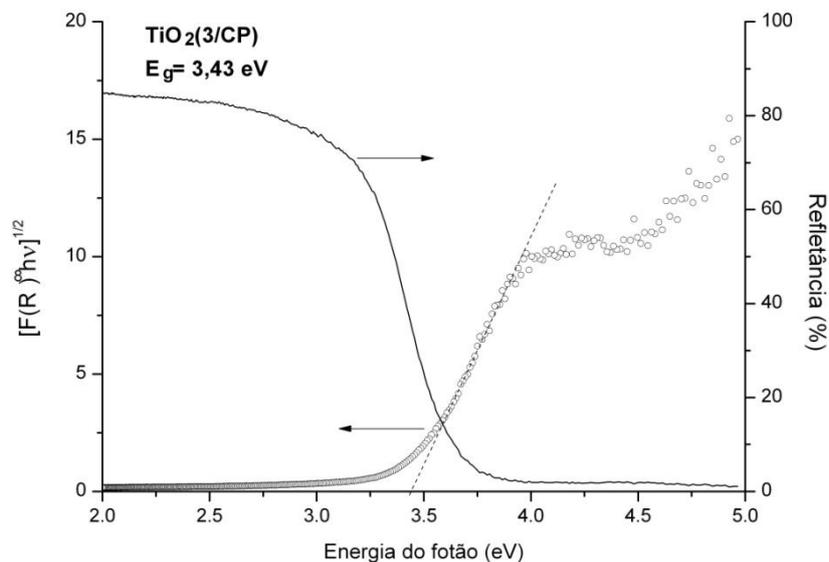


**Figura 3.16: Evolução da absorvância da solução de AM ao longo de 6h de irradiação UV, na presença das amostras (em cima) 2/500 (esquerda) e 2/700 (1h), (em baixo) 2/700 (3h) (esquerda) e 2/800.**

### 3.3.3 Refletância difusa e hiato energético

Como referido em 2.3.2, para cálculo do hiato energético dos materiais processados, originalmente na forma de pós, foi necessário proceder à sua conformação através de prensagem a frio. Porque as quantidades procedentes de cada síntese realizada eram diminutas (algumas centenas de miligramas), à data de conclusão dos trabalhos apenas uma pastilha havia sido processada. Esta pastilha foi conformada a partir de uma amostra 3/CP, sintetizada como as anteriores séries (1/CP e 2/CP), contudo, sem adição do dopante NEt<sub>3</sub> (ver 2.1). Após conformada, a quantidade de material assim obtida não permitiu, no entanto, perfazer o volume do transportador de amostra da esfera de integração (ver Figura 2.12).

Para medir a refletância difusa da amostra, quantificou-se primeiro aquela correspondente à totalidade da área descoberta do suporte. Depois de colocada a pastilha e feita nova medição, subtraiu-se a primeira a esta, para despistar a influência do mesmo. A refletância difusa de referência, BaSO<sub>4</sub>, foi também registada. Uma vez obtidas ambas as refletâncias, definiu-se a equação de remissão de Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$ , conforme a equação 1.28 (ver 1.3.3.2). A partir da equação 1.31, traçou-se a curva de correlação entre a função de remissão (função de K-M) e a energia dos fótons incidentes sobre a amostra (Figura 3.17).



**Figura 3.17:** Espectro de refletância transformada de Kubelka-Munk (ponto) e refletância percentual (linha contínua) da amostra 3/CP. A interseção entre o ajuste linear (linha tracejada) e o eixo coordenado (x) fornece uma estimativa de E<sub>g</sub>.

A partir da figura anterior, verifica-se que para fótons de energia inferior a 3 eV (aprox.) a maior parte da energia dentro da esfera de integração, c. 80%, é refletida pela amostra. À medida que a energia aumenta e se aproxima do valor encontrado para o hiato energético, 3,43 eV, a refletância diminui pronunciadamente por efeito do aumento do número de fótons absorvidos. O valor obtido para  $E_g$  está algumas centenas de meV acima daqueles típicos da anatase e rutilo, como referenciados em 1.2.2, para as transições indiretas entre a BV e a BC, 2,92 e 3 eV, respetivamente. Tal não surpreende, considerando que a amostra visada não revela, à semelhança das sintetizadas anteriormente, algum tipo de organização cristalina como processada (CP). À energia mínima para promoção da excitação eletrónica, correspondem fótons com um  $\lambda$  característico de 327nm, contido dentro do intervalo energético característico dos fótons UV aplicados no ensaio de foto-degradação ( $\lambda \in [300, 400]$  nm). Pode ser assim assumido, que a amorfia das amostras CP é compatível com a atividade fotocatalítica, como anteriormente verificada para 2/CP. Para esta última, a dopagem com azoto aquando da síntese pretendia a diminuição de  $E_g$ , através da introdução de estados eletrónicos intermédios ou mesmo, o estreitamento do hiato por hibridação com as orbitais eletrónicas limítrofes do oxigénio. Embora seja improvável que tal efeito se pudesse vir a verificar para o estado amorfo, de futuro, as quantidades processadas de material terão de ser várias vezes superiores às praticadas, de modo a viabilizar tanto a divisão da amostra CP em parcelas para T.T., como a garantir um volume suficiente de material tratado termicamente para medição da sua refletância difusa.

### **3.4 Dispersão de luz dinâmica**

A caracterização do tamanho das partículas por DLD foi realizada tanto durante o tempo reacional, para monitorização do desenvolvimento da solução precursora do gel, como posteriormente, para averiguar o tamanho dos particulados após os diferentes estágios de T.T. Porque primários, e dado o desconhecimento do ponto isoelétrico de cada amostra, nestes ensaios intentou-se a utilização de diferentes solventes, para relativizar o efeito da possível aglomeração das partículas em suspensão. A utilização de PEG, como referida em 1.3.2, foi quase imediatamente substituída pela de propanol (Pr(OH)), uma vez que as cadeias poliméricas se revelam, por vezes, da mesma dimensão ou maiores que outros agregados nanométricos, interferindo assim na leitura do aparelho.

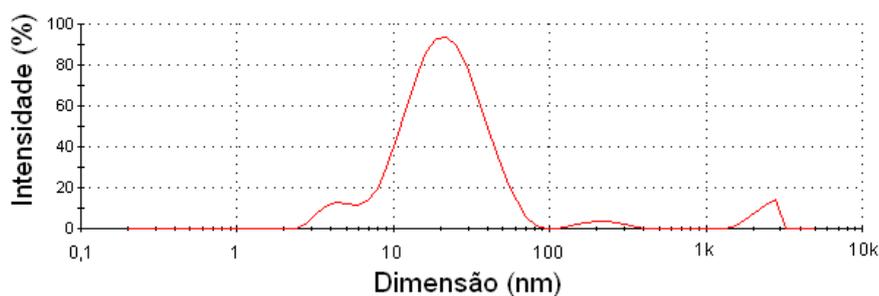
Durante o período reacional, a solução precursora das partículas de  $TiO_{2-x}N_x$  foi diluída em água desionizada e as dimensões do particulado medidas 5 vezes para cada amostra. Porque a quantidade de material de algumas amostras era insuficiente, apenas se apresentam as medições referentes às amostras 2/300, 2/500 e 2/700 (3h).

Da tabela 3.11 constam a dimensão (diâmetro) e distribuição populacional (intensidade) das partículas da solução precursora da amostra 2/CP, durante as primeiras horas de reação.

**Tabela 3.11: Dimensão e intensidade das populações de partículas da solução precursora de 2/CP, como obtidas por DLD no início da reação.**

	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Dimensão (nm)	Intensidade (%)	Dimensão (nm)	Intensidade (%)	Dimensão (nm)	Intensidade (%)
<b>1ª Medição</b>	23,8	88,4	4,5	5,9	2369	3,9
<b>2ª Medição</b>	22,6	86,4	1065	8	4,1	5,6
<b>3ª Medição</b>	20,3	87,6	363,7	12,4	-	-
<b>4ª Medição</b>	21,1	92,4	1249	7,6	-	-
<b>5ª Medição</b>	19,9	87,6	534,5	5,1	1883	4,7
<b>Média e desvio padrão</b>	21,5 ±1,6	88,5 ±2,3	-	-	-	-

Com uma intensidade média de 88,5%, a maioria das partículas detetadas possui uma dimensão, também ela média, de c. 21,5 nm (Pico 1). Na distribuição gaussiana da figura 3.18 identificam-se também outros picos menos representativos, correspondentes a uma dispersividade acentuada de tamanhos, acima tabelada (Picos 2 e 3). As diferentes ordens de grandeza podem ser atribuídas tanto à nucleação de nanopartículas com poucos nanómetros, como à formação de micropartículas por agregação de outras mais pequenas.



**Figura 3.18: Distribuição de tamanhos obtida por DLD, para a 1ª Medição (Tabela 3.11) realizada durante o início da síntese por sol-gel da Série 2.**

Com os ensaios feitos ainda durante o período reacional, 68h após o início da síntese (Tabela 3.12), é possível verificar a existência de três populações distintas bem definidas. A principal, apresenta um tamanho médio próximo do que se obteve anteriormente, c. 18,5 nm,

mas com uma intensidade 18,5% inferior. A proximidade às 72h totais, previstas para o tempo reacional, e a ausência de detecções de tamanhos com poucos nanómetros, como anteriormente registados, podem ser interpretadas como sinónimo do esgotamento dos reagentes percursores à formação de  $TiO_{2-x}N_x$ . As restantes partículas detetadas assumem tamanhos com poucas centenas de nanómetros, surgindo também e mais uma vez, partículas micrométricas. A presença destas últimas pode ser um indício de agregação, pelo que numa tentativa de relativizar o fenómeno, se recorreu a soluções de HCl e Pr(OH), a par da água desionizada, na dispersão das amostras sujeitas a T.T.

**Tabela 3.12: Dimensão e intensidade das populações de partículas da solução precursora de 2/CP, como obtidas por DLD 68h após o início da reação.**

	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Dimensão (nm)	Intensidade (%)	Dimensão (nm)	Intensidade (%)	Dimensão (nm)	Intensidade (%)
<b>1ª Medição</b>	19,4	66,3	331,4	17,9	2162	8,5
<b>2ª Medição</b>	18,5	72,8	339,8	20,5	2064	6,7
<b>3ª Medição</b>	17,4	70,2	335,3	22,8	2086	7
<b>4ª Medição</b>	18,8	75,3	306,5	18,3	2233	6,4
<b>5ª Medição</b>	18,6	65	349,9	22	1932	7,4
<b>Média e desvio padrão</b>	18,5 ±0,7	70 ±4,3	328,6 ±38,4	20,3 ±2,2	2095 ±113,1	7,2 ±1

Da caracterização por DLD de todas as amostras sujeitas a T.T., verifica-se, para todos os dispersantes utilizados, que a maioria das partículas detetadas possui um tamanho compreendido entre 209 (2/700 (3h) em solução aquosa de HCl) e 612 nm (2/500 em  $H_2O$ ). Ao contrário do que sucede para as medições feitas durante a síntese da presente série, a maioria (Pico 1) dos tamanhos obtidos encontra-se na ordem da centena de nanómetros. Tal pode derivar da coalescência de partículas por efeito do T.T., embora esta esteja associada à formação e crescimento do domínio cristalino, não verificado para a amostra 2/300 (Tabela 3.13). Outro fator que influi na aglomeração das partículas é a acumulação de cargas superficiais, dependente que está esse fenómeno das diferentes morfologias e orientações cristalográficas preferenciais desenvolvidas pelo T.T. [22]. Na realidade, é muito provável que estes valores não sejam do diâmetro efetivo das partículas, mas antes evidência da aglomeração ocorrente para todos os dispersantes experimentados. O comportamento da amostra 2/300 dispersa em solução aquosa de HCl é exemplificativo, dado que o desvio padrão da dimensão média assume mais de metade do valor desta, resultado que decorre do aumento sistemático do diâmetro, perceptível ao longo das 5 medições efetuadas (não mostradas). O mesmo pode ser

inferido das principais populações identificadas para as amostras 2/500 e 2/700 (3h) (Tabelas 3.14 e 3.15, respetivamente).

**Tabela 3.13: Dimensão e intensidade médias das principais populações de partículas da amostra 2/300.**

Dispersante	Pico 1		Pico 2	
	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	348,4±28,6	98,9	2780	1,1
<b>Pr(OH)</b>	313,5±40	97,8	1389±915,9	2,2
<b>HCl</b>	371,6±147,5	100	-	-

Embora mais ou menos resquiciais, as segundas/restantes partículas mais numerosas (Pico 2) são, quase sempre, aquelas que apresentam dimensões de alguns micrómetros. Uma vez que já haviam sido identificadas durante a decorrência da síntese, e considerando que as forças brownianas poderão ser insuficientes para que permaneçam em suspensão (e assim detetadas pelo aparelho), é presumível que estas constituam um conjunto bem definido e característico dos materiais processados, sobre o qual o T.T. não produz alterações significativas do diâmetro aparente.

De todos os dispersantes, o propanol (Pr(OH)) é aquele que parece inibir mais eficientemente a aglomeração, embora se deva reforçar que, tanto a dimensão registada, como o desvio padrão da medida, são semelhantes àqueles obtiveis com recurso a ácido clorídrico (HCl) e água desionizada (H<sub>2</sub>O). O comportamento das partículas em suspensão deverá variar em função das características das suas superfícies, pelo que este, e outros fatores não quantificados, sublinham a importância da determinação prévia do ponto isoelétrico de cada amostra neste tipo de ensaio.

**Tabela 3.14: Dimensão e intensidade médias das principais populações de partículas da amostra 2/500.**

Dispersante	Pico 1		Pico 2	
	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	611,9±69,2	73,8	150,5±34,2	17,3
<b>Pr(OH)</b>	279,1±12,2	94,3	1935	5,7

<b>HCl</b>	516,2±37,1	97,2	2676±90,1	2,8
<b>*Pico 3 para H<sub>2</sub>O excluído porque irrelevante na discussão.</b>				

**Tabela 3.15: Dimensão e intensidade das principais populações de partículas da amostra 2/700(3h).**

<b>Dispersante</b>	<b>Pico 1</b>		<b>Pico 2</b>	
	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)	Dimensão média e desvio padrão (nm)	Intensidade média (%)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	290,4±25,9	89,9	2563±114,8	4,2
<b>Pr(OH)</b>	208,7±11,9	99,7	2780	0,3
<b>HCl</b>	505,5±10,1	99,4	2780	0,6
<b>*Pico 3 para H<sub>2</sub>O excluído porque irrelevante na discussão.</b>				

**Bibliografia**

- [1] SHANNON, R.D., PASK, J.A., "*Topotaxy in the anatase-rutile transformation*", The American Mineralogist, Vol. 49 (1964), p.1707-1717.
- [2] GOUMA, P.I., MILLS, M.J., ROHRER, G.S., "*Anatase-to-Rutile Transformation in Titania powders*", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84 - Issue 3 (2001), p.619-622.
- [3] HYOUNG, G.L., ZUO, J-M., "*Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method*", Journal of the American Society, Vol. 87 – Issue 3 (2004), p.473-479.
- [4] SHAO, Y., TANG, D., SUN, J., LEE, Y., XIONG, W., "*Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel technique*", China Particology Vol.2, No.3 (2004), p.119-223.
- [5] SRIVASTAVA, A.K., DEEPA, M., BHANDARI, S., FUESS, H., "*Tunable nanostructures and crystal structures in titanium oxide films*", Nanoscale Res Lett. (2009) 4, p.54-62.
- [6] PENN, R.L., BANFIELD, J.F., "*Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania*", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.63, No.10 (1999), p.1549-1557.
- [7] NOLAN, N.T., SEERY, M., HINDER, S., VAN WASSENHOVEN, A., "*Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub>*", Journal of Hazardous Materials Vol.211-212 (2012), p.88-94.
- [8] OHNO, T., SARUKAWA, K., TOKIEDA, T., MATSUMURA, M., "*Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*", Journal of Catalysis 203 (2001), p.82-86.
- [9] OHTANI, B., PRIETO-MAHANEY, O., LI, D., ABE, R., "*What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010), p.179-182.
- [10] MENG, L.-J., SÁ, C.P.M. SANTOS, M.P., "*Study of porosity of titanium dioxide films by X-ray photoelectron spectroscopy and IR transmittance*", Thin Solid Films, 239 (1994), p.117-122.
- [11] MOULDER, J.F., STICKLE, W.F., SOBOL, P.E., BOMBEN, K.D., "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy – A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data*", Physical Electronic Inc. Ed. (1995).
- [12] ISMAIL, I.M., ABDALLAH, B., "*XPS and RBS investigation of TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films prepared by vacuum arc discharge*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2012), p.102-106.
- [13] VALENTIN, C., PACCHIONI, G., SELLONI, A., LIVRAGHI, S., GIAMELLO, E., "*Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO<sub>2</sub> Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations*", Journal of Physical Chemistry B 109 (2005), p.11414-11419.

- [14] TAVARES, C.J., ALVES, E., MUNNIK, F., RIVIÈRE, J.-P., "Enhancement in the photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD grown titanium dioxide thin films", *Journal of Applied Physics* 106 (2009) - 113535.
- [15] LEE, S.-H., YAMASUE, E., ISHIHARA, K., OKUMURA, H., "Photocatalysis and surface doping states of N-doped TiO<sub>x</sub> films prepared by reactive sputtering with dry air", *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2010), p.217-226.
- [16] MILLS, A., SOO-KEUN, L., "Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue", *Chem. Commun.* (2003), p.2366-2367.
- [17] MILLS, A., WANG, J., "Photobleaching of methylene blue sensitized by TiO<sub>2</sub>: an ambiguous system?", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127 (1999), p.123-124.
- [18] WATSON S.S., BEYDON, D., SCOTT, J.A., AMAL, R., "The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles", *Chemical Engineering Journal* 95 (2003), p.213-220.
- [19] GUMY, D., MORAIS, C., GIRALDO, S., KIWI, J., "Catalytic activity of comercial of TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point", *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006), p.76-84.
- [20] WATSON S.S., BEYDON, D., SCOTT, J.A., AMAL, R., "Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis", *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004), p.193-207.
- [21] SABNIS, R.W., "Handbook of biological dyes and stains", p.30-33, Wiley Ed. (2010), E.U.A.
- [22] GONG, X.-Q., SELLONI, A., "Reactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles: The Role of the Minority (001) Surface", *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), p.19560-19562.

### 4. Conclusão

Pretendia a presente dissertação, avaliar a influência das variáveis participantes do processo de síntese de  $\text{TiO}_2$  nas propriedades físico-químicas do semiconductor. Num primeiro momento, e devido à inexperiência com o sistema termodinâmico em causa, definiu-se como principal objetivo a indução de cristalinidade nas amostras. Esta está associada a hiatos energéticos bem definidos e devidamente caracterizados na literatura, para as formas polimórficas mais comuns do semiconductor: anatase e rutilo. Para um número considerável de séries de amostras suprimidas, das quais a primeira série (S1) é representativa, o tratamento térmico (T.T.) em alto vácuo, após síntese do precursor obtido por sol-gel, não produziu resultados conforme observado por difração de raios X (DRX). Este obstáculo foi ultrapassado por aplicação de ciclos térmicos de maior rigor, com temperaturas de estágio isotérmico tão altas quanto  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (2/800). Para a série (S2), a cristalinidade surge para a temperatura de tratamento de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (2/500), e grande atenção foi devotada a esta série e à sua estrutura cristalina. Embora já implícita a suspeita, só mais tarde se constatou que a atmosfera de tratamento térmico seria um fator tão ou mais importante que a configuração do ciclo de T.T. De facto, para uma série subsequente (S4), processada nas mesmas condições que S2, constatou-se que a uma temperatura relativamente baixa, c.  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , foi possível induzir a cristalização do  $\text{TiO}_2$  na sua forma de anatase, numa atmosfera ambiente. A DRX permitiu averiguar analítica e numericamente a dimensão dos domínios cristalinos obtidos, tendo-se observado, que tanto a anatase como o rutilo não foram muito além dos  $50\text{ nm}$  de extensão (2/800).

Para estudo da estrutura eletrónica das superfícies dos materiais processados, procedeu-se à caracterização adicional de S2, S4 e S5 por espectroscopia foto-eletrónica de raios X (EFX). Apesar de bastante sensível a contaminações superficiais, a EFX permitiu aferir alguns dos efeitos produzidos pelas condições de T.T nas ligações químicas identificadas para cada amostra. Em comum, todas revelaram ser constituídas, em grande extensão, pela ligação entre oxigénio e titânio, como previsto. O historial térmico, no entanto, parece ter produzido diferenças substanciais o suficiente, para se revelarem ao nível das principais funções eletrónicas da superfície. O conjunto das amostras de S2 (todas tratadas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), revelou uma menor propensão para a adsorção de espécies contaminantes de ocorrência comum, como a água, o carbono ou o azoto, que na forma gasificada, deverão penetrar facilmente as estruturas de S4 e S5, mais porosas. Estas, por seu turno, nunca sujeitas a mais de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (na secagem

após a síntese) parecem ter retido azoto nos interstícios da sua rede, por oposição a S2, que só revelou azoto de adsorção. A EFX permitiu também identificar a permanência de funções de hidroxilos na superfície e/ou imediatamente abaixo destas, nas amostras não sujeitas a calcinação.

Na averiguação da atividade fotocatalítica, através da decomposição do corante Azul-de-Metileno (AM) em meio aquoso, a destruição dos grupos acima mencionados pelo tratamento térmico, parece ter tido um impacto esmagador na cinética de degradação, conforme observado para S2 e S4. A redução da atividade fotocatalítica só foi recuperada pela cristalização dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , num sistema reportado como sinérgico, até uma proporção de 30/70 de rutilo/anatase, conforme a literatura. Infelizmente, devido ao surgimento de uma terceira fase em S2, que há data da conclusão do presente trabalho, ainda não havia sido identificada, este acompanhamento singular da evolução das fases A/R e sua correlação direta com a velocidade e mecanismos de degradação não foi possível. Existem também limitações intrínsecas na averiguação da eficiência de degradação, de acordo com o tipo de ensaio sugerido e executado, já que a constante cinética de degradação, i.e., a medida quantitativa de comparação tomada entre amostras, monitoriza apenas a concentração da molécula do composto original de AM, desconsiderando todos os seus subprodutos, intermédios à mineralização total.

A dispersão de luz dinâmica é também uma técnica onde a interação da luz com a matéria permite quantificar propriedades de interesse, como o tamanho dos particulados de algumas amostras da série 2 (S2) em vários tipos de equilíbrio ácido-base de soluções aquosas. Esta técnica, para além de permitir uma medida sensível da evolução da formação das partículas no desenvolvimento do sol precursor do gel, teria permitido monitorizar mais fiavelmente o tamanho das partículas, houvesse sido determinado o seu ponto isoelétrico, antes e após o T.T.

De um modo geral as quantidades de material procedente da síntese por sol-gel eram reduzidas, devido ao volume de material perdido com os processos de hidrólise, condensação, e mesmo na calcinação executada posteriormente. Este facto, acrescido ao obstáculo que a forma particulada das amostras põe a algumas das técnicas de caracterização, levou a que à data de conclusão dos trabalhos, apenas uma medição do hiato energético houvesse sido feita (S3). Esta amostra, sem tratamento térmico, revelou-se amorfa, e o hiato energético ligeiramente superior àquela dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$ . Embora este único valor de  $E_g$  não seja encorajador, deve ser relevado que o trabalho centrou-se primeiramente, na preocupação do potencial tecnológico do

material, que é, afinal de contas, o mote de qualquer atividade de engenharia. Assim, a atividade fotocatalítica, relativamente satisfatória (por comparação com P25), da generalidade das amostras processadas por método sol-gel, deve ser alvo de um escrutínio mais rigoroso à obtenção de valores objetivos, que justifiquem a utilização, e até a reutilização, destes materiais no tratamento de efluentes líquidos contaminados com compostos quimicamente homólogos do Azul-de-Metileno.