



Ricardo Nascimento Pombo do Amaral

**Síntese e caracterização de heterojunções de
titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO₂ para
fotólise da água**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Roberto Ribeiro de Avillez
Co-orientador: Profa. Sonia Letichevsky

Rio de Janeiro
Abril de 2018



Ricardo Nascimento Pombo do Amaral

Síntese e caracterização de heterojunções de titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO₂ para fotólise da água

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Profa. Sonia Letichevsky

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Bojan Marinkovic

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Paula Mendes Jardim

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais –
COPPE/UFRJ

Profa. Leila Rosa de Oliveira Cruz

Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais – IME

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de Abril de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ricardo Nascimento Pombo do Amaral

Bacharel em Nanotecnologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2013. Engenheiro de Materiais pela Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2016

Ficha Catalográfica

Amaral, Ricardo Nascimento Pombo do

Síntese e caracterização de heterojunções de titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO₂ para fotólise da água / Ricardo Nascimento Pombo do Amaral; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez; co-orientador: Sonia Letichevsky. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais , 2018.

v., 129 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Fotocatálise. 4. Engenharia Microestrutural. 5. Termodinâmica de Reações. 6. Síntese Química. 7. Caracterização de Materiais. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Letichevsky, Sonia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . IV. Título.

CDD: 620.11

"Conheça todas as teorias,
domine todas as técnicas, mas
ao tocar uma alma humana,
seja apenas outra alma humana."
-Carl Jung

Agradecimentos

A Deus;

Aos meus orientadores pelo enorme apoio, estímulo e parceria para a realização deste trabalho, que não traduz nem de perto o nível de excelência dos grandes profissionais e pessoas que são;

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, nos meus momentos mais difíceis, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado;

A minha dedicação e esforço alheio as muitas (muitas) dificuldades e dificultantes que tenha enfrentado em todo esse percurso;

A minha mãe, a quem dedico integralmente a minha formação e os meus princípios. A minha irmã por sempre ter estado ao meu lado me protegendo e cuidando;

Ao meu amor que encontrei no momento mais difícil desta caminhada e fez leve o que era tão pesado;

A empresa que sou responsável assim como a seu fundador e grande amigo que patrocinou meus estudos e minhas preocupações;

A todos os meus amigos da empresa e da universidade que me estenderam ajuda antes que pudesse lhes oferecer qualquer coisa em troca;

A todos os que me fizeram rir nos momentos difíceis.

A todos os colaboradores, técnicos e professores, dos Laboratórios de Difração de Raios-X (LDRX, DEQM/PUC-Rio), Microscopia Eletrônica (LME, DEQM/PUC-Rio), Fotocatálise (DEQM/PUC-Rio), Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular (LOEM, DF/PUC-Rio), Catálise (DQ/PUC-Rio), Laboratório de Instrumentação e Tecnologia Mecânica (CAT-LITMEC, CBPF).

Resumo

Amaral, Ricardo Nascimento Pombo do; Avillez, Roberto Ribeiro de; Letichevsky, Sonia. **Síntese e caracterização de heterojunções de titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO₂ para fotólise da água**. Rio de Janeiro, 2018. 129p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nos últimos anos muitos esforços foram realizados para obtenção de materiais capazes de explorar eficientemente a conversão de energia solar. Em particular, a geração de combustíveis por fotocatalise retém grande interesse devido às suas propriedades intrínsecas de promover reações com variação de energia positiva, possibilitando seu armazenamento em compostos químicos. A eficiência desses processos, entretanto, é limitada pela fotoativação dos principais fotocatalisadores no espectro UV, desperdiçando grande parte da energia solar presente no Visível. Neste trabalho foi investigada a influência no desempenho de fotoativação de heteroestruturas de titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO₂ para produção de gás H₂ por fotólise da água utilizando luz Visível. As amostras foram preparadas segundo rota por impregnação via úmida e pós-tratamento térmico, em que óxidos metálicos foram formados na superfície de partículas de TiO₂ com posterior interdifusão e formação de fases ternárias de Fe₂TiO₅ e Cu₃TiO₄. Realizou-se a caracterização dos materiais por meio das técnicas de DRX, DSC, TGA, MEV/EDS, DRS, PLS e Fisissorção de N₂. Os resultados obtidos confirmaram a formação dos materiais, sugerindo a criação de heteroestruturas do tipo PN para as amostras contendo Fe e a formação de fase dopada rutilo-Cu para as contendo Cu. A atividade fotocatalítica foi avaliada em teste de desempenho realizado em sistema reacional construído na execução do trabalho. Os testes permitiram identificar resultados preliminares promissores de atividade fotocatalítica para as amostras contendo Fe em sua estrutura, que demonstraram uma significativa atividade fotocatalítica no espectro Visível.

Palavras-chave

Fotocatalise; Engenharia Microestrutural; Termodinâmica de Reações; Síntese Química; Caracterização de Materiais.

Abstract

Amaral, Ricardo Nascimento Pombo do; Avillez, Roberto Ribeiro de (Advisor); Letichevsky, Sonia (Co-Advisor). **Synthesis and characterization of Fe and Cu titanates heterojunctions grown on TiO₂ for water photolysis**. Rio de Janeiro, 2018. 129p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In recent years many efforts have been made to obtain materials capable of efficiently exploiting the potential of solar energy conversion. In particular, the generation of fuels by photocatalysis retains great interest due to its intrinsic properties of promoting "up-hill" reactions, with a positive free energy variation, allowing its storage in chemical compounds. The efficiency of these processes, however, is usually limited by the photoactivation of main photocatalysts in UV spectrum, wasting much of the solar energy present in visible spectrum. This work investigates the influence on photoactivation performance of heterojunctions with Fe and Cu titanate grown on TiO₂ for H₂ gas production under Visible light by water-splitting. The samples were prepared according route by wet impregnation followed by post-heating treatment, where metal oxides were formed on TiO₂ particles surface with subsequent interdiffusion and formation of ternary phases of Fe₂TiO₅ e Cu₃TiO₄. The materials were characterized by DRX, DSC, TGA, MEV / EDS, DRS, PLS and N₂ Physisorption techniques. The results confirmed the materials successful preparation, suggesting the formation of PN-type heterostructures for Fe-containing samples and a rutile-Cu doped phase for Cu-containing samples. The photocatalytic activity was evaluated in a performance test using a photoreactor system built in as part of this work. The tests allowed to identify promising preliminary results for Fe-containing samples, which demonstrated a significant photocatalytic activity in the Visible spectrum.

Keywords

Photocatalysis; Microstructural Engineering; Thermodynamics of Reactions; Chemical Synthesis; Materials Characterization.

Sumário

1	Introdução	17
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Fotocatálise	19
2.1.1	Mecanismos de Fotoativação	19
2.1.2	Fotólise da Água	24
2.1.3	Fotocatalisadores	28
2.2	Materiais	33
2.2.1	Dióxido de Titânio	33
2.2.2	Titanatos Metálicos	36
2.2.2.1	Titanatos de Ferro	37
2.2.2.2	Titanatos de Cobre	41
3	Metodologia	46
3.1	Síntese dos Fotocatalisadores	46
3.1.1	Seleção dos Materiais	46
3.1.2	Síntese por Impregnação via Úmida	48
3.1.3	Pós-Tratamento Térmico	49
3.2	Caracterização Química e Estrutural	50
3.2.1	Termogravimetria (TGA)	50
3.2.2	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	51
3.2.3	Difração de Raios-X (DRX)	51
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	52
3.2.5	Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)	52
3.2.6	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	53
3.2.7	Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)	55
3.2.8	Adsorção Física de Gás N ₂ (BET)	56
3.3	Análise de Atividade Fotocatalítica	58
3.3.1	Desenvolvimento do Sistema Reacional	58
3.3.2	Testes de Desempenho: Fotólise da Água	70
4	Resultados e Discussões	72
4.1	Caracterização dos Fotocatalisadores	72
4.1.1	Estrutura Cristalina	72
4.1.2	Morfologia e Composição Química	78
4.1.3	Mecanismos de Transformação	91
4.1.4	Band-Gap	99
4.1.5	Taxa de Recombinação	106
4.1.6	Área Superficial	109
4.2	Testes de Desempenho de Atividade Fotocatalítica	110
5	Conclusões	117
5.1	Propostas para Trabalhos Futuros	118

6	Referências bibliográficas	120
A	Anexo A: Isotermas BET	129

Lista de figuras

Figura 1.1 Distribuição de intensidade luminosa do espectro de emissão solar. Adaptado de [3].	17
Figura 2.1 Desenho esquemático de processo fotocatalítico com a representação do diagrama de bandas para um semicondutor e os potenciais de redução (NHE). No esquema representado, exemplo das semireações de oxidação e redução da fotólise da água. Adaptado de [8].	20
Figura 2.2 Desenho esquemático da representação do processo de conversão de energia luminosa em energia livre do sistema, associado aos portadores de carga e^- e h^+ . Na representação, diminuição da energia livre do sistema promove reação química não espontânea com $\Delta G > 0$. Adaptado de [9].	25
Figura 2.3 Gráficos de energia livre de Gibbs para a reação de fotólise da água. Em: (a) sem fotocatalisador; e (b) com fotocatalisador. Círculo vermelho representa o estado de energia livre do sistema com a presença dos portadores de carga gerados por processo de fotocatalise e espécies químicas intermediárias da reação. Adaptado de [18].	26
Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix indicando o desvio dos potenciais associados às semi-reações de oxi-redução da água. Adaptado de [20].	27
Figura 2.5 Representação do nível de Fermi (E_f) em relação aos níveis das bandas VB e CB com as respectivas distribuições do número de portadores gerados para os casos: (a) intrínseco; (b) tipo-n; (c) tipo-p. Adaptado de [21].	30
Figura 2.6 Representação esquemática da heterojunção de semicondutores com alinhamentos: (a) Tipo I; (b) Tipo II. Adaptado de [24].	32
Figura 2.7 Diagrama da estrutura eletrônica e de bandas para heterojunção de semicondutores PN. Adaptado de [26].	33
Figura 2.8 Representação da célula unitária para as fases cristalinas do TiO_2 : (a) Rutilo; (b) Anatásio [31] [32].	35
Figura 2.9 Diagrama de Pourbaix dos sistemas: (a) Cu-Ti-O; (b) Fe-Ti-O. Indicado nos diagramas a faixa de pH de estabilidade química em que o sistema apresenta apenas fases sólidas (i.e.: não dissociadas), associado aos potenciais de oxi-redução da água [37].	37
Figura 2.10 Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Fe_2TiO_5 ; (b) $FeTi_2O_5$ [42] [43].	38
Figura 2.11 Diagrama ternário do sistema Fe-Ti-O para 1000 °C. Destaque para a região de formação da fase Fe_2TiO_5 [47] [46].	39
Figura 2.12 Representação da célula unitária para a fase cristalina Fe_2O_3 [48].	40
Figura 2.13 Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Cu_3TiO_4 ; (b) $Cu_3TiO_4(2)$ [51].	42
Figura 2.14 Diagrama ternário do sistema Cu-Ti-O para 955 °C. Destaque para a região de formação da fase Cu_3TiO_4 [52].	43

Figura 2.15 Diagrama calculado e experimental da pressão parcial de O_2 na formação da fase Cu_3TiO_4 [52].	44
Figura 2.16 Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Cu_2O ; (b) CuO [55] [57].	45
Figura 3.1 Representação esquemática do processo de formação das amostras preparadas.	47
Figura 3.2 Fotografias dos equipamentos utilizados no preparo de amostras: (a) Rotavapor IKA RV10; (b) Forno Brasimet.	49
Figura 3.3 Representação esquemática do processo de síntese das amostras preparadas: (a) Mistura dos materiais; (b) Síntese por Impregnação via Úmida; (c) Pós-tratamento térmico.	50
Figura 3.4 Ilustração dos mecanismos de reflexão especular (SR) e difusa (DR) pela incidência de radiação em um sólido. Adaptado de [62].	54
Figura 3.5 Desenho esquemático do sistema espectrofluorímetro utilizado para as medidas de PLS [65].	56
Figura 3.6 Representação esquemática dos componentes do Fotoreator projetado.	59
Figura 3.7 Vistas de desenho técnico do componente vaso reacional projetado. Em (a) vistas lateral e superior; em (b) seção interna lateral do componente.	60
Figura 3.8 Registro de atividades de operacionalização do Sistema Reacional desenvolvido.	62
Figura 3.9 Espectros de emissão dos LEDs utilizados no sistema de iluminação desenvolvido. Em (a) sem a presença de filtro UV ($\lambda > 400$ nm); em (b) com a presença de filtro UV ($\lambda > 400$ nm).	64
Figura 3.10 Representação esquemática dos sistemas de medição: (a) Tubo em 'U'; (b) Eudiômetro.	65
Figura 3.11 Em (a) fotografia do sistema reacional desenvolvido; em (b) representação esquemática dos componentes do sistema reacional desenvolvido.	66
Figura 3.12 Ajuste da curva de calibração do sistema reacional.	68
Figura 3.13 Protocolo para testes de fotólise no sistema reacional desenvolvido.	71
Figura 4.1 Fotografias das amostras preparadas. Da esquerda para direita: (1) TiO_2 ; (2) SFe; (3) SCu; (4) PNFe; (5) PNCu;	72
Figura 4.2 Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra TiO_2 .	73
Figura 4.3 Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra SFe.	74
Figura 4.4 Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra PNFe.	75
Figura 4.5 Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra SCu.	76
Figura 4.6 Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra PNCu.	77

Figura 4.7 Imagem de MEV da amostra SFe. (a) Imagem por elétrons secundários em x10.000; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x20.000.	80
Figura 4.8 Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SFe. Em (1) e (2) espectro obtido em partícula clara, associado a fase Fe_2TiO_5 ; em (3) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .	81
Figura 4.9 Imagem de MEV da amostra SCu. (a) Imagem por elétrons secundários em x2.000; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x2.000; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000.	83
Figura 4.10 Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SCu. Em (1) e (4) espectro obtido em partícula clara, associado as fases CuO e Cu_3TiO_4 ; em (2) e (3) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .	84
Figura 4.11 Imagem de MEV da amostra PNFe. (a) Imagem por elétrons retroespalhados em x1.200; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x20.000.	86
Figura 4.12 Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra PNFe. Em (1) espectro obtido em partícula clara, associado a fase Fe_2TiO_5 ; em (2) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .	87
Figura 4.13 Imagem de MEV da amostra PNFe. (a) Imagem por elétrons retroespalhados em x140; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x1.300; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x9.000.	89
Figura 4.14 Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SCu. Em (1) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 ; em (3) e (4) espectro obtido em partícula clara, associado as fases CuO e Cu_3TiO_4 .	91
Figura 4.15 Curva DSC/TGA para a amostra SFe.	92
Figura 4.16 Curva DSC/TGA para a amostra SCu.	92
Figura 4.17 Categorização de diferentes elementos químicos em função do efeito na taxa de transformação anátasio-rutilo observada. No gráfico relação da razão do raio iônico pela valência do elemento químico com os efeitos de inibição/promoção na taxa de transformação [16].	97
Figura 4.18 Gráfico de Tauc para as amostras preparadas: TiO_2 (cinza); SFe (amarelo); SCu (verde claro); PNFe (laranja); PNCu (verde escuro).	100
Figura 4.19 Gráfico de Tauc da amostra TiO_2 sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.	102
Figura 4.20 Gráfico de Tauc da amostra SFe sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.	103
Figura 4.21 Gráfico de Tauc da amostra SCu sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.	104
Figura 4.22 Gráfico de Tauc da amostra PNFe sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.	105
Figura 4.23 Gráfico de Tauc da amostra PNCu sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.	105

Figura 4.24 Espectro de fotoluminescência para as amostras: TiO_2 (cinza); SCu (verde claro); PNCu (verde escuro).	107
Figura 4.25 Espectro de fotoluminescência para as amostras: TiO_2 (cinza); SFe (amarelo); PNFe (laranja).	108
Figura 4.26 Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação. Na esquerda código de cores associado aos testes de referência e aos testes com iluminação UV e UV+Vis para as amostras: TiO_2 ; SFe ; SCu ; PNFe ; e PNCu .	110
Figura 4.27 Diagramas de banda de energia sugeridos para as amostras contendo: (a) TiO_2 e Fe_2TiO_5 ; (b) TiO_2 , Fe_2TiO_5 e Fe_2O_3 .	113
Figura 4.28 Diagramas de banda de energia sugeridos para as amostras contendo TiO_2 , CuO e Cu_3TiO_4 , considerando diferentes valores de potencial de energia para o material Cu_3TiO_4 . Em (a) VB dentro da faixa de potencial para fotólise da água; (b) CB dentro da faixa de potencial para fotólise da água; e (c) VB e CB fora da faixa de potencial para de fotólise da água.	115
Figura A.1 Isotermas de fisissorção de N_2 para as amostras: (a) TiO_2 ; (b) SFe ; (c) SCu ; (d) PNFe ; (e) PNCu . Em preto pontos experimentais de adsorção; em vermelho pontos experimentais de dessorção.	129

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Tabela de amostras preparadas.	46
Tabela 3.2	Tabela de proporção dos materiais utilizados nas amostras preparadas.	48
Tabela 3.3	Tabela de dados de calibração do sistema reacional	68
Tabela 4.1	Tabela de resultados de band-gaps calculados e comprimentos de onda equivalente (λ_{eq}) para as amostras preparadas.	106
Tabela 4.2	Tabela de resultados de área superficial específica para as amostras preparadas.	109
Tabela 4.3	Tabela de resultados dos testes de desempenho por massa específica para as amostras preparadas.	112

Lista de Abreviaturas

- ϵ – Coeficiente de absorção molar
 μ – Mobilidade portadores de carga
 ϕ – Rendimento quântico
 ρ – Densidade do líquido
 S_0 – Área específica
BET – Método de BET
CB – Banda de Condução
DR – Reflexão Difusa
DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria de Varredura Diferencial
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersa
Ef – Energia de Fermi
Eg – Energia de Band-Gap
 e^- – Portador de carga negativo (elétron)
F(R) – Função de Kubelka-Munk
G – Energia livre de Gibbs
g – Gravidade
GOF – Goodness of Fit
 h^+ – Portador de carga positivo (buraco)
K – Fator de absorção da luz
LED – Diodo emissor de Luz
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
 $M_x(NO_3)_z$ – Nitratos Metálicos
 M_xO_z – Óxidos Metálicos
 $M_xTi_yO_z$ – Titanatos Metálicos
NHE – Normal Hydrogen Electrode
PA – Para análise: utilizado para denominação de reagentes de alto grau de pureza
P25 – TiO_2 comercial DEGUSSA-P25
PLS – Fotoluminescência
PN – Heterojunção de semicondutores tipo-p/tipo-n
R – Reflectância
S – Fator de espalhamento da luz

SR – Reflexão Especular
TGA – Termogravimetria
UV – Luz Ultravioleta
VB – Banda de Valência
Vis – Luz Visível

1

Introdução

O uso de fotocatalisadores para conversão e armazenamento da energia solar em combustíveis alternativos, como a produção de gás H_2 , ganhou subitamente grande atenção desde a descoberta do processo da quebra da água por fotocátalise em 1972 [1]. Apesar disso, a eficiência das reações de fotocátalise sob iluminação solar é, ainda hoje, extremamente limitada em função da fotoativação dos principais fotocatalisadores comerciais utilizar iluminação na região ultravioleta (UV), presente em apenas 5% do espectro solar (figura 1.1) [2].

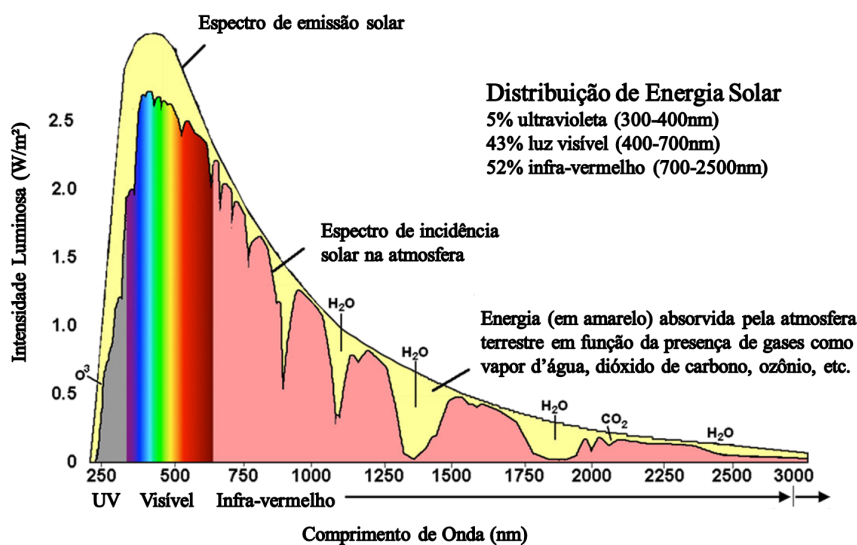


Figura 1.1: Distribuição de intensidade luminosa do espectro de emissão solar. Adaptado de [3].

Durante os últimos dez anos, uma variedade de estratégias tem sido empregada para aprimorar a eficiência desses materiais sob iluminação visível como, por exemplo, alterações na morfologia, incorporação de elementos dopantes, e a formação de heterojunções pela combinação de semicondutores com outros materiais. Dentre essas estratégias, a construção de heterojunções é a que tem atraído maior atenção devido aos seus recentes bons resultados

em aprimorar a atividade fotocatalítica e, principalmente, permitir um grande controle não apenas de propriedades físicas, mas eletrônicas do material [4].

Em contraste com fotocatalisadores tradicionais, fotocatalisadores contendo heterojunções apresentam mecanismos que favorecem a separação do par elétron/buraco de forma a minimizar o desperdício de energia pela recombinação dos portadores de carga. Dentre os possíveis semicondutores para a aplicação, os óxidos metálicos têm atraído grande atenção pela sua facilidade de obtenção, tendo sido vastamente estudados nos últimos anos. Apesar disso, grande parte dos materiais estudados demonstrou baixa atividade fotocatalítica no espectro visível e/ou uma baixa estabilidade química.

O presente trabalho buscou o desenvolvimento de um novo material híbrido, composto pelo crescimento e formação de titanatos metálicos suportados em partículas de TiO_2 com a formação de heterojunções para aplicação na região do espectro visível. Titanatos do tipo $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, onde M é um metal de transição, foram pouco reportados na literatura, apesar de apresentarem propriedades únicas como band-gap com transição de orbitais d-d, baixa energia de ativação e baixo custo. Além disso, o controle de defeitos na estrutura desses materiais possibilita a geração de impurezas doadoras ou aceitadoras, permitindo a criação de estruturas do tipo PN. Neste trabalho foi investigada a influência no desempenho de fotoativação de heteroestruturas de titanatos de Fe e Cu crescidos sobre TiO_2 para aplicação na produção de gás H_2 pela reação de fotólise da água utilizando luz visível.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Fotocatálise

2.1.1

Mecanismos de Fotoativação

De forma geral as reações de fotocatalise são determinadas principalmente por três processos: (1) fotoativação e geração de portadores de carga, elétrons (e^-) e buracos (h^+); (2) separação e transporte dos portadores até a superfície; e (3) reações catalíticas heterogêneas na superfície do fotocatalisador [5].

Para que um semicondutor apresente bons resultados para aplicações em fotocatalise, a estrutura do material deve apresentar uma série de requisitos associados a cada uma das etapas dos processos descritos anteriormente. Primeiramente o semicondutor deve apresentar uma eficiente absorção de energia luminosa para geração dos portadores de carga em sua estrutura. O espectro de fotoativação deve ocorrer preferencialmente na faixa da luz visível permitindo um aproveitamento máximo da irradiação solar pelo material [2]. A propriedade de absorção de energia luminosa por um semicondutor é governada pela sua energia de band-gap (E_g) além do seu coeficiente de absorção molar (ϵ), que relaciona a fração de intensidade luminosa que não é perdida por outros processos de espalhamento de luz em sua estrutura. Em seguida, a separação dos portadores de carga gerados deve ocorrer de forma a reduzir a sua taxa de recombinação e, consequentemente, uma perda de eficiência no processo fotocatalítico. A dissociação espontânea dos portadores de carga ocorre naturalmente para os casos em que a energia de ligação dos portadores é menor do que a energia térmica a temperatura ambiente (25 m eV), ou seja, para maiores valores de potencial do redução das bandas de valência (VB) e condução (CB). A dissociação dos portadores pode ainda ocorrer de forma facilitada pelo acoplamento da estrutura de bandas de dois semicondutores ou pela redução do tamanho de partícula do material com a influência do potencial de redução da interface sobre a sua estrutura. Após a dissociação

dos portadores gerados deve haver a sua difusão até a superfície, para sítios interfaciais em que ocorrerão as reações químicas de interesse por processos de catálise heterogênea. A difusão dos portadores na rede do material é caracterizada pelas mobilidades (μ) dos elétrons e buracos gerados. Por fim, para que seja possível a transferência dos portadores de carga para as espécies reacionais faz-se necessário que as bandas de valência (VB) e de condução (CB) do material apresentem posicionamentos compatíveis com os potenciais de oxi-redução das reações de interesse. A eficiência da etapa de transferência dos portadores, entretanto, não é determinada apenas pelas propriedades da estrutura do material, mas também pela estrutura eletrônica da interface com o meio [6].

Compreendidos as principais mecanismos envolvidos, a viabilidade e eficiência de um dado sistema fotocatalítico podem ser determinadas pela soma e sinergia de cada um dos processos anteriormente descritos em termos **termodinâmicos** e **cinéticos** [7].

• Aspectos Termodinâmicos

O mecanismo de fotocatalise é usualmente explicado com o diagrama de bandas conforme apresentado na figura 2.1. No exemplo, um elétron da camada de valência (VB) é excitado para uma vacância da camada de condução (CB) pela absorção de um fóton de energia igual ou superior à energia de band-gap do material.

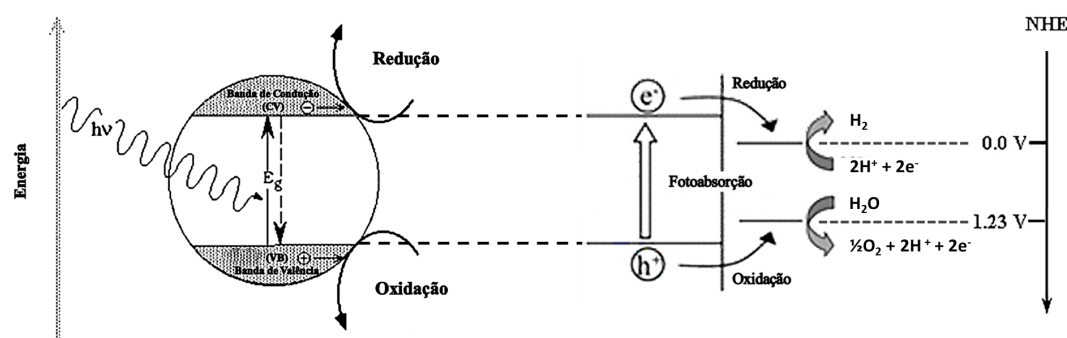


Figura 2.1: Desenho esquemático de processo fotocatalítico com a representação do diagrama de bandas para um semicondutor e os potenciais de redução (NHE). No esquema representado, exemplo das semireações de oxidação e redução da fotólise da água. Adaptado de [8].

Em termos termodinâmicos qualquer fenômeno espontâneo deve ocorrer necessariamente com uma diminuição da energia livre total do sistema. Para o diagrama de bandas apresentado, o estado de menor energia é atingido quando se obtém o máximo de estados de baixa energia ocupados, minimizando a energia do sistema. Em função disso associa-se aos níveis de energia um ‘potencial de redução’, indicando a sua maior ou menor tendência de receber elétrons e ser ocupado/ reduzido. Destaca-se nesse sentido a notação particularmente útil de descrever os diagramas de bandas em função do potencial padrão de redução do hidrogênio (NHE, Normal Hydrogen Electrode), permitindo a correlação direta com os potenciais de oxi-redução para diferentes sistemas químicos.

No exemplo do diagrama de bandas apresentado, as posições das bandas CB e VB determinam a capacidade de oxi-redução dos elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados, uma vez que esses portadores sofrem um processo de relaxação térmica para os potenciais mínimos e máximos de CB e VB, respectivamente, imediatamente após o mecanismo de fotoativação [9]. Desse modo, é possível prever quais transições eletrônicas são possíveis de se ocorrer a partir dos potenciais de redução a que o semicondutor está exposto.

Descartando-se a hipótese, temporariamente, de recombinação dos portadores de carga gerados, é possível prever que elétrons com potencial de CB irão migrar para regiões com maior potencial de redução (reduzindo sua energia), enquanto os buracos com potencial de VB migrarão para regiões de menor potencial de energia, ou seja, um elétron irá ocupar seu lugar (reduzindo sua energia). A compreensão dos níveis de energia em termos dos seus respectivos potenciais de redução simplifica a compreensão termodinâmica do processo de fotocatalise a ter sempre um fluxo de elétrons na direção de ocupar os menores estados de energia.

Dessa forma, invariavelmente se o semicondutor estiver associado a uma espécie reacional, a outro semicondutor, metal ou meio eletrolítico, sempre se observará o fenômeno de transferência de elétrons na direção de níveis com maior potencial de redução e, por evidência, a transferência de buracos no sentido contrário. Dessa forma, é possível prever que para que determinado substrato seja reduzido este deve apresentar potencial de redução maior do que CB e, ao contrário, para que determinado substrato seja oxidado este deve apresentar potencial de redução menor do que VB.

Em reações de fotocatalise, portanto, a etapa condicional para que uma reação ocorra é a transferência de elétrons entre o semicondutor e as espécies reacionais, diretamente relacionado ao potencial das bandas VB e

CB do semiconductor. Apesar disso, embora as propriedades de band-gap (E_g) sejam bem conhecidas para a maioria dos semicondutores, infelizmente, as propriedades de potencial de redução de bandas não foram determinadas com precisão para a maioria dos fotocatalisadores [10].

Apesar de não abordado com profundidade nesse trabalho, destaca-se também a criticidade em se predizer corretamente os níveis do potencial de redução das bandas CB e VB no meio reacional em que estão inseridos. Isso porque, assim como exposto nesta seção, a ocorrência de diferença do potencial do semiconductor em relação ao meio eletrolítico, implica, necessariamente, na transferência de elétrons para aquele que apresentar maior potencial de redução. O acúmulo ou escassez dessas cargas na superfície do fotocatalisador resulta na alteração dos potenciais originais do material, desviando os valores observados para CB e VB e, eventualmente, implicando em uma configuração termodinâmica desfavorável para a promoção das reações de interesse [11].

• Aspectos Cinéticos

Sempre que um determinado fotocatalisador nas condições reacionais satisfizer aos requisitos termodinâmicos para promoção das reações de interesse, o processo fotocatalítico pode ocorrer. O desempenho das reações envolvidas, entretanto, como a eficiência fotocatalítica, taxa de reação, seletividade química, etc., estão diretamente associadas aos fatores cinéticos dessas reações.

Em termos cinéticos as reações de fotocatalise apresentam grande similaridade com processos de catálise heterogênea, onde é necessária a adsorção e posterior reação das espécies reacionais. Diferentemente dos aspectos termodinâmicos, o número de variáveis com influência no estudo da cinética de reações é extenso, sendo útil o seu agrupamento de acordo com o local e etapa em que ocorrem no processo de fotocatalise. De forma geral, podendo ser classificados como: (1) processos intrínsecos, que ocorrem na estrutura do semiconductor; (2) processos interfaciais; e (3) processos no meio reacional [12].

Os **processos intrínsecos** influenciam diretamente na dinâmica de mobilidade e geração/ destruição dos portadores de carga antes que estes alcancem à superfície do material. A recombinação dos portadores de carga elétrons e buracos ocorre na estrutura dos fotocatalisadores, reduzindo a eficiência quântica na conversão de portadores gerados em reações químicas [9]. Importante se enfatizar que para o TiO_2 , por exemplo, mais de 90% dos pares elétron-buraco se recombina em menos de 10 ns e, conseqüentemente,

o número de portadores gerados que alcançam a superfície do fotocatalisador é muito limitado [13].

As propriedades que mantêm correlação com a taxa de recombinação e a mobilidade dos portadores de carga na rede são relacionados à própria estrutura e composição do material como a presença das fases cristalinas, os planos de superfície, morfologia, tamanho de cristalito, impurezas, vacâncias e outros defeitos da rede cristalina. Apesar de intrínsecos, esses parâmetros são frequentemente otimizados pela redução no tamanho de partículas, efeito de dopagem e formação de heteroestruturas [13].

Os **processos interfaciais** podem ser abordados de forma semelhante a mecanismos de catálise heterogênea, buscando-se identificar quais as etapas limitantes do processo e predizendo as taxas em que a reação fotocatalítica ocorre.

Ao contrário de reações químicas tradicionais em fase homogêneas, a cinética reacional na superfície de um sólido, como um catalisador ou fotocatalisador, apresenta diferenças significativas na sua interpretação. Em particular para reações envolvendo fotocatalisadores, as reações não podem ser descritas por mecanismos cinéticos tradicionais que preveem diferentes etapas termicamente ativadas para ocorrência de uma reação. Em processos de fotocatalise, ao contrário, as reações ocorrem usualmente em uma única etapa, relacionada à capacidade de fotoativação e transferência de carga do material, independentemente de ativação térmica. Dessa forma, a descrição da cinética química para esses sistemas requer a previsão de quais outros fenômenos ocorrem predominantemente e em que situações [9].

Em geral, podemos descrever esses fenômenos para dois casos representativos. O primeiro denominado processo ‘limitado por difusão’, em que as reações de superfície e os eventos posteriores ocorrem muito rapidamente possibilitando desconsiderar a concentração das moléculas adsorvidas na superfície. Neste caso, a taxa global da reação coincide com a taxa de adsorção das moléculas do adsorbato, que por sua vez é proporcional a concentração do substrato na solução, permitindo a descrição numérica do sistema com equações tradicionais de cinéticas de primeira ordem. Para o outro caso, mais comum, o processo é denominado “limitado pela superfície” e a adsorção na superfície é mantida em equilíbrio durante o avanço da reação, com a taxa global coincidindo com a taxa de reação na superfície, ou seja, com a taxa de reação de e^- e h^+ com substratos adsorvidos à superfície [9].

Para os casos em que as taxas de reação não possam ser descritas por cinéticas de primeira ordem, portanto, a proposição do mecanismo de cinética química é determinante para a correta compreensão do sistema. Segundo Ohtani [7], uma boa aproximação para o estudo desses tipos de sistema é a aproximação de estado estacionário ("steady state approximation") aplicada para processos fotoquímicos. Na aproximação, o cálculo da taxa reacional do sistema é possível em função da concentração das espécies reacionais no meio e o rendimento quântico (ϕ) registrado. De forma que, uma das vantagens destacadas para sistemas fotocatalíticos é a consideração direta do efeito da intensidade luminosa na taxa reacional do sistema [14].

O rendimento quântico (ϕ) de uma reação fotocatalítica descreve a quantidade de reações promovidas por fótons absorvidos pelo fotocatalisador e é uma medida direta da eficiência do sistema fotocatalítico, descrito conforme a equação 2-1. O valor calculado para uma reação por fotocatalise pode ser aproximado, por exemplo, utilizando-se os dados dos produtos formados e a potência de iluminação utilizada dividida pela energia dos fótons incidentes [15].

$$\phi = \frac{\text{\#reações promovidas}}{\text{\#fótons absorvidos}} \quad (2-1)$$

Por fim, os **processos no meio reacional** são relacionados a etapas intermediárias e de transferência de massa das espécies reacionais no meio. Esses processos podem apresentar grande influência de variáveis externas como grau de agitação, temperatura, etc [12]. Destaca-se dentre esses, entretanto, o de fotoreação indireta, em que a reação de interesse ocorre por intermédio de uma espécie química do meio. Nesses casos, as reações fotocatalíticas podem ser favorecidas pela presença de espécies que se oxidem/ reduzam preferencialmente, produzindo radicais com elétrons desemparelhados capazes de favorecer outras reações, por exemplo, com reagentes que adsorvam fracamente à superfície do fotocatalisador. Exemplos de radicais em meios atmosféricos e aquosos incluem a formação de H^+ , $\bullet OH$ e $\bullet O_2$ [16].

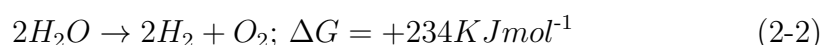
2.1.2

Fotólise da Água

A reação de fotólise da água ou simplesmente quebra da água é sem dúvida a reação mais estudada no tema de fotocatalise, tendo ganho subitamente grande atenção desde a descoberta do seu processo por fotocatalisadores de TiO_2 em 1972 [1]. A reação possui significativo apelo tecnológico por re-

presentar uma das mais promissoras rotas de armazenamento de energia solar pela produção de gás H_2 [17].

Na reação de quebra da água mediada por fotocatalise, a ativação de um fotocatalisador com estrutura de bandas adequada permite geração de portadores de carga responsáveis pela promoção das semi-reações de oxirredução da água com a formação de gás H_2 . No processo, moléculas de água se oxidam pela transferência de buracos presentes na VB com a formação de moléculas de O_2 e íons H^+ . A presença de íons H^+ na superfície do fotocatalisador permite a ocorrência de reações de redução pela transferência de elétrons da CB e a formação de gás H_2 . A equação de formação do gás H_2 pode ser observada na equação 2-2 [17].



A equação de fotólise da água expressa a principal característica das reações mediadas por fotocatalise de permitir a promoção de reações com $\Delta G > 0$. De acordo com os conceitos mais gerais de termodinâmica, a afirmação anterior não pode ser verdadeira o que, obviamete, não está incorreto. Na verdade, reações fotocatalíticas, permitem a ocorrência de reações no sentido oposto do previsto pela energia livre de Gibbs quando observados apenas os estados iniciais e finais dos componentes da reação. Dessa forma, ao considerarmos também o acréscimo de energia ao sistema pela absorção da luz pelos fotocatalisadores fica evidente a redução da energia livre de Gibbs pelo sistema (figura 2.2) [9].

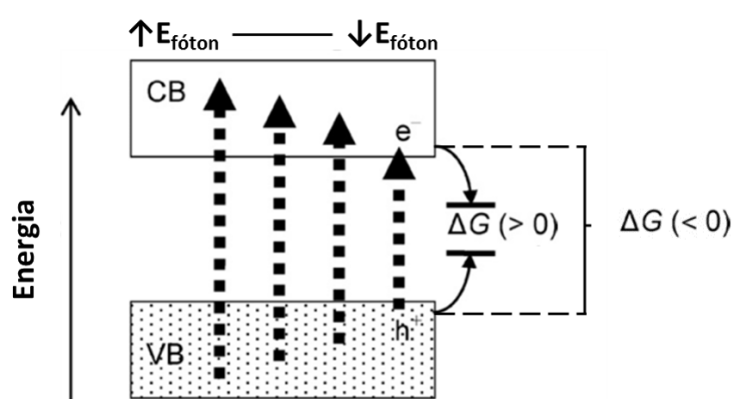


Figura 2.2: Desenho esquemático da representação do processo de conversão de energia luminosa em energia livre do sistema, associado aos portadores de carga e^- e h^+ . Na representação, diminuição da energia livre do sistema promove reação química não espontânea com $\Delta G > 0$. Adaptado de [9].

Diferente de um catalisador convencional que reduz a energia de ativação de uma reação química, favorecendo a ocorrência de uma reação que procede de forma espontânea, o uso de fotocatalisadores pode favorecer a ocorrência de reações não-espontâneas, com variação positiva de energia livre de Gibbs. De outra forma, reações de fotocatalise possuem a capacidade de armazenar energia, por exemplo, pela reação de quebra da água e produção de H_2 , conforme reportado [9]. Importante destacar que a propriedade de produzir reações termodinamicamente desfavoráveis utilizando-se energia da luz garante aos fotocatalisadores a possibilidade de promover em condições ambiente reações que de outras forma precisariam da aplicação de grande energia em termos de temperatura (ou pressão), gerando grande expectativa na sua aplicação para a área de conversão de energia solar [17].

Para a fotólise da água, o aumento da energia do sistema se dá pela adição das espécies intermediárias de mais alta energia: e^- e h^+ . Um ponto importante a se destacar para sistemas fotocatalíticos é que mesmo nos casos em que a energia da luz absorvida seja superior ao band-gap do semiconductor utilizado, o potencial de redução dos portadores de carga e^- e h^+ são fixos ao nível de energia do mínimo de CB e máximo de VB, respectivamente [9]. Sendo assim, a energia adicionada a sistemas fotocatalíticos não é necessariamente a do fóton incidente, mas a das espécies eletrônicas geradas. A figura 2.3 apresenta o mecanismo para o caso da fotólise da água.

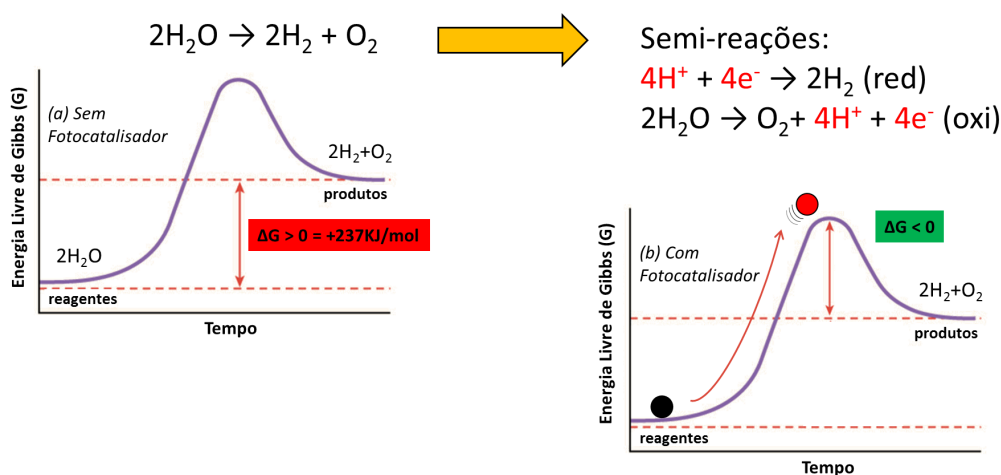


Figura 2.3: Gráficos de energia livre de Gibbs para a reação de fotólise da água. Em: (a) sem fotocatalisador; e (b) com fotocatalisador. Círculo vermelho representa o estado de energia livre do sistema com a presença dos portadores de carga gerados por processo de fotocatalise e espécies químicas intermediárias da reação. Adaptado de [18].

Além disso, como foi possível compreender dos processos envolvidos na reação de fotólise da água, e amplamente discutido na seção anterior, é necessário que os portadores de carga gerados possuam potencial de redução compatíveis com os necessários para cada uma das semi-reações de oxi-redução da água. Portanto, duas condições são necessárias: (1) um potencial de redução para VB maior que a semi-reação de oxidação do H_2O ; e (2) um potencial de redução para CB menor que a semi-reação de redução do H_2 [19].

Semelhante ao caso abordado anteriormente, entretanto, em que ocorre o desvio das bandas de energia quando em contato com meios eletrolíticos com diferentes potenciais, também para as reações químicas observa-se o fenômeno de alteração dos potenciais de redução devido a alterações no nível de energia do sistema reacional em que ocorrem. Para o caso em que ocorram na presença de meios contendo espécies carregadas como H^+ , por exemplo típico de reações na fase aquosa, a variação de pH terá efeito determinante nos potenciais de redução tanto das semi-reações (figura 2.4) como das bandas VB e CB dos fotocatalisadores, devendo ser considerado.

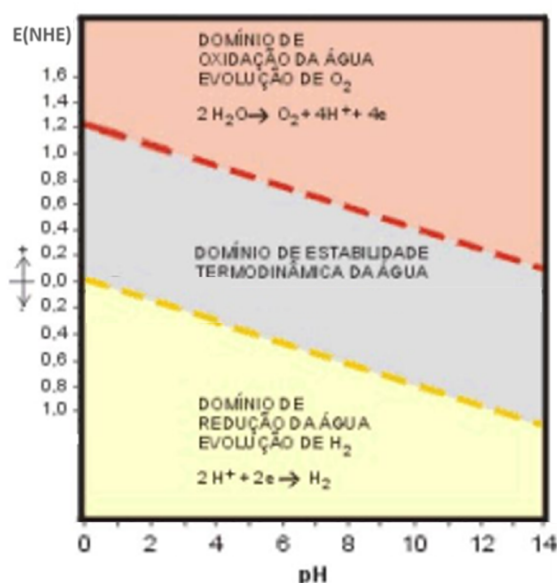


Figura 2.4: Diagrama de Pourbaix indicando o desvio dos potenciais associados às semi-reações de oxi-redução da água. Adaptado de [20].

Em contraposição a ser considerado um processo relativamente simples e limpo, sem a produção de subprodutos, uma das mais importantes limitações do processo de fotólise da água é a de que o processo para sistemas contendo água pura apresenta baixíssima eficiência. A observação está correlacionada ao fato do processo de oxi-redução da água envolver subetapas de oxidação,

com no mínimo a transferência de 4 elétrons por molécula reagida. Dessa forma, o uso de fotocatalisadores tradicionais associado a sua elevada taxa de recombinação eletrônica tornam o processo extremamente ineficiente. Para contornar esse problema, o uso de moléculas de sacrifício como doadores de elétrons aprimora consideravelmente a produção de H_2 , uma vez que os buracos h^+ sejam capturados por essas moléculas reduzindo significativamente a taxa recombinação observada. Além disso, como não há produção do gás O_2 , a reação contrária e termodinamicamente espontânea de formação da água é suprimida, aumentando ainda mais as taxas de formação de H_2 . Álcoois simples como CH_3OH podem ser adicionadas à solução aquosa com esse propósito com o revés, entretanto, desses aditivos ocasionarem a geração de produtos secundários que devem ser eliminados, consequentemente reduzindo a sustentabilidade do processo [13]

2.1.3

Fotocatalisadores

Como já discutido neste trabalho, é de amplo conhecimento que o processo de fotocatálise envolve a fotoativação de elétrons (e^-) e buracos (h^+) em materiais semicondutores, que migram até a superfície do material possibilitando as reações de oxi-redução de moléculas adsorvidas ao fotocatalisador.

A aplicação desses materiais para uso como fotocatalisadores envolve a otimização de diferentes propriedades físicas da sua estrutura para aplicação em sistemas fotocatalíticos específicos. Conforme reportado por Pan [4] dentre os principais requisitos relacionadas ao material semicondutor para uma elevada atividade fotocatalítica estão: (1) energia de band-gap; (2) taxa de recombinação; (3) potencial eletroquímico de bandas; e (4) área superficial. Adicionalmente a todos esses requisitos, a seleção de semicondutores para uso em sistemas de fotocatálise deve também satisfazer restrições mais gerais, de estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo dos materiais.

Destacando-se apenas as propriedades relacionadas a atividade fotocatalítica, segundo o autor, primeiro é necessário que o semicondutor apresente uma energia de banda otimizada para a máxima utilização da iluminação disponível. Segundo, a fotoativação e separação elétron/buraco deve ser eficiente e a mobilidade de cargas deve ser alta para que ocorra um transporte eficiente dos portadores do interior do semicondutor para a superfície. Terceiro, além da energia de band-gap e mobilidade dos portadores de carga, o potencial das bandas de valência (VB) e condução (CB) possui especial importância por definir as reações possíveis de serem promovidas pelo semicondutor. Finalmente,

o semicondutor deve apresentar uma alta área superficial e elevada atividade química, capaz de tornar a adsorção de moléculas mais fácil à superfície e iniciar processos de catálise heterogênea [4].

A fim de se compreender como esses requisitos se relacionam à estrutura do material, e como podemos otimizá-la, faz-se necessária a compreensão dos principais conceitos relacionados às transições eletrônicas em um semicondutor.

A estrutura de bandas e comportamento eletrônico em semicondutores têm sido largamente explicados pela teoria de bandas, quando um grande número de átomos se ligam com a formação de um sólido. A teoria prevê a formação das bandas de valência (VB) e de condução (CB) além da diferença de energia entre elas determinada de banda proibida ou band-gap (E_g). Outro conceito importante da teoria é o nível de Fermi (E_f), que caracteriza o nível de energia, ou potencial de redução eletroquímico, de um determinado sistema. Conforme anteriormente mencionado, esta é a quantidade de energia que entra em equilíbrio quando dois sistemas se comunicam eletronicamente como, por exemplo, na imersão em um meio eletrolítico ou na heterojunção de dois materiais. Nessas situações ocorre necessariamente o equilíbrio da energia, igualando-se os níveis de Fermi, pelo fluxo de portadores de carga de um sistema para o outro até que seja atingido o equilíbrio. A presença de mais ou menos portadores de carga nessas regiões altera o potencial de redução dessas estruturas, em particular para o semicondutor, das bandas CB e VB.

Em semicondutores intrínsecos, E_f se localiza próximo ao meio da banda proibida e o número de portadores de carga é igual nas bandas VB e CB, condição que denotamos como intrínseca. Para os casos em que ocorra uma desproporcionalidade do número de portadores de carga, os potenciais de VB e CB se deslocam em relação a E_f , como nos exemplos acima ou pela presença de impurezas doadoras/ aceitadoras de elétrons na estrutura do material - condição que denotamos como extrínseca. A interpretação da localização relativa do nível de Fermi em relação as bandas VB e CB, portanto, carrega informações sobre a quantidade de portadores de carga disponíveis em determinado sistema, conforme pode ser observado na figura 2.5.

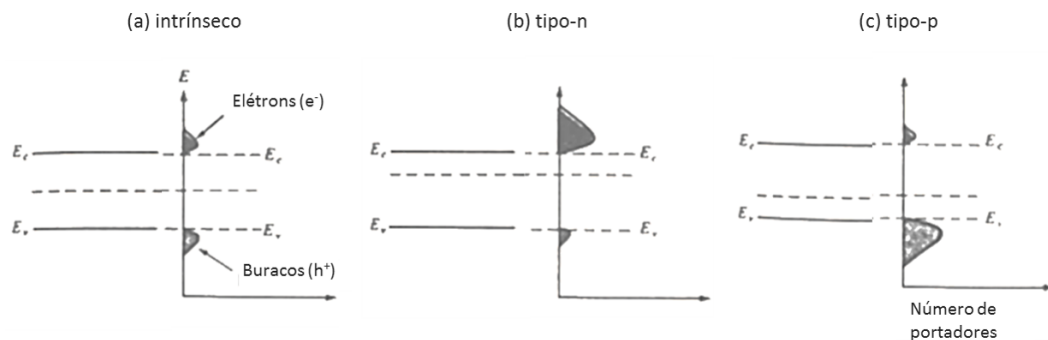


Figura 2.5: Representação do nível de Fermi (E_f) em relação aos níveis das bandas VB e CB com as respectivas distribuições do número de portadores gerados para os casos: (a) intrínseco; (b) tipo-n; (c) tipo-p. Adaptado de [21].

A capacidade de se alterar a quantidade de portadores de cargas pela adição de impurezas é conhecida como ‘dopagem’. Quando o semiconductor é dopado com átomos ‘aceitadores’ denomina-se como do tipo-p, indicando que essas impurezas atuam sendo reduzidas removendo elétrons da VB e aumentando a densidade de h^+ . Semicondutores dopados com átomos ‘doadores’ denominam-se do tipo-n, indicando que essas impurezas atuam sendo oxidadas fornecendo elétrons para CB e aumentando a densidade de e^- .

O processo de dopagem também pode ocorrer, ao contrário, pela remoção de átomos da estrutura do material, promovendo efeito semelhante, porém, neste caso, definido pela resposta dos demais átomos da rede para compensar o equilíbrio de cargas no material. Em compostos reais, por exemplo, como óxidos e sulfetos, um simples desvio da estequiometria pela presença de vacâncias é capaz de gerar impurezas doadoras ou aceitadoras caso seja o cátion ou o ânion que esteja em excesso, respectivamente, em um processo conhecido como auto-dopagem [22].

Conforme pôde ser observado até o momento, a análise das propriedades de semicondutores prevê possibilidades em se alterar o potencial de redução interfacial entre os materiais segundo a energia de Fermi das estruturas. Diretamente por mecanismos de dopagem, podemos modificar esses potenciais, pela adição ou remoção de espécies dopantes com efeito de desequilibrar a proporção dos portadores de carga no sistema. Dessa forma prevêem-se os dois principais mecanismos de otimização da estrutura de bandas dos fotocatalisadores, de dopagem e de formação de heteroestruturas.

A formação de heteroestruturas ou heterojunções pela combinação de semicondutores a outros materiais pode produzir estruturas complexas com

propriedades únicas para cada sistema formado. Dentre essas destaca-se as mais tipicamente reportadas na literatura compostas pela união de semicondutores a metais, outros semicondutores, e junções do tipo PN [23]. Destaca-se também que alterações na microestrutura e na morfologia de cada parte das heteroestruturas, como anisotropia de grãos, tamanho de partícula, etc., podem ter seu efeito potencializado ou ainda apresentar efeitos inéditos na estrutura, ampliando em muitas vezes o número de sistemas que permitem ser construídos.

De forma geral, o acoplamento do semicondutor com outro material resultará no equilíbrio dos seus respectivos potenciais eletroquímicos, ou energia de Fermi (E_f), de forma que os elétrons irão migrar dos níveis de menor potencial de redução para os de maior potencial de redução, exatamente como nos processos tradicionalmente definidos para a fotocatalise. Nesse momento, um excesso de cargas negativas (e^-) é criado no material de menor E_f , e um excesso de cargas positivas (h^+) é criado no material de maior E_f devido a transferência dos portadores de carga. Em contraste com fotocatalisadores simples, fotocatalisadores contendo heterojunções apresentam mecanismos que favorecem a separação de cargas, reduzindo a taxa de recombinação dos portadores. A combinação com semicondutores de band-gap (E_g) menores pode levar a fotoativação do conjunto no espectro visível, além de permitir o ajuste dos potenciais das bandas VB e CB de forma a tornar seletivas as reações fotocatalíticas promovidas pelo material.

Para o caso típico de junção entre dois semicondutores intrínsecos A e B, conforme exemplo da figura 2.6, o alinhamento dos níveis de Fermi dos materiais promove o fluxo de elétrons entre as duas estruturas de acordo com os potenciais de redução dos níveis de cada estrutura. Quando o potencial de VB de B for menor que o de A, elétrons de B se transferirão para A e, como resultado, buracos são transferidos de A para B. Para o caso em que o potencial de CB de B for maior que o de A, elétrons de A se transferirão para B. Neste processo, conhecido como heterojunção do tipo I, ambos os portadores de carga migram preferencialmente para uma das estruturas limitando o efeito de separação de cargas da estrutura. Alternativamente, para o caso em que o potencial de redução de CB de B for menor que o de A, elétrons de B se transferirão para A. Nesse processo, conhecido como heterojunção do tipo II, a separação e migração dos portadores fotogerados é facilitada, reduzindo a recombinação de cargas e possibilitando a migração dos portadores até a superfície para promoção de reações fotocatalíticas [24] [25].

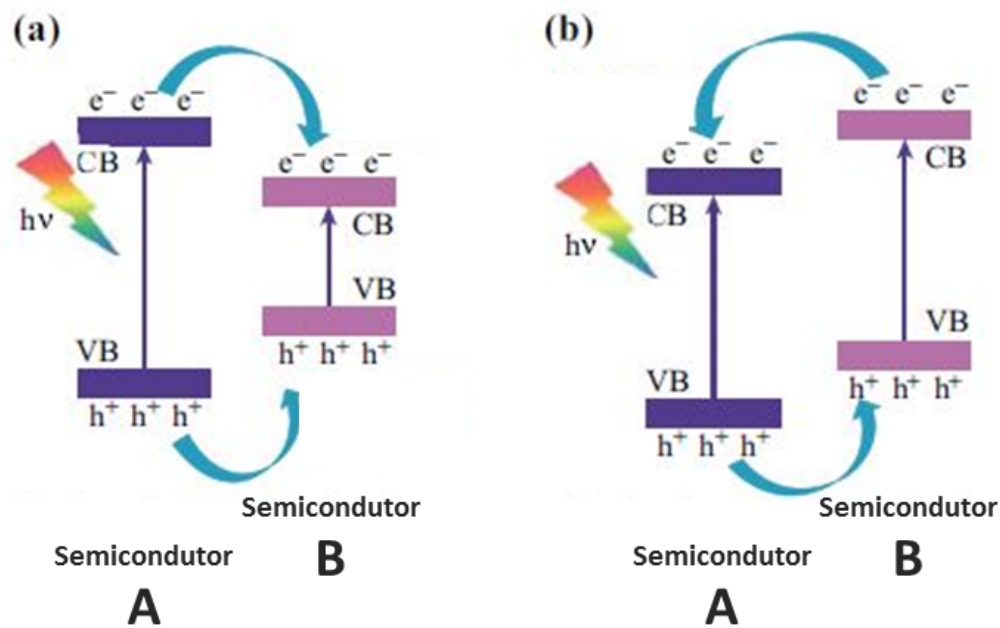


Figura 2.6: Representação esquemática da heterojunção de semicondutores com alinhamentos: (a) Tipo I; (b) Tipo II. Adaptado de [24].

Em contraste com uma heterojunção entre semicondutores intrínsecos, uma junção PN ocorre pela união de dois semicondutores, sendo um do tipo-p e outro do tipo-n. Uma vez que há o excesso de portadores de carga nessas estruturas, independente do processo de fotoativação dos materiais, a junção das estruturas permite que os elétrons (e^-) em excesso tendam a migrar para a região do tipo-p com a criação de buracos (h^+) de carga positiva na região do tipo-n. O fenômeno resulta no acúmulo de cargas em ambos os lados, com a perda de neutralidade na região de interface denominada camada de depleção (figura 2.7). O desequilíbrio de cargas nessa camada induz a formação de um campo elétrico, de forma que, em situações em que ocorra a fotogeração de novos portadores de carga na região, elétrons e buracos se difundem de forma contrária, reduzindo em muito suas chances de recombinação [26].

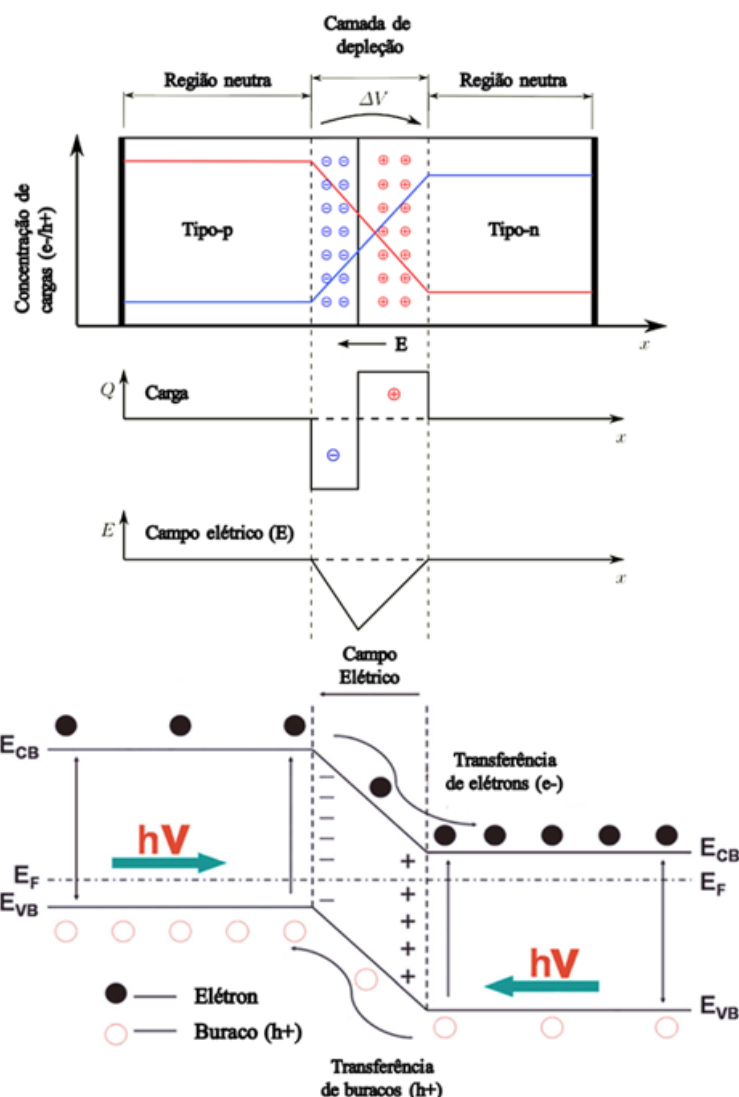


Figura 2.7: Diagrama da estrutura eletrônica e de bandas para heterojunção de semicondutores PN. Adaptado de [26].

2.2 Materiais

2.2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais amplamente utilizado em processos de fotocatalise na atualidade devido a uma série de fatores, entre eles sua alta estabilidade química, boa atividade catalítica, não toxicidade, baixo custo e uma boa combinação de estrutura eletrônica capaz, por exemplo, de promover a oxi-redução da água em um processo conhecido como a quebra ou fotólise da água.

A ocorrência natural do dióxido de titânio em pressões atmosféricas exibe três fases polimórficas: rutilo, anatásio e brookita. Enquanto o rutilo é a fase mais estável e também a sua principal forma de minério [27], ambos anatásio e brookita são metaestáveis, com a última sendo de difícil formação assim como o seu estudo [16]. As fases rutilo e anatásio são comercialmente sintetizadas com a presença de ambas apresentando impacto direto na performance fotocatalítica do material [16]. Em termos de estrutura cristalina ambas as fases rutilo e anatásio possuem átomos de titânio em coordenação octaédrica em relação ao oxigênio [28]. Para ambas as estruturas, o titânio está presente na forma Ti^{4+} representado pela forma $[TiO_6]$ indicando a coordenação octaédrica. O número de arestas compartilhadas pelo octaedro formado aumenta de 2 na fase rutilo para 4 na fase anatásio. Na estrutura do rutilo, os octaedros se conectam por arestas ao longo do eixo, com a formação de cadeias interconectadas pelo vértice através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, formando assim, uma rede tridimensional [29]. No caso do anatásio, os octaedros se conectam por aresta de modo a formar uma estrutura tridimensional com cadeias de poliedros em zig-zag [29] [30].

A rede cristalina da fase rutilo apresenta estrutura tetragonal ($P4_2/mnm$, $a=b=4,5936 \text{ \AA}$ e $c=2,9587 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) e densidade $4,13 \text{ gcm}^{-3}$, com cada célula unitária contendo 4 átomos de Oxigênio e 2 átomos de Titânio, de coordenação octaédrica [31]. Para o anatásio, a estrutura formada possui sistema tetragonal ($I4_1/amd$, $a=b=3,784 \text{ \AA}$ e $c=9,515 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) e densidade $3,79 \text{ gcm}^{-3}$, com cada célula unitária contendo 4 átomos de Oxigênio e 2 átomos de Titânio, de coordenação octaédrica [32]. A figura 2.8 apresenta as estruturas cristalinas para as fases rutilo e anatásio.

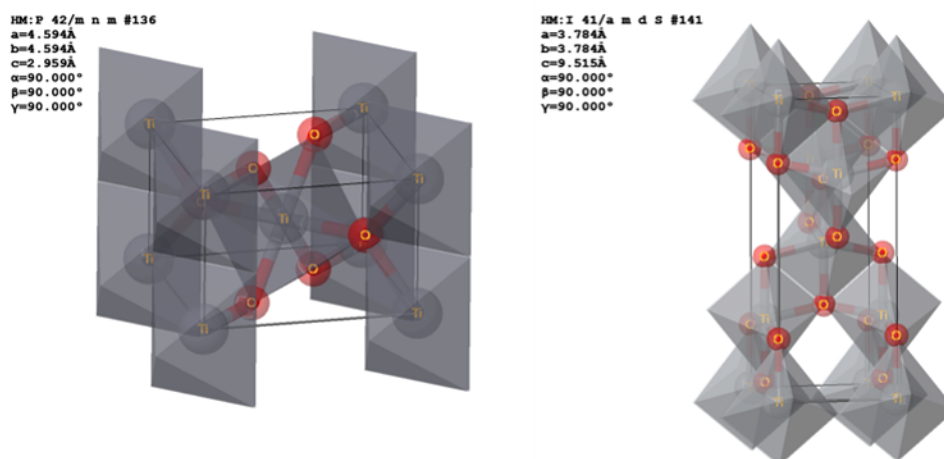


Figura 2.8: Representação da célula unitária para as fases cristalinas do TiO_2 : (a) Rutilo; (b) Anatásio [31] [32].

Apesar da fase rutilo ser considerada a fase de maior estabilidade, as diferenças na energia livre de formação entre as fases rutilo e anatásio são pequenas (menores que 15 KJmol^{-1}) [13]. Adicionalmente, devido a exposição dos diferentes planos cristalográficos associados às estruturas dos dois polimorfos, a fase anatásio apresenta uma menor energia livre de superfície que a forma rutilo, favorecendo a sua formação para pequenos tamanhos de partícula [16].

A fase anatásio pode ser facilmente obtida por mecanismos de síntese a baixa temperatura, apesar da menor energia livre da estrutura da fase rutilo. A transformação da fase anatásio para rutilo ocorre de forma irreversível, frequentemente na faixa de 600°C , com o rutilo tornando-se a fase predominante para altas temperaturas [13]. Destaca-se, entretanto, que a transformação anatásio-rutilo não possui uma única temperatura de transição, sendo seus mecanismos assim como as formas de se a inibir ou promover a transformação ainda não completamente compreendidos [16].

A estrutura de bandas das fases do TiO_2 é composta pela bandas de valência (VB) e condução (CB), formadas pela sobreposição dos orbitais $2p$ do oxigênio e pelos orbitais $3d$ dos cátions Ti^{4+} , respectivamente [13]. O potencial associado a banda de valência do material é $+2,53\text{V}$ (NHE) [33], com transição eletrônica entre bandas do tipo indireta [13]. A energia de band-gap para a fase rutilo é de $3,1 \text{ eV}$, ligeiramente inferior que o reportado para a fase anatásio de $3,2 \text{ eV}$ [34]. A ocorrência natural de vacâncias de oxigênio na estrutura do material, associadas a uma redução de íons Ti^{4+} para Ti^{3+} na rede cristalina, caracterizam o TiO_2 como um semiconductor naturalmente do tipo-n [22].

Apesar das excelentes propriedades particularmente interessantes para o seu uso para fotocatalise, o TiO_2 ainda mantém duas grandes limitações que comprometem a sua aplicação: (1) elevada energia de band-gap; e (2) alta taxa de recombinação dos portadores de carga [6]. Nesse sentido, diferentes estratégias têm sido adotadas para aprimorar a eficiência de fotoabsorção do material mantendo sua boa combinação de propriedades catalíticas.

2.2.2

Titanatos Metálicos

Titanatos metálicos são compostos inorgânicos contendo óxido de titânio além da presença de outro metal em sua estrutura. Dentre as famílias de titanatos metálicos formados, destacam-se as estruturas de óxidos ternários, como as estruturas de espinélio (MTi_2O_4), perovskita (MTiO_3), pseudobrookita (M_2TiO_5), pirocloro ($\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), além de outras formas de óxidos complexos [35]. As misturas de óxidos complexos contendo TiO_2 permitem a possibilidade de incorporar diferentes íons metálicos em diferentes estados de oxidação e estruturas cristalinas, permitindo a alteração de uma grande variedade de propriedades do material [35].

Materiais contendo titanatos metálicos são amplamente conhecidos devido as várias características vantajosas que podem apresentar como a relativa alta atividade catalítica, alta seletividade e, principalmente, alta estabilidade química. A formação desses compostos associados à presença de metais com transição de banda com orbitais d-d, entretanto, não tiveram muita atenção como fotocatalisadores apesar do seu baixo custo e relativamente altos coeficientes de fotoativação [19].

Determinados titanatos metálicos contendo orbitais d parcialmente preenchidos possuem banda de condução mais negativa que o TiO_2 , tornando-os ideais para reações de fotólise da água [17]. Além disso, a estrutura de bandas desses materiais frequentemente oferece boa estabilidade em meios aquosos (figura 2.9), com uma boa fotoestabilidade e resistência a corrosão para determinadas faixas de pH [17] [36].

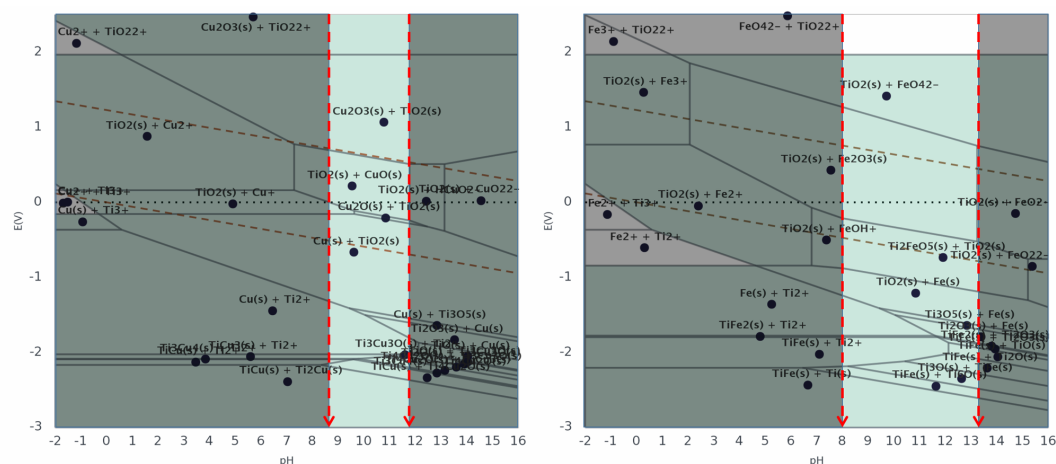


Figura 2.9: Diagrama de Pourbaix dos sistemas: (a) Cu-Ti-O; (b) Fe-Ti-O. Indicado nos diagramas a faixa de pH de estabilidade química em que o sistema apresenta apenas fases sólidas (i.e.: não dissociadas), associado aos potenciais de oxi-redução da água [37].

2.2.2.1 Titanatos de Ferro

Fe_2TiO_5 ou pseudobrookita é um dos diferentes titanatos de Fe possíveis de serem formados ao lado das fases ulvöespinélio (Fe_2TiO_4), ilmenita (FeTiO_3) e pseudobrookita ferrítica (FeTi_2O_5), este último com o qual entra em equilíbrio químico para temperaturas acima de 1140 °C.

O material é considerado um fotocatalisador promissor devido as suas boas propriedades de energia de band-gap (2,3 eV) [36], alto potencial de banda de valência (1,41 eV) [38], excelente estabilidade química e baixo custo, além de apresentar estrutura de bandas complementar ao TiO_2 para mecanismo de fotólise da água [38].

A pseudobrookita é considerada uma fase entropicamente estabilizada de fases de alta temperatura com distribuições de cátions parcialmente desorganizados [39], podendo também ser descrita como $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_{1+y}\text{O}_5$ ($y=0$) [40]. Diferentemente da forma final, com $y=1$ (pseudobrookita ferrítica), estável para altas temperaturas, a fase Fe_2TiO_5 apresenta entalpia de formação positiva e é estável devido a um significativo efeito de desordem da subrede catiônica com elevada energia de entropia [41]. O processo de transformação de uma fase para a outra segue o mecanismo de ordem-desordem, em que gradativamente, com o aumento da temperatura, ocorre o ordenamento fracionado da rede catiônica ($0 < y < 1$), com a diminuição da entropia da rede acompanhada da

aproximação dos valores de entalpia da fase estável a altas temperaturas, ou seja, a diminuição da entalpia de formação do material.

A estrutura cristalina do Fe_2TiO_5 apresenta sistema ortorrômbico (Cmcm, $a=3,739 \text{ \AA}$ $b=9,779 \text{ \AA}$ e $c=9,978 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), com 4 estruturas por célula, com os íons Fe^{3+} coordenados por 6 átomos de oxigênio ocupando aleatoriamente os interstícios 4c e 8f da rede cristalina [42]. Alternativamente para a sua fase ordenada FeTi_2O_5 , a estrutura cristalográfica é praticamente a mesma com pequena distorção da célula unitária, com $a=3,756 \text{ \AA}$ $b=9,812 \text{ \AA}$ e $c=10,093 \text{ \AA}$ [43]. Na estrutura do material, entretanto, os cátions de Fe apresentam menor estado de oxidação assumindo a forma Fe^{2+} para que ocorra a neutralidade de cargas no material. Nessa configuração ocorre o ordenamento completo da sub-rede catiônica do cristal, com os íons Fe^{2+} assumindo preferencialmente os interstícios 4c e os íons Ti^{4+} ocupando os interstícios 8f [40]. A figura 2.10 apresenta as estruturas cristalinas para as fases Fe_2TiO_5 e FeTi_2O_5 .

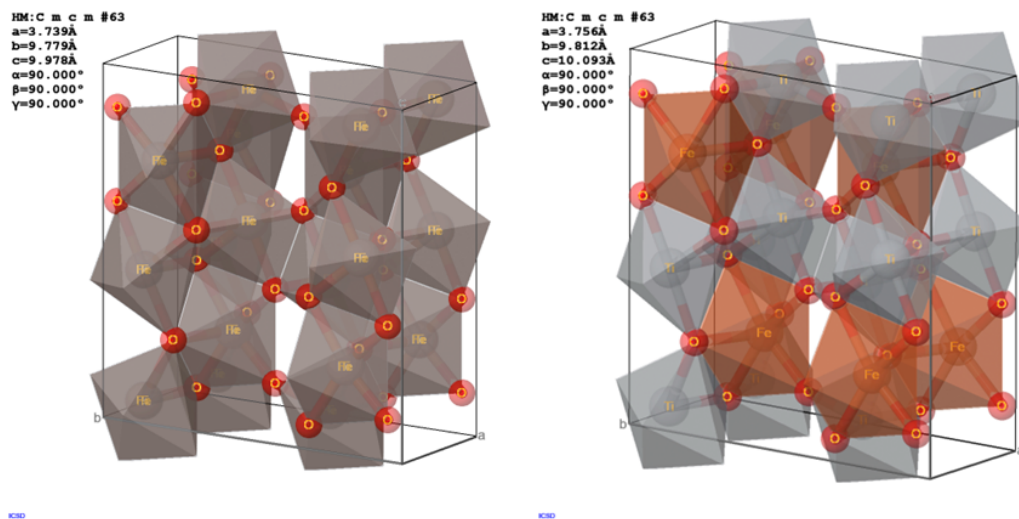


Figura 2.10: Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Fe_2TiO_5 ; (b) FeTi_2O_5 [42] [43].

O processo de formação do titanato de Fe, Fe_2TiO_5 , é, ainda hoje, pouco compreendido e alvo de discussões [40]. Muitos dos questionamentos existem em função do fenômeno de ordem-desordem apresentado pelo material, onde as composições da maior parte dos titanatos que denominamos pseudobrookita terminam não sendo completamente conhecidas, apesar das suas composições estarem próximas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ [44]. Além disso, o relato de temperaturas de equilíbrio da fase [41] divergentes da de sua formação [45], cria dúvidas sobre a real condição de equilíbrio do material.

As divergências relatadas encontram fundamentos no diagrama ternário sistema Fe-Ti-O apresentado na figura 2.11. A construção do diagrama permite a observação de que a fase Fe_2TiO_5 faz parte da linha de equilíbrio do sistema Fe_2O_3 - TiO_2 , justificando a estequiometria primária para o material. A observação do diagrama para temperaturas maiores que o equilíbrio da fase FeTi_2O_5 (não apresentado) [46] demonstra, entretanto, que também ocorre uma linha de equilíbrio entre as fases Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 [40], prevendo as concentrações de equilíbrio entre as duas fases presentes no sistema.

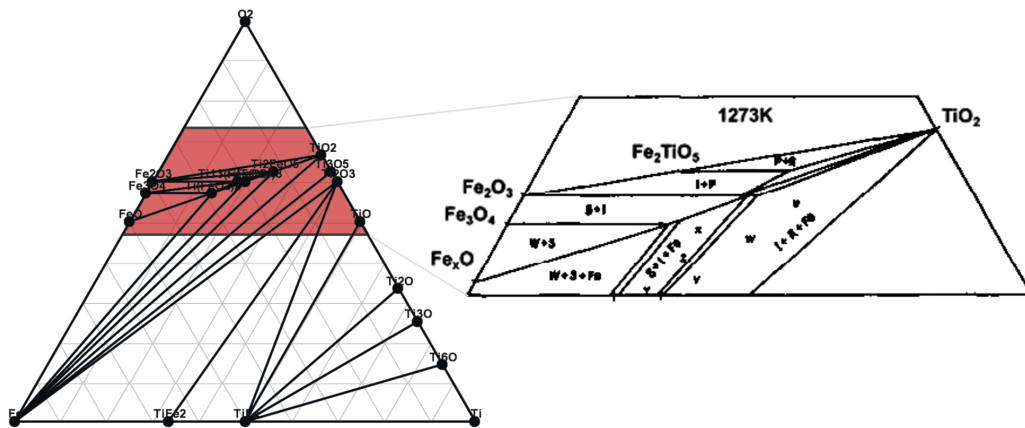


Figura 2.11: Diagrama ternário do sistema Fe-Ti-O para 1000 °C. Destaque para a região de formação da fase Fe_2TiO_5 [47] [46].

Segundo Grey et al [41] as fases FeTi_2O_5 e Fe_2TiO_5 são instáveis para temperaturas abaixo de 1140 °C e 585 °C respectivamente, com as fases de composição intermediárias, $0 < y < 1$, se tornando instáveis para temperaturas entre esses valores. Segundo os autores, essas seriam as temperaturas de equilíbrio para cada sistema, sugerindo que para cada temperatura ocorra uma diferença na ordenação do material.

Apesar de parcialmente compreendidas as relações de equilíbrio responsáveis por alterar a composição química das fases presentes no sistema, as temperaturas em que a fase Fe_2TiO_5 permanece estável ainda são alvo de discussões. Segundo estudo reportado por BAYER [45], a temperatura relatada de formação do titanato Fe_2TiO_5 ocorre a partir de 900 °C acrescentando que a mesma ocorre com uma entalpia de formação ‘muito pequena’ [45]. As diferenças entre as temperatura observadas e as de equilíbrio reportadas por

GREY et al [41] sugerem a dificuldade de formação da fase Fe_2TiO_5 para baixas temperaturas. Em oposição a isso, após formada, a fase permanece estável até temperaturas mais baixas que a de formação devido a contribuição entrópica do desordenamento atômico na rede do material, sugerindo um efeito de histerese para o material.

Precursor da formação da fase Fe_2TiO_5 em equilíbrio químico com o TiO_2 , a hematita (Fe_2O_3) é um dos muitos óxidos de ferro possíveis de formação, destacando-se as formas wüstita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4) que juntas à hematita constituem as principais formas de óxido de Fe na natureza. Apenas a forma Fe_2O_3 apresenta ainda 3 outras formas polimórficas, sendo a fase α - Fe_2O_3 de maior estabilidade.

A rede cristalina da fase α - Fe_2O_3 apresenta estrutura romboédrica (R-3cH, $a=b=5,038 \text{ \AA}$ e $c=13,772 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$) com cada íon Fe^{3+} na célula unitária sendo coordenador por 4 átomos de oxigênio [48]. O material é um semicondutor natural do tipo-n, com transição indireta e band-gap de 2,2 eV [49]. A figura 2.12 apresenta a estruturas cristalina para a fase α - Fe_2O_3 .

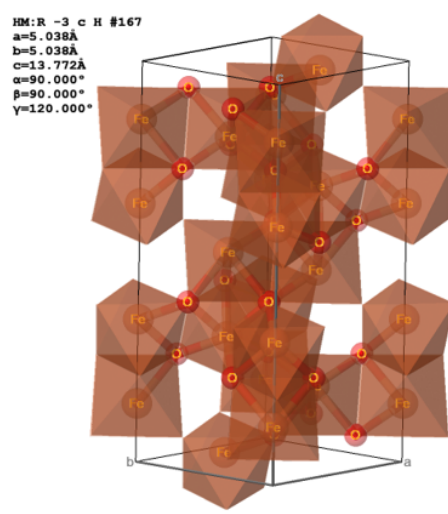


Figura 2.12: Representação da célula unitária para a fase cristalina Fe_2O_3 [48].

Apesar de apresentar propriedades positivas para o seu uso como fotocatalisador, como resposta na região visível, boa estabilidade química, baixo custo e não toxicidade, a utilização da hematita possui algumas desvantagens que limitam a eficiência fotocatalítica do material [50]. Dentre essas destaca-se a estrutura de bandas com potenciais intermediários aos necessários para o mecanismo de fotólise da água e a baixa condutividade eletrônica do material, diminuindo o caminho livre e facilitando a recombinação dos portadores de carga na estrutura do material.

2.2.2.2

Titanatos de Cobre

Cu_3TiO_4 é um titanato metaestável formado a partir do equilíbrio químico entre as fases CuO , Cu_2O e TiO_2 para diferentes pressões de O_2 . Alternativamente outras duas formas de titanatos de cobre são relatadas, $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ e $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$, entretanto que não apresentam equilíbrio químico com a fase TiO_2 ou com as formas de óxido de cobre CuO e Cu_2O .

Não há registro na literatura de informação sobre a aplicação ou desempenho fotocatalítico para o material Cu_3TiO_4 . De forma geral as informações disponíveis são muito escassas se limitando à identificação sobre a formação da fase e sobre a sua estrutura cristalográfica. Nesse sentido, foi descoberta a existência de duas formas polimórficas para o material, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$ que ocorrem para a mesma faixa de temperatura e se formam em função da pressão parcial de O_2 do sistema.

A estrutura cristalina da fase Cu_3TiO_4 apresenta sistema hexagonal ($\text{P63}/\text{mmc}$, $a=b=3,040 \text{ \AA}$ e $c=11,459 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$), com os íons Cu^{1+} ocupando as posições interplanares $2c$ e os íons Cu^{2+} e Ti^{4+} coordenados por 6 átomos de oxigênio ocupando aleatoriamente as posições $2a$ da rede cristalina. Para a fase $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$ a estrutura cristalina apresentada é semelhante apresentando sistema hexagonal, porém grupamento espacial R-3mH , com os mesmos parâmetros de rede a e b e aumento do eixo c para $17,193 \text{ \AA}$, com 1,5 estruturas por célula unitária. Nessa configuração novamente os íons Cu^{1+} ocupam as posições interplanares fixas com os íons Cu^{2+} e Ti^{4+} sendo coordenados por 6 átomos de oxigênio e ocupando de forma desordenada as posições na rede cristalina [51]. A figura 2.13 apresenta as estruturas cristalinas para as fases Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$.

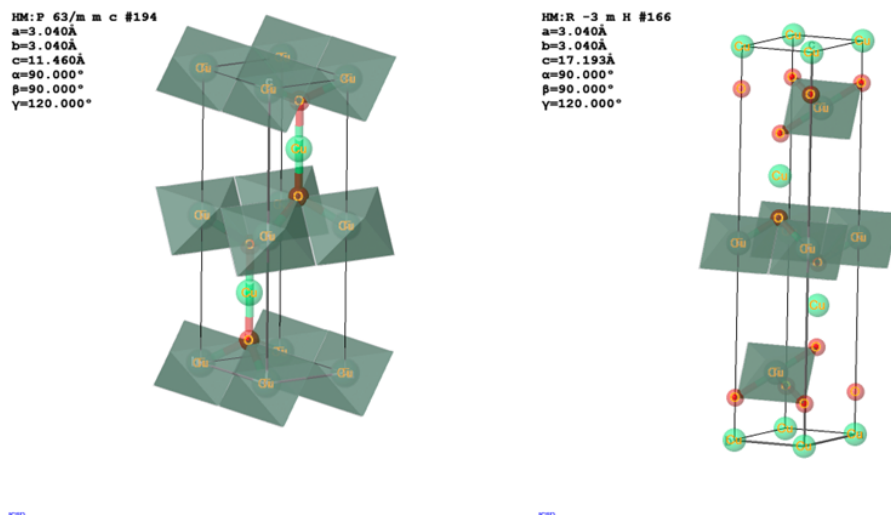


Figura 2.13: Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Cu_3TiO_4 ; (b) $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$ [51].

A verificação da ocorrência dos titanatos metálicos relatados pode ser visualizada no diagrama ternário para o sistema Cu-Ti-O apresentado na figura 2.14. A presença dos titanatos $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ e $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ na parte rica dos metais do diagrama foi reportado primeiramente por KELKAR et al em 1993 [52]. Na parte rica dos óxidos do diagrama a presença da forma Cu_3TiO_4 foi obtida e caracterizada por HAYASHI et al [53] a partir do resfriamento rápido do material na fase líquida. Posteriormente a segunda forma do polimorfo $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$ foi determinada por RANGE e KETTERL [51] em 1977,

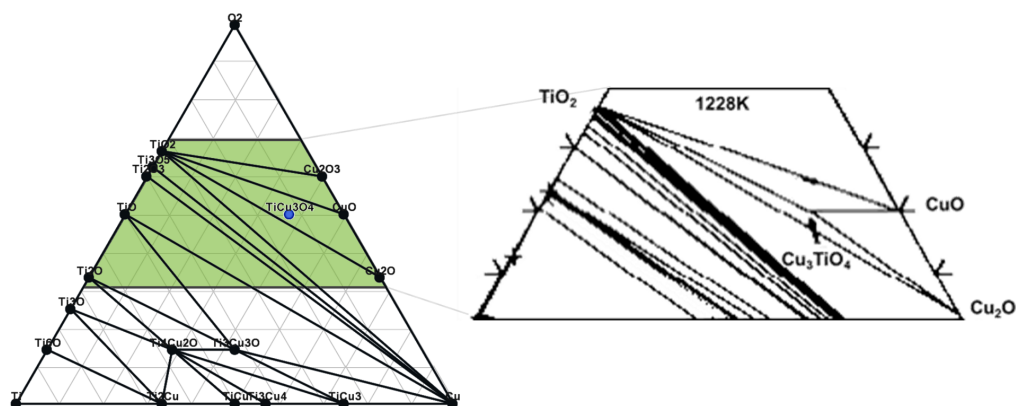


Figura 2.14: Diagrama ternário do sistema Cu-Ti-O para 955 °C. Destaque para a região de formação da fase Cu_3TiO_4 [52].

Segundo os estudos relacionados à construção dos diagramas de fase para o sistema Cu-Ti-O, foi possível a determinação de que o titanato Cu_3TiO_4 é uma fase metaestável, com composição não estequiométrica variando entre $\text{Cu}_3\text{TiO}_{3,9}$ e $\text{Cu}_3\text{TiO}_{4,3}$ [54]. A fase existe apenas para uma pequena faixa de temperatura entre 939 °C até a sua temperatura de fusão em 1006 °C. Para temperaturas mais baixas a fase permanece presente devido a uma baixa cinética de decomposição do material [52].

A temperatura de formação da fase depende da pressão de O_2 do sistema [53], ocorrendo apenas para valores menores que 0,21 atm [52]. Nessas condições, estabelece-se o equilíbrio químico das fases metaestáveis de Cu_3TiO_4 , para baixas e altas pressões parciais de oxigênio, com as fases $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e CuO/TiO_2 , respectivamente (figura 2.15) [52].

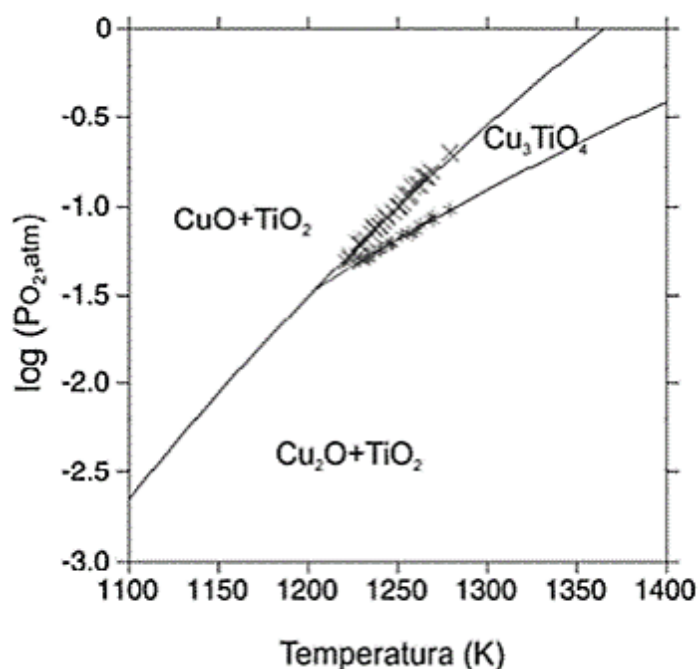


Figura 2.15: Diagrama calculado e experimental da pressão parcial de O_2 na formação da fase Cu_3TiO_4 [52].

Os óxidos precursores da formação da fase Cu_3TiO_4 associados à presença da fase TiO_2 são os óxidos de cobre I (Cu_2O) e cobre II (CuO).

A rede cristalina da fase Cu_2O apresenta estrutura cúbica ($Pn-3mZ$, $a=b=c=4,269 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) com cada íon Cu^{1+} na célula unitária coordenado por 2 átomos de oxigênio [55]. O material é um semicondutor natural do tipo-p [56] e possui energia de banda de 2,17 eV com transição direta. A rede cristalina da fase CuO apresenta estrutura monoclinica ($C12/c1$, $a=4,684 \text{ \AA}$, $b=3,423 \text{ \AA}$ e $c=5,129 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=99,54^\circ$) onde os íons Cu^{2+} são coordenados por 4 átomos de oxigênio [57]. O material é um semicondutor com energia de banda 1,35 eV com transição indireta [58]. A figura 2.16 apresenta as estruturas cristalinas para as fases Cu_2O e CuO .

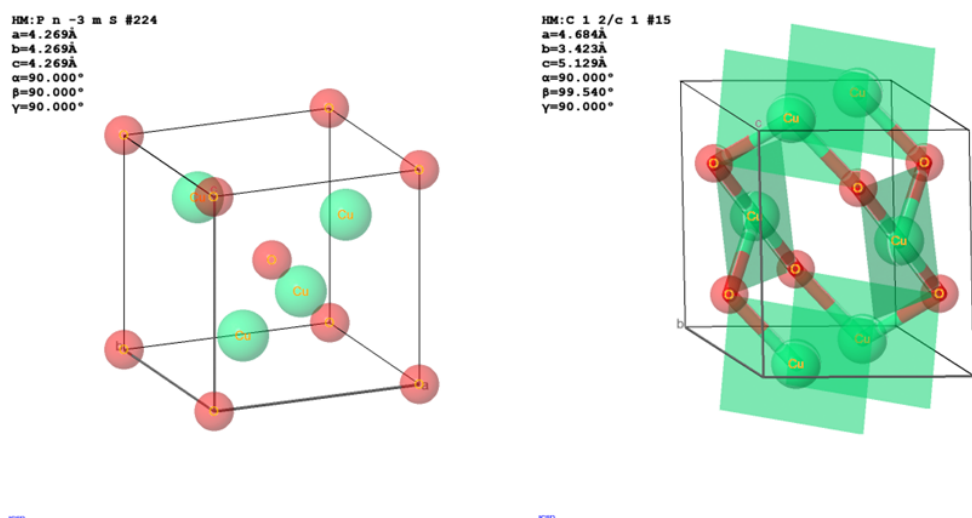


Figura 2.16: Representação da célula unitária para as fases cristalinas: (a) Cu₂O; (b) CuO [55] [57].

A aplicação em fotocatalise dos materiais Cu₂O e CuO é particularmente interessante pela propriedade dos materiais em serem facilmente dopados, adquirindo propriedades de um semiconductor do tipo-p [56][58]. Além disso as estruturas são interessantes por permitirem a absorção em uma ampla região do espectro visível e diferentes outros fatores como um baixo custo de aquisição, facilidade de preparação e baixa toxicidade. Resultados do uso dos materiais para o processo de fotólise da água confirmaram a atividade fotocatalítica do material, entretanto com limitado desempenho devido a uma alta taxa de recombinação dos portadores de carga gerados na estrutura dos materiais [59].

3

Metodologia

As atividades desenvolvidas neste trabalho envolveram (1) a 'Síntese dos Fotocatalisadores por rota de Impregnação via Úmida e Pós-tratamento térmico', (2) a 'Caracterização da Composição Química e Estrutural dos materiais (DSC/TGA; DRX; MEV/EDS; DRS; PLS; e BET)', e (3) a 'Análise de Atividade Fotocatalítica' das amostras preparadas no espectro UV-Visível. Além disso, fez parte do desenvolvimento da pesquisa a elaboração de um 'Sistema Reacional para Testes de Desempenho Fotocatalítico', com a construção de um Fotoreator, desenvolvimento e otimização de um Protocolo experimental, além da Calibração do Sistema de Medição empregado.

O planejamento experimental do trabalho incluiu a síntese e avaliação de diferentes fotocatalisadores de Fe e Cu crescidos sobre TiO_2 , considerando variações na estrutura dos materiais. A tabela 3.1 apresenta os cinco grupos de amostras avaliados.

Tabela 3.1: Tabela de amostras preparadas.

	Sigla	Material
Amostra 1	TiO_2	TiO_2 (Rutilo)
Amostra 2	SFe	Titanato de Ferro
Amostra 3	SCu	Titanato de Cobre
Amostra 4	PNFe	Heterojunção TiO_2 /Titanato de Ferro
Amostra 5	PNCu	Heterojunção TiO_2 /Titanato de Cobre

3.1

Síntese dos Fotocatalisadores

3.1.1

Seleção dos Materiais

A seleção de materiais ocorreu orientada a partir do objetivo de fotólise da água, buscando-se associar as propriedades dos materiais fotocatalisadores para um melhor desempenho da reação. Dentre as principais propriedades observadas foram considerados a energia de band-gap, o potencial de redução

de bandas e a estabilidade química dos materiais, além de se levar em consideração fatores de toxicidade e o baixo custo de aquisição.

As propriedades de taxa de recombinação e área superficial específica também foram avaliadas, entretanto, do ponto de vista da heteroestrutura formada e da redução do tamanho de partículas, respectivamente, trabalhadas no processo de síntese das amostras.

A partir desses critérios foram considerados para o trabalho heteroestruturas de TiO_2 junto a contrapartes de Titanatos Fe e Cu, formados a partir dos seus respectivos óxidos metálicos em processos de interdifusão. Foi considerado também, portanto, a facilidade de se obter os materiais pré-selecionados com estruturas dopadas, seja por contaminantes de Ti, seja por defeitos na estequiometria do próprio material, em processo denominado de auto-dopagem [22].

As amostras SFe, SCu, PNFe e PNCu foram sintetizadas por rota de Impregnação via Úmida, utilizando TiO_2 -anatásio como substrato, a partir dos respectivos Nitratos Metálicos precursores ($\text{M}_x(\text{NO}_3)_z$) para as amostras contendo Fe e Cu. Posteriormente à etapa de síntese, as amostras foram calcinadas a 1000°C ocasionando a formação das heteroestruturas pretendidas (figura 3.1).

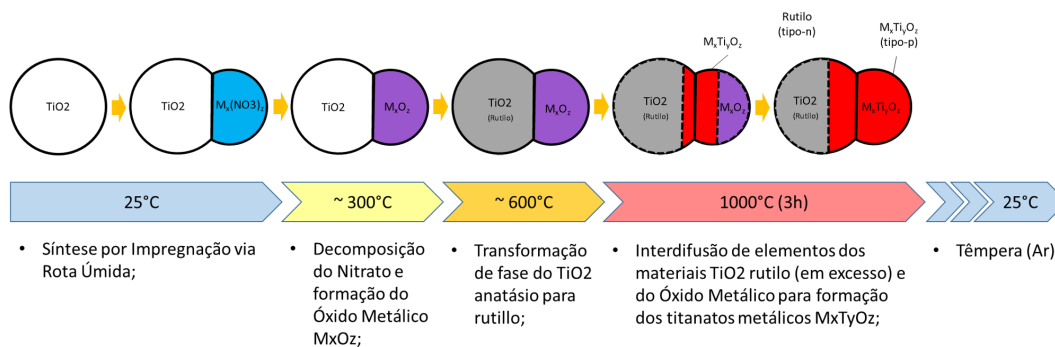


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de formação das amostras preparadas.

As amostras foram preparadas com duas concentrações diferentes, identificadas pela proporção de TiO_2 e dos Óxidos Metálicos (M_xO_z) intermediários para a formação dos Titanatos Metálicos ($\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$). As concentrações definidas objetivaram (1) obter amostras com 100% do Titanato Metálico para efeito de comparação, e (2) obter amostras com TiO_2 em excesso para favorecer a formação da heterojunção pretendida. Devido a multiplicidade dos óxidos

compostos por Fe e Cu, consideraram-se as formas químicas Fe_2O_3 e CuO para os cálculos iniciais dos reagentes, assim como as formas Fe_2TiO_5 e CuTiO_3 . As concentrações finais utilizadas podem ser observadas na tabela 3.1.1.

Tabela 3.2: Tabela de proporção dos materiais utilizados nas amostras preparadas.

Amostra	Proporção ($\text{TiO}_2\text{:M}_x\text{O}_z$)	%Mol. Final ($\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$)
SFe	1,00 : 1,00	100,0%
SCu	1,00 : 1,00	100,0%
PNFe	4,43 : 1,00	22,5%
PNCu	4,43 : 1,00	22,5%

3.1.2

Síntese por Impregnação via Úmida

A escolha da rota de síntese por impregnação via úmida se deu pelos bons resultados obtidos pela técnica para produção de materiais com baixo tamanho de partícula e alta dispersão, além da grande flexibilidade da técnica se aplicar para diferentes materiais [60]. O procedimento experimental de Síntese por Impregnação via Úmida envolveu inicialmente a pesagem dos materiais precursores, de acordo com a proporção preestabelecida, onde:

- Para a amostra SFe foram pesados 3,33 g de TiO_2 P.A. (Vetec) e 28,55 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Vetec).
- Para a amostra SCu foram pesados 5,01 g de TiO_2 P.A. (Vetec) e 15,16 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Vetec).
- Para a amostra PNFe foram pesados 6,11 g de TiO_2 P.A. (Vetec) e 8,33 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Vetec).
- Para a amostra PNCu foram pesados 7,59 g de TiO_2 P.A. (Vetec) e 7,32 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Vetec).

Após a pesagem, os materiais foram misturados em balão de vidro de 500 mL com a adição de 165 mL de Etanol P.A. (ISOFAR). Em sequência, o balão de vidro foi acoplado a Rotavapor IKA RV10, onde permaneceram sob agitação de 180 rpm, temperatura de banho de 70 °C, e pressão de vácuo de 400 mbar, até a completa evaporação do solvente. Adicionalmente as amostras foram levadas à estufa a 100 °C para evaporação do solvente residual por 24 horas. Após esse período as amostras foram retiradas do balão de vidro em processo de raspagem, obtendo-se as amostras em forma de pó. A figura 3.2

apresenta os equipamentos utilizados nas etapas de síntese por impregnação via úmida e de pós-tratamento térmico.

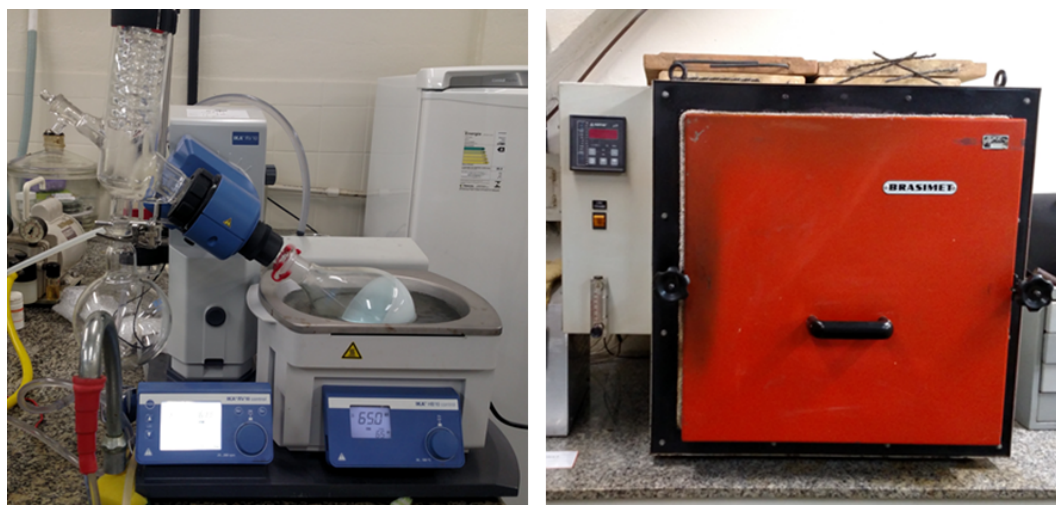


Figura 3.2: Fotografias dos equipamentos utilizados no preparo de amostras: (a) Rotavapor IKA RV10; (b) Forno Brasimet.

3.1.3 Pós-Tratamento Térmico

Após a etapa de síntese concluída, os materiais obtidos foram macerados em almofariz de alumina para uniformização do tamanho de partícula e levados ao forno em cadinhos de alumina para etapa de pós-tratamento térmico. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente, em atmosfera de ar, segundo a seguinte programação de aquecimento: 25 °C a 100 °C > 100 °C (1 hora) > 100 °C a 1000 °C > 1000 °C (3 horas). Após o tempo determinado, as amostras foram removidas do forno na temperatura de 1000 °C e resfriadas ao ar. A figura 3.3 ilustra o processo completo de síntese e pós-tratamento térmico para preparo das amostras:

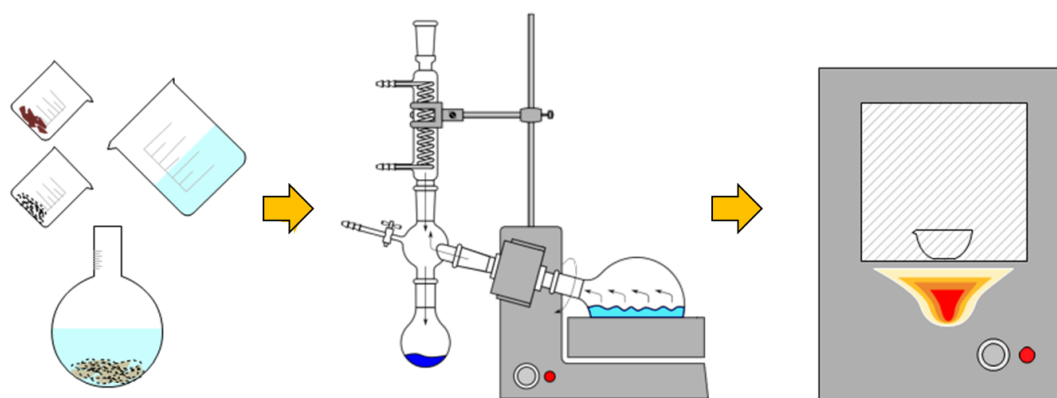


Figura 3.3: Representação esquemática do processo de síntese das amostras preparadas: (a) Mistura dos materiais; (b) Síntese por Impregnação via Úmida; (c) Pós-tratamento térmico.

3.2

Caracterização Química e Estrutural

3.2.1

Termogravimetria (TGA)

A técnica de Termogravimetria (TGA) permite o registro da variação de massa de uma amostra relacionada com às reações químicas e transformações de fase que ocorrem no material, tais como reações de dessorção de solventes, reações de oxidação, degradação térmica, etc. A técnica de TGA é relativamente simples, consistindo apenas na análise de medida de massa, através de uma balança de alta precisão, de uma amostra no interior de um forno com programa de temperatura e atmosfera controladas.

As análises foram realizadas utilizando um analisador térmico simultâneo DSC-TGA modelo Perkin Elmer STA 6000, do Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), DEQM/PUC-Rio. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 30 °C a 980 °C, utilizando-se 10 mg de material, em atmosfera de ar, e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Os materiais foram caracterizados em seu estado original, previamente a etapa de pós-tratamento térmico, em forma de pó, sem que fosse necessário o preparo de amostras.

3.2.2

Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) permite o registro da variação de entalpia (fluxo de calor) de uma amostra em função da temperatura sendo extremamente útil no estudo de fenômenos termodinâmicos de reação química e/ou transformação de fases. A técnica consiste em manter em equilíbrio térmico dois corpos: o material que se deseja caracterizar e uma referência, medindo-se a diferença de temperatura entre eles. Durante a análise, a amostra e o material de referência são aquecidos de modo simultâneo com um programa de temperatura pré-definido e em atmosfera controlada. Sendo as propriedades de massa e calor específico da referência bem determinadas, pode-se observar a quantidade de calor trocada entre a amostra e a referência em função do aumento/ diminuição da temperatura aplicada sempre que ocorrer alguma transformação na amostra em estudo.

As análises foram realizadas utilizando um analisador térmico simultâneo DSC-TGA modelo Perkin Elmer STA 6000, do Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), DEQM/PUC-Rio. A caracterização por DSC foi realizada de modo simultâneo à análise de TGA, utilizando-se o mesmo conjunto de amostras, não tendo ocorrido alterações no procedimento de preparo de amostras.

3.2.3

Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) opera com a incidência de um feixe de raios-x, que na presença de um material cristalino difrata, espalhando o feixe elasticamente com interferência construtiva apenas para ângulos que satisfazem a relação de Bragg, permitindo a aquisição de informações sobre a estrutura cristalográfica e estrutura de defeitos do material.

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro modelo Bruker D8 Advance com detector LYNXEYE, do Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), DEQM/PUC-Rio. O equipamento opera com radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e filtro de Ni. A varredura foi realizada em modo de tempo fixo, com 0,3 s por ponto, passo de $0,02^\circ$ e faixa de varredura (2θ) variando entre 10° e 90° . Os materiais foram caracterizados em seu estado original, em forma de pó, sem que fosse necessário o preparo de amostras.

3.2.4

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) produz uma imagem com alta resolução da superfície do material, permitindo a varredura por feixe de elétrons secundários e/ou retroespalhados, além de permitir o uso de um detector de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Opera com a incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, registrando o seu espalhamento, com limite de resolução da imagem diretamente proporcional a energia de aceleração do elétron incidente: 2,5 nm para 1 keV, podendo chegar a 0,3 nm para 30 keV.

A formação da imagem por MEV pode ocorrer segundo os dois tipos de varredura, relacionados aos tipos de elétrons espalhados pela interação com o feixe incidente, sendo eles: (1) Elétrons Secundários, considerados elétrons de baixa energia, são produzidos por colisões inelásticas com elétrons do material e carregam informação de apenas alguns nanômetros da superfície (5-50 nm), sendo responsáveis pela formação de imagem da topologia; (2) Elétrons Retroespalhados, considerados elétrons de alta energia, são produzidos por colisões elásticas com o núcleo dos átomos do material. Neste caso, uma vez que elementos mais pesados (maior massa atômica) espalham os elétrons mais fortemente, é possível a formação de imagens por contraste de composição (por massa atômica);

As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6701F, da JEOL, com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo (FEG) de catodo frio operando em ultra alto vácuo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), DEQM/PUC-Rio. As análises realizadas envolveram aquisição de dados via Elétrons Secundários e Elétrons Retroespalhados, com parâmetros de distância de trabalho (WD) de 14 mm, voltagem de aceleração de 10 keV e corrente de 20 μ A. A preparação das amostras envolveu a disposição do material em forma de pó sobre fita carbono com posterior recobrimento de carbono via técnica de "sputtering" com a finalidade de evitar o carregamento elétrico das amostras durante a caracterização no microscópio.

3.2.5

Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Usualmente acoplado a técnicas que operam pela incidência de feixe de elétrons, como MEV e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), a técnica de EDS mede os raios-X característicos emitidos pelo material devido

a recombinação eletrônica dos átomos que tiveram elétrons “arrancados” em processos de espalhamento inelástico. Devido às transições eletrônicas serem específicas de cada átomo, a determinação do raio-x emitido permite uma caracterização específica para cada elemento químico.

As análises foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6701F, da JEOL, de propriedade do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), DEQM/PUC-Rio. As análises realizadas envolveram aquisição de dados com parâmetros de distância de trabalho (WD) de 15 mm, voltagem de aceleração de 15 keV e corrente de 20 μ A. A caracterização por EDS foi realizada utilizando-se o mesmo conjunto de amostras da análise por MEV, não tendo ocorrido alterações no procedimento de preparo de amostras.

3.2.6

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) é frequentemente utilizada na determinação de propriedades óticas de materiais e pode ser utilizada na determinação tanto quantitativa de soluções (sólidas) quanto de propriedades intrínsecas dos materiais como a determinação da energia de banda proibida (E_g) em semicondutores.

No processo de reflectância difusa, o feixe de luz incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma após absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Resumidamente, a incidência da luz em uma amostra sólida pode ser, parte refletida pela superfície de forma regular, reflexão especular (SR), e parte refletida de forma difusa, reflexão difusa (DR) [61]. Onde, essa última, pode sofrer processos de espalhamento inelástico (K), sendo absorvida pelo material, ou sofrer processos de espalhamento elástico (S), de refração e reflexão (incluindo difração) nos contornos de grão, dando origem ao espalhamento da luz em todas as direções. O processo de reflexão pode ser observado na figura 3.4.

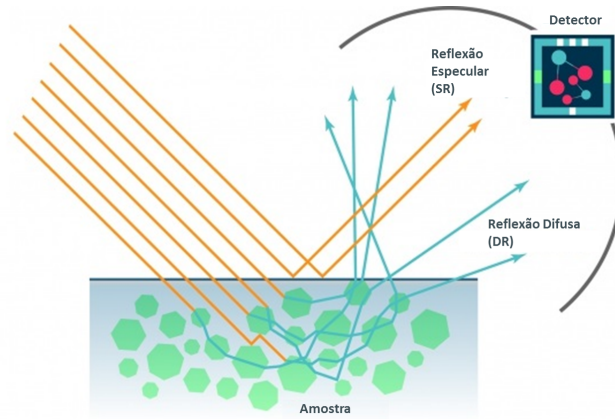


Figura 3.4: Ilustração dos mecanismos de reflexão especular (SR) e difusa (DR) pela incidência de radiação em um sólido. Adaptado de [62].

A observação do total de luz refletida por uma amostra fornece, portanto, informações a respeito da sua estrutura, em particular das suas propriedades óticas de absorção e espalhamento da luz. Na técnica de DRS a medida é coletada de forma a minimizar a contribuição da reflexão especular (SR) da superfície e avaliar basicamente a contribuição da reflexão difusa (DR), fornecendo informações sobre a razão de luz absorvida (K) e espalhada (S) pelo material. A análise quantitativa desses fatores é realizada pela transformação de Kubelka-Munk [63], que relaciona a reflectância difusa (R) medida com os fatores K e S do material. Também é possível expressar o fator de absorção (K) em função de um coeficiente de absorção molar (ϵ) e a concentração (C) da amostra, permitindo a correlação do parâmetro de reflectância com a concentração da amostra de forma equivalente a Lei de Beer-Lambert utilizada para medidas de transmissão da luz. A função de Kubelka-Munk pode ser observada na equação 3-1.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\epsilon \cdot C}{S} \quad (3-1)$$

Para o caso de semicondutores, o fator de absorção (K) é fortemente afetado para os comprimentos de onda de fotoativação do material, de forma que o espectro proveniente do DRS pode ser utilizado para o cálculo do band-gap do fotocatalisador. Para isso, plota-se a partir da função de Kubelka-Munk $f(R)$ o gráfico de Tauc (Tauc plot), expressando $F(R) \cdot h\nu^\zeta$ em função de $h\nu$, onde $h\nu$ é a energia do fóton ($E=h\nu$) correspondente a cada R medido [64], e ζ é uma constante igual a $1/2$ ou 2 para transições eletrônicas dos tipos indireta ou direta, respectivamente. Do espectro resultante, calcula-se a energia de band-gap (E_g) diretamente a partir da interseção da extrapolação linear do espectro

com a abscissa ou, alternativamente, a partir do cálculo das derivadas máximas da curva $F(R).h(R)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente (eV).

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro DRS modelo PerkinElmer Lambda 650 UV-Vis, do Laboratório de Fotocatálise, DEQM/PUC-Rio. O equipamento possui acoplado acessório de reflexão difusa Harrick Praying Mantis™, composto por um detector para análise de pó, capaz de coletar a radiação difusa com maior eficiência e eliminar a contribuição especular da reflexão. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO₄ como referência e faixa espectral de 200 a 800 nm. Os materiais foram caracterizados em seu estado original, em forma de pó, sem que fosse necessário o preparo de amostras. Considerando-se a aplicação do gráfico de Tauc neste trabalho à materiais contendo misturas e que o mesmo permite prever o cálculo de band-gap apenas quando um tipo de transição, direto ou indireto, é assumido [7]. Assumiu-se para o cálculo um coeficiente ζ igual a 1/2, para transições indiretas, selecionado para referência ao tipo de transição da fase rutilo [13], presente em todas as amostras.

3.2.7

Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)

A espectroscopia de Fotoluminescência tem sido amplamente utilizada para investigar a eficiência na fotoseparação (ou taxa de recombinação) dos pares elétron-buraco em um semicondutor. A técnica se baseia na análise da luz que é emitida pelo material devido a recombinação de pares elétron-buraco no material após este ser submetido a uma excitação proveniente da irradiação de luz UV-Vis ou pela incidência de um campo elétrico.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos a partir do espectrofluorímetro da Photon Technology Internacional (PTI) modelo Quanta Master 30, do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular (LOEM), DF/PUC-Rio.

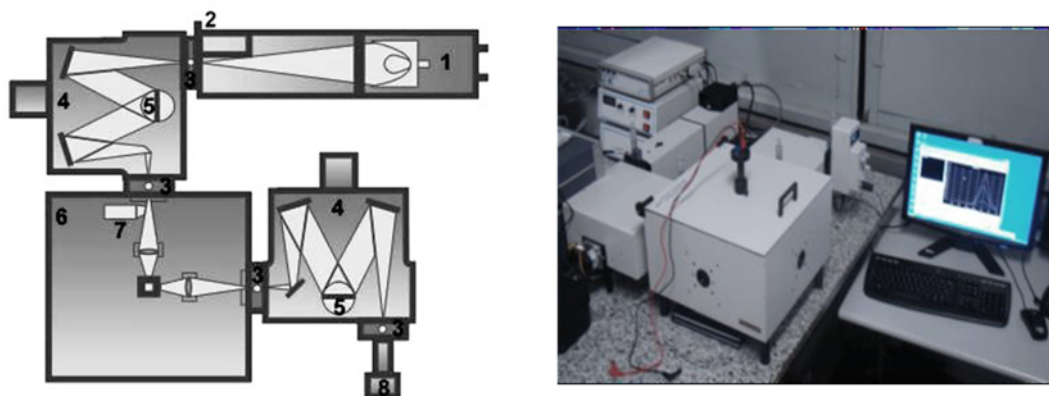


Figura 3.5: Desenho esquemático do sistema espectrofluorímetro utilizado para as medidas de PLS [65].

Como pode ser observado na figura 3.5, o sistema utilizado é composto por uma lâmpada de Xe de 70W (1); shutters (2); dois monocromadores (3); um compartimento da amostra (4); um Fotomultiplicador com sensibilidade de 200-700 nm (6). As amostras foram analisadas em forma de pó, sem que fosse necessário nenhum preparo, colocadas em um ângulo de 90° entre o feixe incidente e a luz emitida capturada por um segundo conjunto de monocromadores. A excitação do material ocorreu com feixe de luz incidente de 325 nm, tendo sido utilizados os filtros Y ϕ C8 ($300 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$) e 6C7 ($\lambda > 330 \text{ nm}$) com a finalidade de reduzir os sinais superpostos do feixe incidente.

3.2.8

Adsorção Física de Gás N₂ (BET)

A técnica de adsorção física de N₂ para análise de área superficial pelo método de BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra analisada [66]

A análise é realizada adicionando-se em etapas quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (p) sejam alcançadas no equilíbrio do sistema. Durante o procedimento, um sensor de pressão monitora as variações de pressão (p) devido aos processos de adsorção. Quando a pressão de saturação (p_0) é alcançada não ocorre mais adsorção física independente de acréscimo na pressão. Após as camadas de adsorção serem formadas, a amostra é removida da at-

mosfera de nitrogênio e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

Os dados coletados de pressão são apresentados na forma da isoterma de BET, que relaciona o volume de gás adsorvido (v) em função da pressão relativa (p/p_0), e permite o cálculo do volume de gás adsorvido para uma única monocamada (v_m) [66]. Determinado-se o volume de gás adsorvido para uma única monocamada calcula-se a área específica de um material através da equação 3-2:

$$S_0 = \frac{v_m \cdot L_{av} \cdot A_{ad}}{M_v} \quad (3-2)$$

Aonde:

- S_0 é a área específica
- v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada.
- L_{av} é o número de Avogadro
- L_{ad} é a área de seção transversal de uma molécula do adsorbato
- M_v é o volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato

As amostras foram analisadas em equipamento para análise de área superficial por BET modelo Micromeritics ASAP 2010, do Laboratório de Catálise, DQ/PUC-Rio. A degaseificação das amostras foi realizada a uma temperatura constante de 400 °C por 8h para eliminação de possíveis contaminantes presentes. Durante a análise as amostras foram submetidas a um fluxo de gás N_2 a -195 °C. Os resultados experimentais e cálculo das propriedades de área superficial específica foram obtidos integralmente segundo relatório emitido por laboratório terceiro, tendo sido utilizados para o cálculo as equações de teoria de adsorção de gases em multicamadas de BET (Brunauer, Emmett e Teller) [66] aplicadas sobre os dados de adsorção física de gases obtidos do material.

3.3

Análise de Atividade Fotocatalítica

3.3.1

Desenvolvimento do Sistema Reacional

A análise da atividade fotocatalítica foi proposta para avaliação dos materiais sintetizados em testes de desempenho da reação de fotólise da água. Considerando-se esse objetivo foi proposta a construção de um fotoreator com reduzido tamanho reacional, capaz de testar o desempenho de fotocatalisadores em pequena escala, com baixo volume de material, em pouco tempo reacional e em ambiente controlado.

O sistema reacional foi projetado considerando-se a otimização do projeto para construção do Fotoreator, sistema de iluminação, e sistema de medida. O projeto de construção do Fotoreator foi dimensionado de forma a otimizar o aproveitamento da luz, podendo trabalhar com diferentes comprimentos de onda no UV-Visível, e permitir o seu uso para diferentes tipos de sistemas fotocatalíticos (líquido/ gás) em quantidades reduzidas. O sistema de iluminação foi otimizado para permitir a avaliação de testes comparativos na região do UV-Visível, permitindo o ajuste do comprimento de onda incidente pelo uso de filtros, mantendo uma baixa interferência no sistema reacional por emissão de calor. O sistema de medida foi desenvolvido de forma a maximizar a sensibilidade dos dados de progresso da reação, além de permitir o acesso facilitado para caracterização e quantificação dos produtos formados.

As etapas de desenvolvimento do sistema reacional incluíram (1) a elaboração e construção do Fotoreator, (2) a operacionalização do sistema reacional, considerando-se os sistemas de iluminação e medida, (3) a calibração do sistema de medida, e (4) a elaboração de um protocolo para testes.

1 - Construção do Fotoreator

O projeto de construção do Fotoreator foi dimensionado com reduzido tamanho reacional, capaz de testar o desempenho de fotocatalisadores em pequena escala, com baixo volume de material, em pouco tempo reacional e em ambiente controlado. Nesse sentido o projeto considerou uma série de parâmetros envolvendo o seu uso para sistemas reacionais com reagentes líquidos ou gases, incluindo sistema de vedação e conjunto de conectores, a otimização do aproveitamento e uniformidade da luz incidente, a possibilidade de trabalho para diferentes comprimentos de onda no UV-Visível, a geometria

para mecanismo de agitação, a seleção de materiais do vaso reacional, entre outros.

A partir da concepção dos requisitos originalmente previstos, o reator foi projetado com o auxílio de software de desenho técnico SolidWorks, de forma modular, envolvendo o dimensionamento do vaso reacional e do conjunto da tampa, contendo as duas contrapartes da tampa, a janela de quartzo e os elementos de vedação e fixação. A montagem e partes do Fotoreator podem ser observadas na figura 3.6.

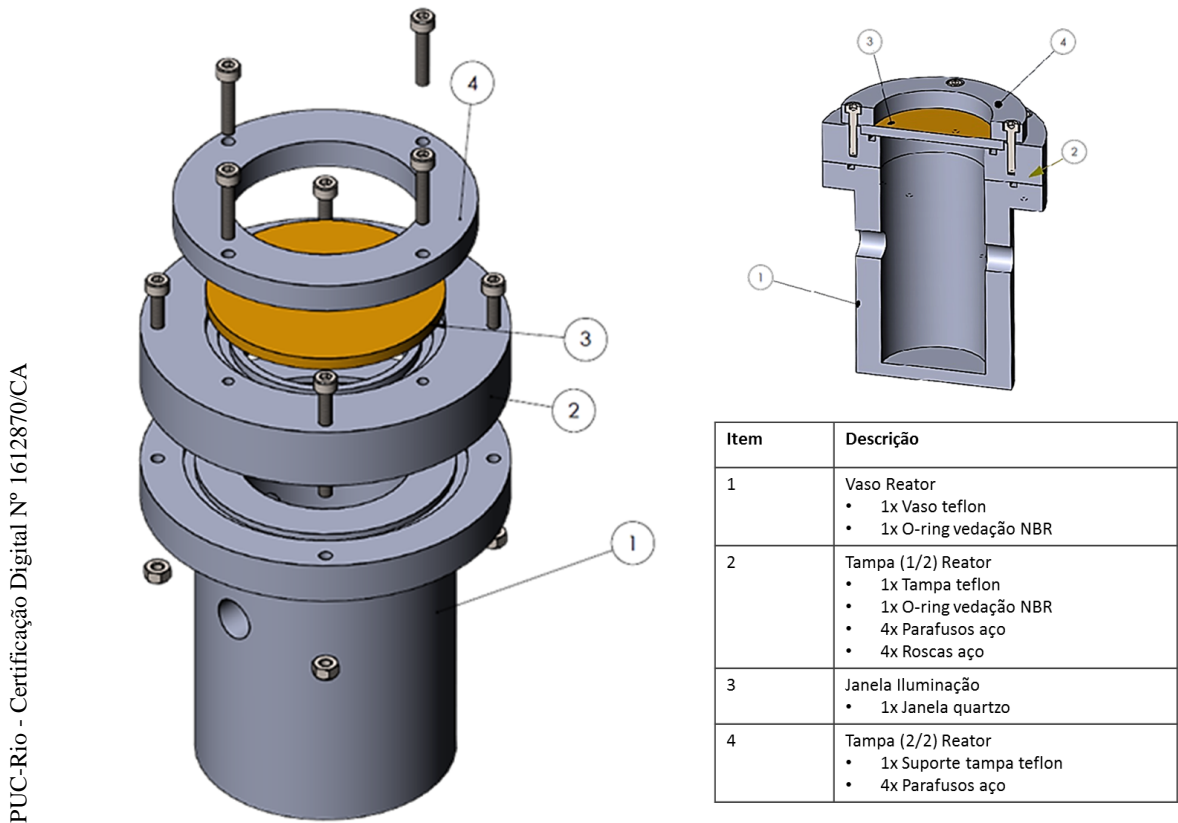


Figura 3.6: Representação esquemática dos componentes do Fotoreator projetado.

As dimensões do vaso reacional definidas foram de 40 mm de diâmetro interno com 80 mm de altura (figura 3.7). Considerando-se a espessura do vaso de 5 mm e ainda as dimensões do conjunto da tampa que isola o sistema reacional, com 15 mm de altura incluindo 3,2 mm da espessura da janela de quartzo, calcula-se um volume útil de aproximadamente 110 mL³.

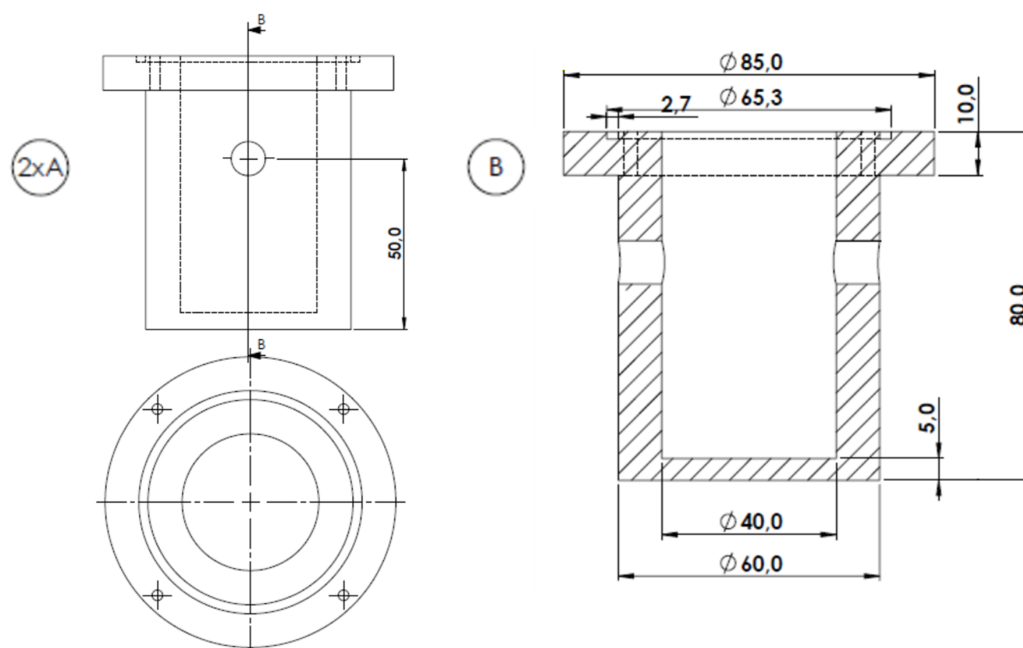


Figura 3.7: Vistas de desenho técnico do componente vaso reacional projetado. Em (a) vistas lateral e superior; em (b) seção interna lateral do componente.

A seleção de materiais para os componentes envolveu a otimização de propriedade e custo, onde foram avaliados diferentes materiais para o vaso reacional e a janela para iluminação. Em função do requisito do Fotoreator operar com radiação incidente em toda a região UV-Visível, mais particularmente UV(A)-Visível, foi selecionado para composição da janela de iluminação vidro de quartzo, devido a alta propriedade de transmitância do material ($>95\%$) para todo o espectro definido [67]. Para a composição do vaso reacional do reator foi selecionado polímero politetrafluoretileno (ie: teflon), devido ao bom custo benefício das propriedades do material, principalmente de lipo e hidrofobicidade, garantindo-o elevada inércia química e baixa adesão a outros materiais.

As partes do vaso reacional e tampas do Fotoreator foram construídos a partir de uma peça cilíndrica de teflon, usinado no Laboratório de Instrumentação e Tecnologia Mecânica (CAT – LITMEC) - CBPF, conforme as especificações de cotas fornecidas do projeto de desenho técnico realizado. Posteriormente foram adquiridos e montadas ao Fotoreator as partes: da janela de iluminação, composta por disco de quartzo com 99,995% de pureza em SiO_2 , marca ACTQUARTZO SCIENCE, com 55 mm de diâmetro e espessura de 3,2 mm; do sistema de vedação com 2 o-rings com diâmetros de 65 mm e 48 mm; e dos elementos de fixação conforme especificação. Além disso foram incorpo-

rados ao vaso reacional as conexões de entrada e saída de gás, com 9,5 mm de diâmetro e válvulas do tipo agulha.

2 - Operacionalização do Sistema Reacional

Em etapa posterior à construção do Fotoreator, iniciaram-se as atividades de operacionalização do sistema reacional, incluindo-se o desenvolvimento dos sistemas de iluminação e medição.

As atividades de operacionalização ocorreram de forma sistemática com a implementação e teste de melhorias ao sistema reacional. Os registros realizados permitiram a compreensão dos principais parâmetros com efeito no sistema reacional e, conseqüentemente, o desenvolvimento de um sistema otimizado e operacional capaz de gerar resultados reprodutíveis para testes de fotocatalise.

A figura 3.8 reúne de forma sintetizada o registro dos principais testes e mudanças ocorridas durante a etapa de operacionalização do sistema reacional. Conforme pode ser observado nos registros apresentados, a etapa envolveu o ajuste de diferentes itens do sistema reacional incluindo o sistema de iluminação e medição detalhados na sequência, além de elementos do sistema de agitação, controle de temperatura, vedação, resfriamento, conexão de gases, sistema de purga, etc.

Tarefa (T)	Catalisador	Sist. Iluminação	Sist. Agitação	Sist. Medição	Problemas Identificados	Modificações Sugestivas	Exatidão
1	TiO2 PA (40mg/40mL)	Lâmp. Halógena 25W UVA/UVB	Agitador (1)	Tubo 'U' (1)	Controle Radiação UV	Uso de filtro < 400nm	↑ Permite comparações de testes com ou sem radiação UV com baixo erro na configuração experimental
2	TiO2 PA (40mg/40mL)	Lâmp. Halógena 25W UVA/UVB	Agitador (1)	Tubo 'U' (1)	Aquecimento Lâmpada	Controle Potência: Dimmer	↓ Alteração do espectro de emissão da lâmpada halógena com a voltagem
3	TiO2 PA (40mg/40mL)	Lâmp. Halógena 25W UVA/UVB	Agitador (1)	Tubo 'U' (1)	Aquecimento Lâmpada	Substituição Lâmpada: LED	↑ Maior controle dos picos no espectro de emissão
4	TiO2 PA (40mg/40mL)	X	Agitador (1)	Tubo 'U' (1)	Influência da agitação mecânica	Registro de experimento sem iluminação 'Branco Ø' para comparação de resultados	
4	TiO2 PA (40mg/40mL)	X	Agitador (1)	Tubo 'U' (1)	Aquecimento passivo Agitador 1	Substituição Agitador	
5	TiO2 PA (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis (6W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (1)	Baixo n° de resultados experimentais para referência do material catalisador utilizado	Uso de catalisador P25 como referência	↑ Dados experimentais comparativos à material comercial de referência
6	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis (6W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (1)	Dificuldade na determinação do volume de gás (produto) formado	Proposta de novo sistema de medição: eudiômetro	
7	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis (6W)	Agitador (2)	Eudiômetro	Alagamento Tubulação	Substituição Tubulação: + Flexível (Curvatura); Transparente;	↑ Introdução septo para coleta de gás na tubulação;
8	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis (6W)	Agitador (2)	Eudiômetro	Baixa sensibilidade medida	Redução calibre do aparato de medição: Proveta	
9	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis (6W)	Agitador (2)	Eudiômetro	Limite de sensibilidade Eudiômetro: Deslocamento de 'bolhas' de gás no aparato de medição	Retorno para configuração anterior: calibre min aprox. ~ 0,5cm ²	
10	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis+UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Eudiômetro	Baixo rendimento reacional	Aumento potência de iluminação	
11	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 1x UV+Vis+UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Eudiômetro	Aquecimento sist. Iluminação (LEDs): Sobrevoltagem	Alteração circuito LEDs: 2x Série + 2x Paralelo	
12	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Dificuldade na determinação do volume de gás (produto) formado (2)	Calibração do reator	↑ Cálculo do 'volume de reação' no reator e sensibilidade do Sist. Medição por diferença de pressão
13	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Aquecimento sist. Iluminação (LEDs): Influência Reator	Afastamento LEDs com Sist. Iluminação Tubular Espelhado (3,5cm >> 30cm) + Dissipador Calor	
14	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Indeterminação do espectro de emissão UV-Vis	Caracterização dos LEDs em equipamento espectroradiômetro	↑ Caracterização dos espectros de emissão dos LEDs UV, Vis e Filtro UV
15	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Variação Temperatura Sala	Registro e Controle por Termopar	
16	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Entupimento Tubulação	Procedimento de 'Sopro' para desobstrução	
17	P25 (40mg/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Vazamento de gás Tubulação	Procedimento de verificação 'Queda de Pressão' no reator	
18	P25 (0.1mL/40mL)	Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)	Agitador (2)	Tubo 'U' (2)	Turbidez meio reacional	Diminuição massa catalisador	- Padronizar quantidade de catalisador por volume aparente para teste de amostragem com diferentes densidades

Figura 3.8: Registro de atividades de operacionalização do Sistema Reacional desenvolvido.

O sistema de iluminação foi considerado desde a etapa de construção do Fotoreator um dos parâmetros críticos para a correta operacionalização do reator devido a participação ativa da luz no processo reacional de fotocatalise. O posicionamento da fonte luminosa foi originalmente previsto para permanecer na parte externa do reator, com a iluminação ocorrendo pela parte superior através da janela de quartzo localizada na tampa do reator. Essa configuração permite duas vantagens principais planejadas, sendo a principal delas o isolamento da fonte luminosa com baixa interferência no sistema reacional e a segunda de possibilitar a utilização de filtros de luz para ajuste do comprimento de onda da luz incidente.

Conforme relatado nos registros de testes realizados, o principal parâmetro externo com influência nos resultados experimentais realizados é a temperatura e a sua correlação com a pressão de vapor d'água no interior do Fotoreator. A grande influência desse parâmetro nas medidas realizadas foi atribuída ao reduzido tamanho do sistema reacional, em que pequenas flutuações na temperatura produzem variações de pressão suficientes para interferir nos dados obtidos pelo sistema de medição. Para o sistema de iluminação, o controle de emissão de calor implica em se garantir uma baixa irradiação com comprimentos de onda na faixa do infravermelho (reduzindo o aquecimento por

irradiação) e uma baixa dissipação de calor pela fonte luminosa (reduzindo o aquecimento por condução térmica).

Sobre os tipos de fonte luminosa disponíveis para aplicação, foi selecionada a iluminação por lâmpadas LEDs (diodos emissores de luz), principalmente pela grande seletividade do espectro de emissão dessas lâmpadas, permitindo atender aos requisitos para controle do comprimento de onda no espectro UV-Vis para execução dos testes fotocatalíticos, assim como garantir uma baixa emissão na faixa do infravermelho conforme discutido anteriormente. Além disso o reduzido tamanho dos LEDs permite a utilização de múltiplos componentes possibilitando um elevado número de configurações para controle de potência e/ou composição do espectro final emitido. Como aspecto negativo, a dissipação de calor pela própria lâmpada LED é significativa tornando necessário a dissipação forçada de calor do mesmo para usos prolongados. Para o sistema de iluminação desenvolvido esse processo envolveu o uso de dissipadores passivos para aumentar a troca térmica das lâmpadas com o ambiente, além da criação de um caminho ótico espelhado para afastamento do conjunto de LEDs do Fotoreator, minimizando os efeitos de troca de calor com o meio reacional.

Sobre o uso de filtros de luz, a configuração do sistema de iluminação por um único caminho ótico, através de uma janela plana, favorece o uso de lentes capazes de modular o espectro da luz incidente sem a necessidade de alterações no sistema reacional. Ou seja, permite a execução de ensaios fotocatalíticos para diferentes comprimentos de onda com o mesmo conjunto de lâmpadas, reduzindo erros intrínsecos da troca de fonte luminosa além de erros relacionados a remontagem experimental, relacionados a mudanças no posicionamento, configuração das lâmpadas junto a fonte de alimentação, etc. Para o sistema desenvolvido, o filtro selecionado possui capacidade de atenuação de aproximadamente 92,2% para comprimentos de onda abaixo de 400 nm, conforme caracterização experimental realizada, estando em conformidade com os dados fornecidos pelo fabricante.

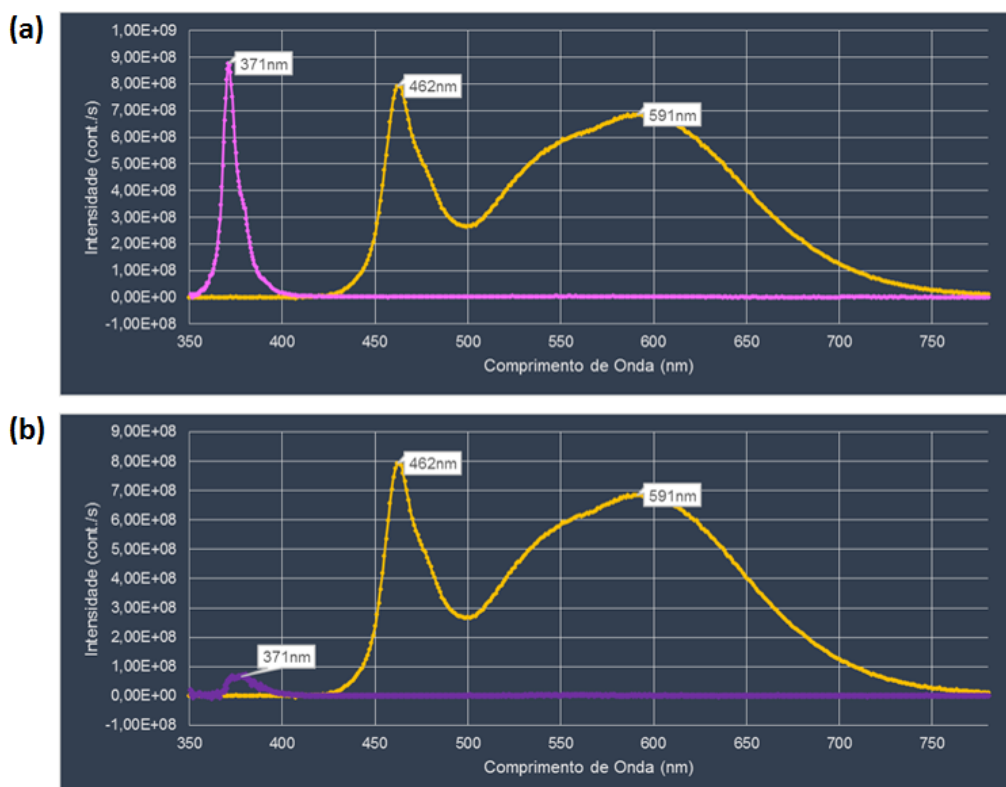


Figura 3.9: Espectros de emissão dos LEDs utilizados no sistema de iluminação desenvolvido. Em (a) sem a presença de filtro UV ($\lambda > 400$ nm); em (b) com a presença de filtro UV ($\lambda > 400$ nm).

O sistema de iluminação final implementado foi composto por 4 lâmpadas LEDs em suporte tubular espelhado a 60 cm de distância do reator, duas com emissão no espectro UV (365 nm) e duas no espectro visível (400-700 nm), ligadas em duas séries de mesma configuração em paralelo alimentada por fonte DC configurada para 1,4 A e 3,6 V. O sistema permite a operação com ou sem o uso de filtro de absorção de luz Hoya UV(0) 52 mm, com $\lambda > 400$ nm. A figura 3.9 apresenta os dados obtidos da caracterização do espectro de emissão obtido para o conjunto de lâmpadas LEDs utilizado com e sem a presença do filtro UV.

O sistema de medição desenvolvido foi originalmente previsto para o acompanhamento do progresso da reação de fotólise da água, objeto desse estudo. Considerando-se a formação de espécies gasosas como produtos dessa reação, conforme discutido no capítulo 2 deste trabalho, foi proposto o acompanhamento do progresso reacional pela observação da variação de pressão no interior do Fotoreator em função da quantidade das espécies gasosas produzidas, em particular o gás H_2 .

Primariamente o sistema de medição de pressão foi composto por um manômetro de tubo em ‘U’ com a visualização de variações de pressão no reator pelo deslocamento produzido na coluna d’água em equilíbrio com a pressão externa atmosférica. Esse sistema deu origem a um primeiro tubo ‘U’ (1) posteriormente aprimorado para um segundo tubo ‘U’ (2) construído com o uso de pipetas graduadas, preservando a sensibilidade da medida, reduzindo a incerteza experimental e possibilitando um maior volume para medição. Alternativamente foi implementado um segundo sistema de medição, ‘eudiômetro’, capaz de medir diretamente o volume de gás produzido em oposição ao método de medida por variação de pressão. O sistema ‘eudiômetro’ implementado demonstrou funcionar corretamente, entretanto, com uma baixa sensibilidade para o volume de gás produzido. Nessa situação, foram realizadas tentativas para tornar a instrumentação utilizada mais sensível à medida de volume, porém os resultados experimentais demonstraram uma limitação física para diâmetros reduzidos devido a dificuldade no escoamento das bolhas de gás formadas para o interior do aparato experimental. A figura 3.10 ilustra esquematicamente os sistemas de medição propostos de tubo em ‘U’ e eudiômetro.

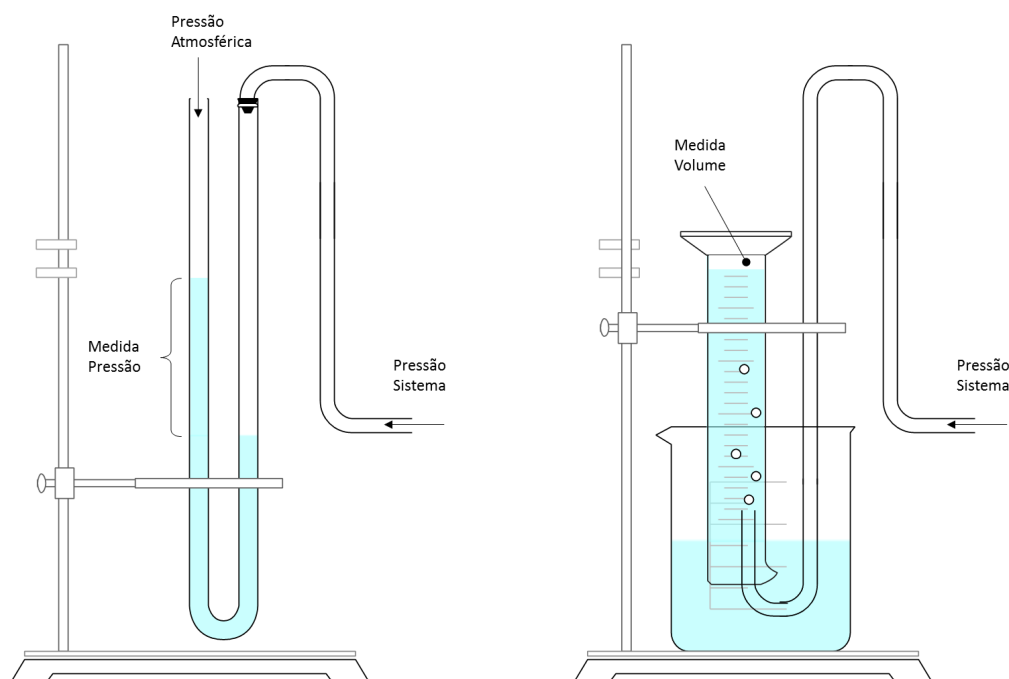


Figura 3.10: Representação esquemática dos sistemas de medição: (a) Tubo em ‘U’; (b) Eudiômetro.

A opção por realizar as medidas pela observação de alterações na pressão (ou volume) é uma alternativa à caracterização direta das moléculas de gás

formado, por exemplo, em sistemas acoplados a equipamentos cromatógrafos, sendo, todavia, uma opção mais barata e eficiente para testes em pequena escala para descoberta de novos materiais. Apesar disso, o sistema de medição foi desenvolvido de forma a possibilitar o acesso ao sistema reacional com a finalidade de permitir a caracterização pontual dos reagentes formados em determinado experimento e/ou o acoplamento sequencial, ‘em linha’, junto a um cromatógrafo em momento posterior. Para isso foi projetado a incorporação de um septo adaptado à própria tubulação de saída do reator, permitindo o acesso facilitado ao interior do sistema reacional para caracterização e quantificação dos produtos formados.

A figura 3.11 apresenta o sistema reacional desenvolvido assim como uma ilustração esquemática dos seus componentes.

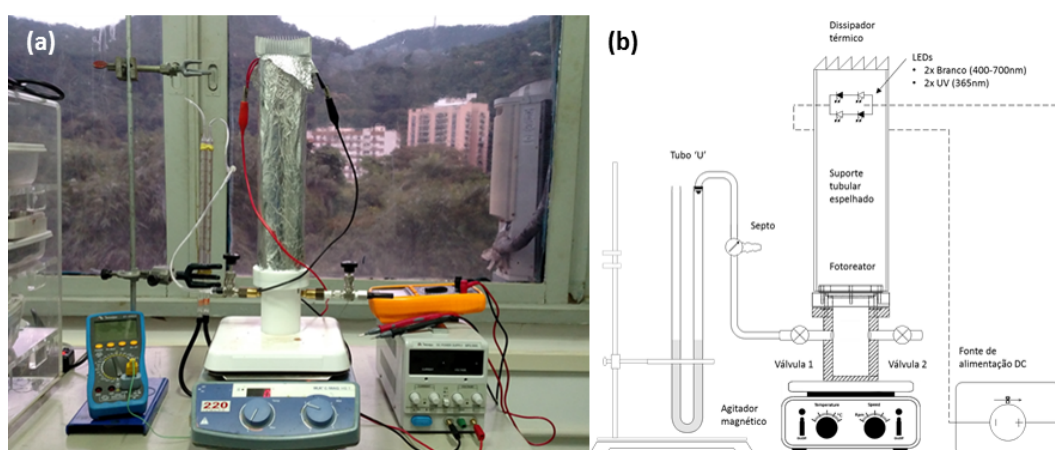


Figura 3.11: Em (a) fotografia do sistema reacional desenvolvido; em (b) representação esquemática dos componentes do sistema reacional desenvolvido.

3 - Calibração do Fotoreator

A etapa de calibração do Fotoreator compreendeu a determinação instrumental de parâmetros do sistema reacional com a finalidade de correlacionar dados experimentais de pressão em valores calculados de volume e/ou quantidade de produto formado.

A atividade consistiu inicialmente a descrição teórica do sistema reacional, com a posterior coleta de dados experimentais de calibração, cálculo e determinação dos parâmetros desconhecidos e, por fim, no ajuste do modelo desenvolvido para a correlação dos dados experimentais obtidos.

Considerando-se o sistema reacional Fotoreator + Tubo 'U' + Conexões, temos que:

- Condição inicial do sistema:

$$(1) P_0.v_0 = n_0.R.T$$

Adicionando-se ao Fotoreator com o auxílio de um seringa um certo volume 'v' de gás (e 'n' número de moles), inicialmente a pressão de 1 atm:

- N° de moles (n) de gás no interior da seringa:

$$(2) P_0.v = n.R.T$$

- Condição final do sistema, após adição de volume de gás:

$$(3.1) v_f = v_0 + \frac{a}{2}.A$$

$$(3.2) P_f = P_0 + a.\rho.g$$

; onde $a/2$ = altura de deslocamento do tubo 'U', e A = Área da seção do tubo 'U'

$$(4) P_f.V_f = (n_0 + n).R.T$$

$$(P_0 + a.\rho.g).(v_0 + \frac{a}{2}.A) = (n_0 + n).R.T$$

$$P_0.v_0 + P_0.\frac{a}{2}.A + a.\rho.g.v_0 + \frac{a^2}{2}.\rho.g.A = n_0.R.T + n.R.T$$

$$a.\rho.g.v_0 = P_0.v - P_0.\frac{a}{2}.A - \frac{a^2}{2}.\rho.g.A$$

- Volume inicial total do sistema reacional (Fotoreator + Tubo 'U' + Conexões):

$$(5) v_0 = \frac{P_0.v}{a.\rho.g} - \frac{P_0.A}{2.\rho.g} - \frac{a.A}{2}$$

Finalizada a descrição do modelo inicial, realizou-se a coleta dos dados experimentais de calibração, composto pelos parâmetros desconhecidos de área da seção do tubo 'U', e as alturas $a/2$ em função da adição de volumes conhecidos de gás no interior do sistema reacional.

A tabela 3.3 apresenta os valores experimentais obtidos para as duas condições de fator de preenchimento do Fotoreator analisadas, uma 'vazio'

com 0 mL e outra ‘cheio’ com a adição de 40 mL de água, mesma quantidade utilizada para execução dos testes fotocatalíticos.

Tabela 3.3: Tabela de dados de calibração do sistema reacional

Fotoreator Vazio (0 mL)		Fotoreator Cheio (40 mL)	
v(mL)	a/2(cm)	v(mL)	a/2(cm)
1	1,3	1	1,5
2	2,7	2	2,9
3	3,8	3	4,3
4	5,2	4	5,7
5	6,5	5	7,1
6	7,8	6	8,5
7	9,0	7	9,9
8	10,3	8	11,3
9	11,5	9	12,7
10	12,6	10	13,9

A partir dos dados coletados foi possível a determinação do volume inicial total do sistema reacional (v_0) para todos os pontos registrados pela equação (5). O ajuste dos valores calculados (figura 3.12) permitiu a determinação de v_0 para $v=0$, volume intrínseco do sistema reacional desenvolvido.

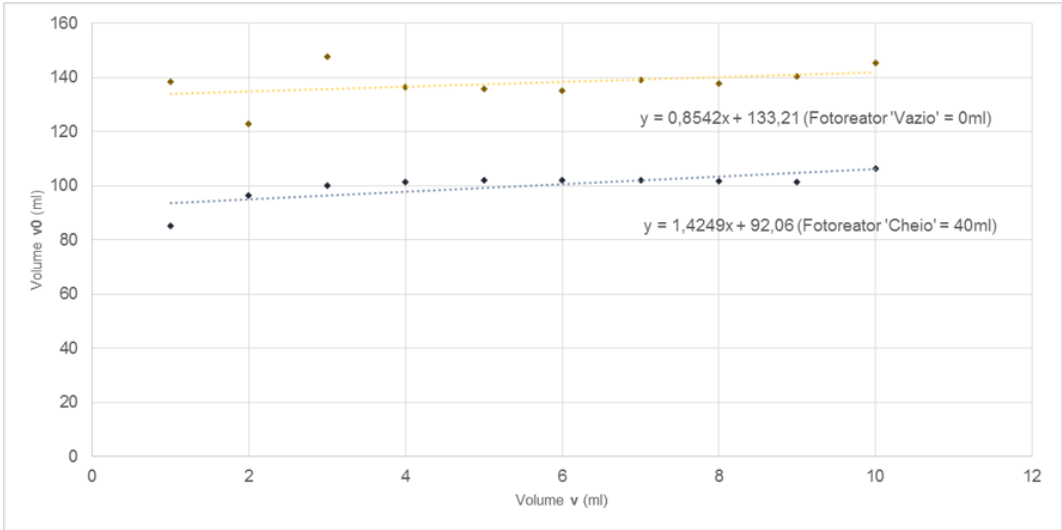


Figura 3.12: Ajuste da curva de calibração do sistema reacional.

A partir da curva $v_0 \times v$ obtida foi possível a determinação do volume $v_0(v=0)$ como 133,21 mL, o que corresponde a um volume de 23,21 mL ou 20,05% superior ao volume útil previsto apenas para o vaso reacional. Para

o caso do Fotoreator ‘Cheio’ obteve-se um valor de v_0 igual a 92,06 o que, considerando-se os 40 mL de fase líquida adicionados, resulta em 132,06 mL, ou seja <1% de diferença do valor anteriormente calculado demonstrando um bom ajuste dos resultados.

Determinado o parâmetro v_0 é possível a aplicação da equação (4) para todos os casos em que, a partir da condição inicial do sistema, seja adicionado/gerado volume v de gás no interior com o deslocamento de altura $a/2$ no manômetro.

Resolvendo a equação (4) em função de v , temos que:

$$(6) v = \left(\frac{A}{2} + \frac{\rho \cdot g \cdot v_0}{P_0} \right) \cdot a + \frac{A \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot P_0} \cdot a^2$$

- $a/2$ =altura de deslocamento do tubo ‘U’;
- A =área da seção do tubo ‘U’;
- ρ =densidade do líquido do tubo ‘U’=densidade água= 1000 kg/m^3 ;
- g =gravidade= $9,80665 \text{ m/s}^2$;
- P_0 =pressão inicial=pressão atmosférica= 101325 Pa ;
- v_0 =volume inicial total do sistema reacional= $v_0^* - v_l$;
- v_0^* =volume inicial intrínseco do sistema reacional= $133,21 \text{ mL}$;
- v_l =volume inicial de líquido do sistema reacional;

Onde, a equação (6) é a equação ajustada para o sistema reacional desenvolvido.

3.3.2

Testes de Desempenho: Fotólise da Água

Os testes de desempenho para fotólise da água foram executados utilizando-se o sistema reacional desenvolvido de acordo com o protocolo para testes elaborado. A figura 3.13 apresenta detalhadamente as atividades para execução dos testes realizados.

O conjunto de amostras avaliado foi composto por todas as amostras preparadas, além da execução de testes em amostra comercial de TiO_2 DEGUSSA-P25 e testes sem catalisador, com e sem iluminação, para referência. Os testes foram executados variando-se a luz incidente entre UV-Visível e Visível, de acordo com o protocolo elaborado para testes. Os resultados foram obtidos utilizando-se sistema de medição composto por um manômetro tubo 'U', em intervalos de 1 hora, e calculados segundo o modelo de calibração ajustado. O sistema de iluminação foi composto por 4 lâmpadas LEDs de 3W em suporte tubular espelhado a 60 cm de distância do reator, duas com emissão no espectro UV (365 nm) e duas no espectro visível (400-700 nm), ligadas por fonte de alimentação DC configurada para 1,4 A e 3,6 V. Os testes reacionais ocorreram sob agitação em placa de agitação IKA C-MAG HS7, com potência de rotação de 1,5Mot, temperatura de 24 °C e água destilada com pH igual a 6,5. Foram utilizados 0,1 mL de volume aparente de catalisador para 40 mL de água, com tempo total de duração de 3 horas.

Protocolo para Testes de Fotólise da Água	
Etapa (#)	Atividade
1	Preparo do Sistema Reacional
1.1	Pesagem e volumetria dos materiais: (1) Catalisador + (2) Água;
1.2	Medida pH;
1.3	Abertura da tampa do Reator;
1.4	Processo de 'Sopro de Ar' nas conexões do reator, com auxílio de seringa, para desobstrução eventual por acúmulo de água;
1.5	Introdução dos materiais no reator de forma controlada, atentando-se para não dispersão do material particulado acima do nível da água;
1.6	Introdução da barra magnética ao reator;
1.7	Fechamento da tampa do reator;
1.8	Conexão do manômetro tubo em 'U' à válvula 1 do reator;
1.9	Teste de Vazamento de Gás:
1.9.1	> Com as válvulas 1 e 2 abertas, introduzir volume de gás >10ml com o auxílio de uma seringa;
1.9.2	> Fechar a válvula 2 e observar a ocorrência de queda de pressão no Tubo 'U';
1.9.3	> Caso: (1) não ocorra queda de pressão: Abrir válvula 2 e aliviar pressão no reator; (2) ocorra queda de pressão: Repetir processo de abertura e fechamento da tampa do reator;
1.10	Ajuste do nível da água no Tubo 'U' com auxílio de uma seringa pela válvula 2: Introduzir e retirar pequenas diferenças de pressão ao reator até o equilíbrio das alturas observadas (caso necessário);
1.11	Ajuste do nível de água no Tubo 'U' para linha de referência em 0mm de deslocamento (caso necessário);
1.12	Configuração da potência de alimentação do Sistema de Iluminação (caso desconfigurado):
1.12.1	> Configuração da corrente na fonte DC; Para configuração 'Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)': 1,4A
1.12.2	> Configuração da voltagem na fonte DC; Para configuração 'Lâmp. LED: 2x UV+Vis (12W)': 6,6V
1.13	Conexão do Sistema de Iluminação à fonte DC de alimentação;
1.14	Teste visual, com cuidado, de funcionamento do brilho dos 4 LEDs;
1.15	Acoplamento do Sistema de Iluminação desligado à tampa do reator;
1.15.1	> Adição (ou não) do filtro de luz UV sobre a tampa do reator;
16	Início do Teste Reacional
16.1	> Verificação Temperatura da sala com termopar: 24°C;
16.2	> Verificação configuração válvulas: Válvula 1 Aberta; Válvula 2 Fechada;
16.3	> Verificação nível no Tubo 'U';
16.4	> Verificação voltagem e corrente na fonte DC;
16.5	> Acionamento do Agitador Mecânico;
16.6	> Acionamento do Sistema de Iluminação;
17	Registro de Dados Experimentais
17.1	> Registro dos pontos experimentais de volume deslocado no Tubo 'U';
17.2	> Controle da variação de temperaturas no ambiente com Termopar;
17.3	> Controle da variação de voltagem e corrente na fonte DC com Multímetro;
18	Fim do Teste Reacional
18.1	> Desligamento do Agitador Mecânico;
18.2	> Desligamento do Sistema de Iluminação;
18.3	> Remoção dos materiais e lavagem do Fotoreator;
19	Caracterização de Produtos Formados
19.1	> Gás: Coleta de material com auxílio de seringa por septo na tubulação para análise por Cromatografia Gasosa (CG);
19.2	> Sólidos: Filtragem do material em suspensão no reator em filtro de papel microporoso para análise por Difração de Raios-X (DRX);
19.3	> Líquido: Filtragem do material em suspensão no reator em filtro de papel microporoso para análise elementar por ICP-OES;

Figura 3.13: Protocolo para testes de fotólise no sistema reacional desenvolvido.

4

Resultados e Discussões

4.1

Caracterização dos Fotocatalisadores

As atividades de caracterização dos fotocatalisadores compreenderam uma série de análises executadas nas amostras preparadas, tanto no processo de síntese como pós-síntese, com o objetivo de auxiliar na investigação das propriedades físicas obtidas e a sua correlação com a microestrutura, heteroestrutura, morfologia e processo de formação dos materiais obtidos.

A figura 4.1 apresenta o conjunto de amostras finais preparados neste trabalho após etapa de pós-tratamento térmico.



Figura 4.1: Fotografias das amostras preparadas. Da esquerda para direita: (1) TiO_2 ; (2) SFe; (3) SCu; (4) PNFe; (5) PNCu;

4.1.1

Estrutura Cristalina

A caracterização por DRX da estrutura cristalográfica foi realizada com a finalidade de confirmar a composição de fases dos materiais sintetizados e a formação das heteroestruturas conforme planejamento experimental. A análise de dados foi ainda refinada por Método de Rietveld com objetivo da quantificação das fases cristalinas presentes e caracterização da microestrutura do cristal.

Para a amostra TiO_2 , o padrão de difração obtido (figura 4.2) apresentou boa definição dos picos sugerindo uma alta cristalinidade do material. A amostra apresentou picos principais em $27,45^\circ$, $36,10^\circ$ e $54,36^\circ$ relacionados

à fase rutilo e a presença de picos relativos à fase anatásio com picos em 25,32° e 37,82°. A análise de Rietveld para o material apresentou bom ajuste dos resultados (GOF=1,14) identificando a composição da mistura de fases em 86,68% de rutilo e 13,32% de anatásio, sem a presença de outras impurezas. O ajuste permitiu ainda o cálculo do tamanho de cristalito para as fases presentes sendo 443,4 e 204,5 para as fases rutilo e anatásio, respectivamente.

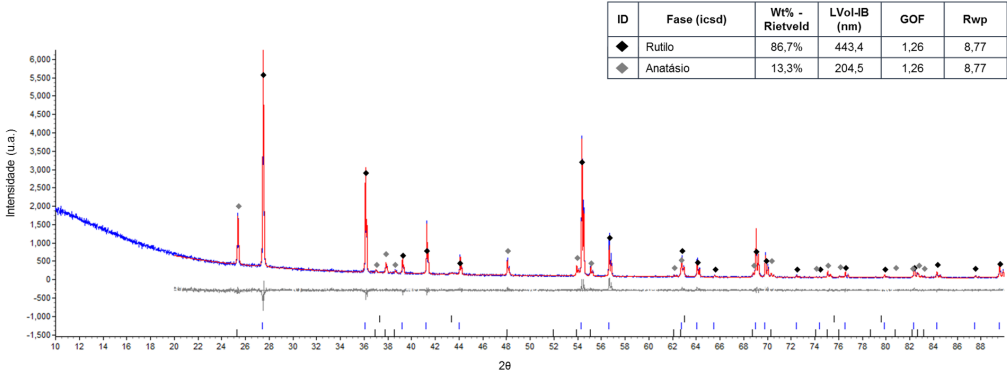


Figura 4.2: Difratograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra TiO₂.

Considerando-se que a amostra TiO₂ foi preparada a partir de substrato comercial contendo anatásio puro, a identificação de mistura no material sugere que, apesar das temperaturas de pós-tratamento térmico terem sido superiores as necessárias para a transformação anatásio-rutilo, a transformação não ocorreu por completo tendo sido interrompida durante a etapa de crescimento da nova fase. Sendo assim, o tempo de pós-tratamento térmico para a temperatura utilizada foi insuficiente para permitir a completa cristalização da fase rutilo sobre a fase anatásio, estando de acordo com o relatado na literatura sobre a ocorrência da transformação para uma ampla faixa de temperatura, entre 600-1200 °C [16]. Outro fator a se destacar é a ausência de outras fases contaminantes o que, nesse caso, pode ter deixado de favorecer a nucleação e a taxa de crescimento da fase rutilo [16]. Destaca-se aqui o elevado tamanho de cristalito observado para a fase recém cristalizada, o que corrobora com a observação anterior quanto a dificuldade de nucleação, onde uma baixa população de núcleos inicia o processo de transformação dando origem a cristais maiores.

Para a amostra SFe, o padrão de difração (figura 4.3) também apresentou boa definição dos picos, indicando uma alta cristalinidade do material. A amostra apresentou mistura de fases, com picos principais em: 27,45°, 36,10° e 54,36°, referentes ao rutilo; 18,14°, 25,50° e 32,55°, referentes ao Fe₂TiO₅; e

33,14° e 35,64° referentes ao Fe_2O_3 . A análise de Rietveld para o material apresentou bom ajuste dos resultados ($\text{GOF}=1,13$) com a identificação da composição da mistura de fases em 74,28% de Fe_2TiO_5 , 17,72% de rutilo e 7,10% de Fe_2O_3 . O ajuste permitiu o cálculo do tamanho de cristalito para as fases presentes sendo 115,3, 164,8 e 110,1 para as fases Fe_2TiO_5 , rutilo e Fe_2O_3 , respectivamente.

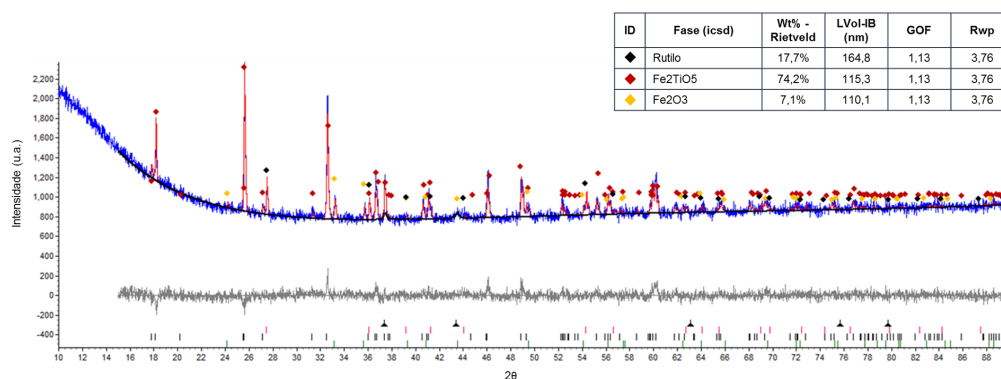


Figura 4.3: Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra SFe.

A amostra SFe apresentou a formação de fase de titanato metálico conforme proposto inicialmente, além de apresentar baixos valores de tamanho médio de cristalito, indicando, possivelmente, o sucesso na obtenção de materiais com reduzido tamanho de partícula mesmo após etapa de calcinação (pós-tratamento térmico).

A identificação de mistura no material, entretanto, indica que não ocorreu a formação de 100% da estrutura Fe_2TiO_5 conforme o pretendido na execução deste trabalho. A presença da fase Fe_2O_3 em conjunto a fase rutilo sugere que cineticamente a formação do titanato Fe_2TiO_5 não pôde ser totalmente concluída haja visto que no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, a fase Fe_2TiO_5 se encontra sob a linha de equilíbrio químico entre as duas espécies [46], permitindo, para qualquer composição, a redução de energia livre pela decomposição de uma das fases.

Além disso, a elevada fração da fase rutilo não transformada levanta dúvidas quanto a desproporcionalidade da razão 1:1 planejada experimentalmente para a formação do titanato metálico Fe_2TiO_5 . A razão para isso, sugere-se, mantém correlação aos desvios estequiométricos na composição final do titanato de Fe formado, devido ao efeito de ordem-desordem do material [39]. Nesse sentido, foram realizadas tentativas (não apresentadas neste trabalho) para

refinar-se a análise dos resultados pelo método de Rietveld considerando-se dados cristalográficos da fase FeTi_2O_5 , entretanto os resultados obtidos foram de pior qualidade do que os apresentados.

De posse dessas informações, acredita-se que a fase do titanato de Fe formada seja da forma $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_{1+y}\text{O}_5$ [40], com pequeno grau de ordenamento, ou seja y próximo a 0.

Para a amostra PNFe, o padrão de difração (figura 4.4) também apresentou boa definição dos picos, indicando uma alta cristalinidade do material. A amostra apresentou os mesmos picos principais que a amostra SFe, referentes as fases rutilo e Fe_2TiO_5 . A análise de Rietveld para o material apresentou bom ajuste dos resultados ($\text{GOF}=1,23$) com a identificação da composição da mistura de fases em 68,91% de rutilo e 31,1% de Fe_2TiO_5 . O ajuste permitiu o cálculo do tamanho de cristalito para as fases presentes sendo 260,9 e 109,0 para as fases rutilo e Fe_2TiO_5 , respectivamente.

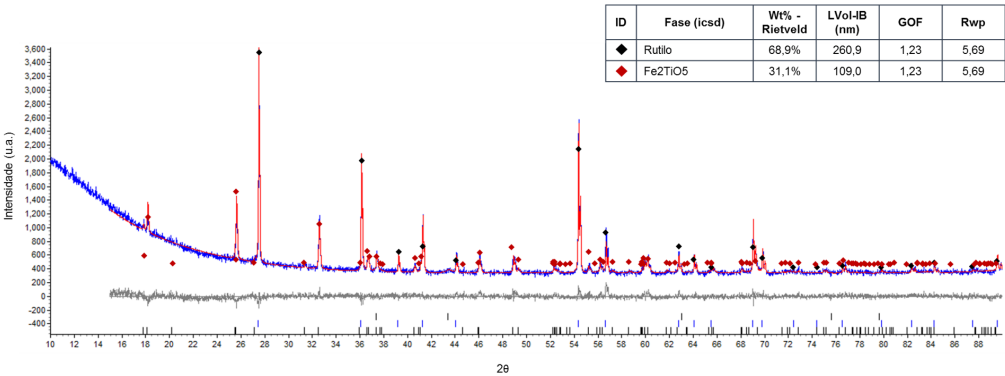


Figura 4.4: Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra PNFe.

A amostra PNFe apresentou a formação de fase de titanato metálico e foi obtida conforme a proposta inicial de trabalho: de mistura das fases rutilo e o titanato correspondente de Fe, Fe_2TiO_5 . Além disso, a amostra apresentou um baixo tamanho de cristalito, indicando, assim como a amostra SFe, um possível sucesso na obtenção de materiais com reduzido tamanho de partícula mesmo após etapa de calcinação (pós-tratamento térmico).

Diferentemente da amostra SFe, a amostra PNFe não apresentou traços da fase Fe_2O_3 . Novamente, entretanto, a proporção de fases esperadas divergiu do valor previsto inicialmente, com a formação de 31,09% do titanato metálico, superior aos 22,5% previstos no planejamento experimental – reforçando a

hipótese anterior de correlação com os desvios estequiométricos na composição estequiométrica do Fe_2TiO_5 formado.

Para a amostra SCu, o padrão de difração (figura 4.5) também apresentou boa definição dos picos, indicando uma alta cristalinidade do material. A amostra apresentou grande mistura de fases, com picos principais em: $27,45^\circ$, $36,10^\circ$ e $54,36^\circ$, referentes ao rutilo; $35,49^\circ$, $35,58^\circ$ e $38,78^\circ$ referentes ao CuO; $31,21^\circ$, $34,96^\circ$ e $37,59^\circ$, referentes ao Cu_3TiO_4 ; e $31,21^\circ$, $35,66^\circ$ e $40,16^\circ$, referentes ao $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$. Além das fases determinadas não puderam ser identificados os picos de baixa intensidade $36,97^\circ$ e $65,31^\circ$, relacionados a alguma impureza no material. A análise de Rietveld para o material apresentou bom ajuste dos resultados ($\text{GOF}=1,27$) com a identificação da composição da mistura de fases em 64,07% de rutilo e 29,82% de CuO, com a presença de 2,19% de Cu_3TiO_4 e 3,91% de $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$. O ajuste permitiu o cálculo do tamanho de cristalito para as fases presentes sendo 535,4, 124,0, 66,1 e 56,1 para as fases rutilo, CuO, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$, respectivamente.

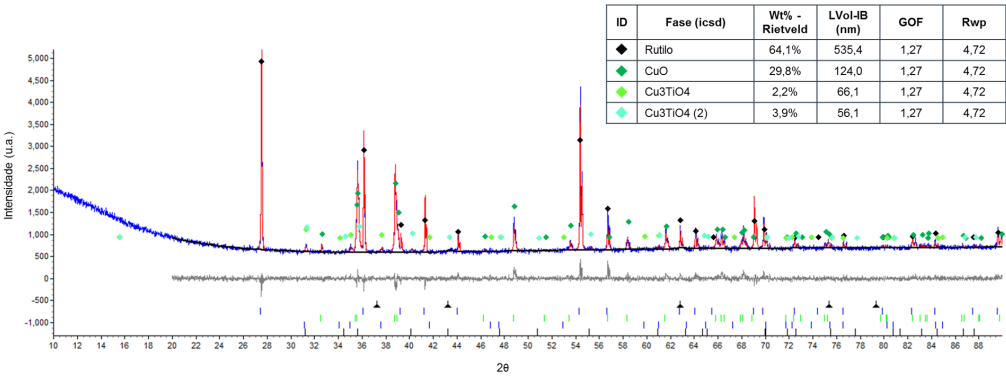


Figura 4.5: Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra SCu.

A amostra SCu apresentou a formação de fase de titanato de cobre conforme a proposta inicial, porém em pequenas quantidades, com a mistura de fases rutilo e óxido intermediário CuO. A mistura de fases obtida está de acordo com o reportado na literatura para a fase metaestável Cu_3TiO_4 , que permanece em equilíbrio químico com as fases TiO_2 e CuO para diferentes pressões parciais de O_2 [54]. Destaca-se, entretanto, a elevada fração da fase rutilo observada, superior a proporção 1:1 (50%) originalmente previstos na síntese do material.

Além disso foi observada a formação das duas formas polimórficas do titanato de Cu, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$. A fração relativa dos dois polimorfos

da fase Cu_3TiO_4 obtida diverge dos valores relatados na literatura para pressão parcial de O_2 ambiente, onde os valores reportados para a fase $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$ seriam próximos a 10% da fração da fase Cu_3TiO_4 [53]. Não foi possível identificar razão que justificasse a divergência dos valores obtidos. Acredita-se, entretanto, que a não indexação de uma fase presente na amostra no cálculo de refinamento de Rietveld possa ter influenciado nos valores correspondentes para as fases Cu_3TiO_4 e $\text{CuTiO}_4(2)$.

A amostra apresentou um alto tamanho de cristalito para a fase rutilo, indicando o processo de crescimento de grão dessa fase durante a etapa de síntese e pós-tratamento térmico do material. De forma contrária, os tamanhos médios de cristalito das fases de titanato de Cu, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$, apresentaram valores muito reduzidos sugerindo, por exemplo, o processo iterativo de formação e destruição das fases cristalinas metaestáveis a partir do equilíbrio com as fases TiO_2 e CuO .

Para a amostra PNCu, o padrão de difração (figura 4.6) também apresentou boa definição dos picos, indicando uma alta cristalinidade do material, assim como a presença de mistura no material. A amostra apresentou os mesmos picos principais que a amostra SCu, referentes às fases rutilo, CuO, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$. Os picos de baixa intensidade $36,97^\circ$ e $65,31^\circ$ não puderam ser indexados estando relacionados a alguma fase não identificada no material. A análise de Rietveld para o material apresentou bom ajuste dos resultados ($\text{GOF}=1,25$) com a identificação da composição da mistura de fases em 87,68% de rutilo, 6,86% de Cu_3TiO_4 , 7,98% de $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$, e 0,03% de CuO como impureza. O ajuste permitiu o cálculo do tamanho médio de cristalito para as fases presentes sendo 276,24, 108,33 e 95,75 para as fases rutilo, CuO, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$, respectivamente.

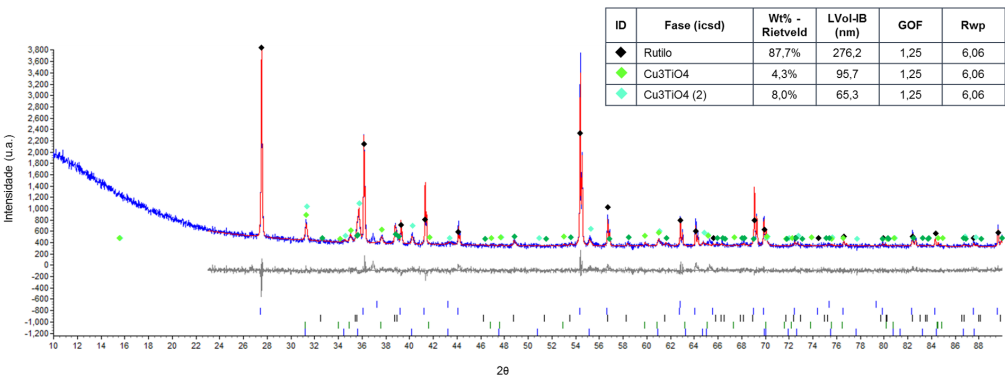


Figura 4.6: Difratoograma e dados da análise de refinamento de Rietveld da amostra PNCu.

A amostra PNCu apresentou a formação de fase de titanato metálico e foi obtida conforme a proposta inicial de trabalho: de mistura das fases rutilo e o titanato correspondente de Cu, neste caso presente em suas duas formas polimórficas Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$. Assim como a amostra SCu, a fração relativa dos dois polimorfos da fase Cu_3TiO_4 obtida diverge dos valores relatados na literatura para pressão parcial de O_2 ambiente. Destaca-se também, novamente, a elevada fração da fase rutilo observada, superior a proporção 4,43:1 (81,58%) originalmente previstos na síntese do material.

Diferentemente da amostra SCu, a amostra PNCu não apresentou valores altos de tamanho de cristalito para a fase rutilo, sugerindo-se que o CuO tenha participação direta no processo de crescimento da fase. Novamente, entretanto, os tamanhos médios de cristalito das fases de titanato de Cu, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$, apresentaram valores muito reduzidos reforçando a interpretação de um processo iterativo de formação e destruição das fases cristalinas metaestáveis a partir do equilíbrio com as fases TiO_2 e CuO. A baixa fração obtida na análise de Rietveld para a fase CuO, entretanto, não pôde ser completamente compreendida apesar da evidente presença dos picos características nos difratogramas obtidos. Sugere-se para este fim a reprodução da análise com um maior tempo de aquisição para melhor detecção da fase cristalina.

4.1.2

Morfologia e Composição Química

A caracterização por MEV auxiliou na determinação da morfologia das amostras sintetizadas, sendo útil na identificação da formação das heteroestruturas e tamanho de partícula. A caracterização foi acompanhada de análise da composição química por EDS realizada com a finalidade de identificar os elementos presentes e complementar as informações de composição estrutural de fases do material.

As imagens de microscopia da amostra SFe (figura 4.7) possibilitaram a observação de que o material formado apresenta reduzido tamanho de partícula, com dimensões na ordem de 400-500 nm. A observação de imagens de baixo aumento permite a visualização de aglomerados de pequenas partículas com grande homogeneidade estrutural e uniformidade de tamanho. Não foi possível identificar durante a análise regiões segregadas na amostra. Nas imagens obtidas com maior magnificação fica evidente o grande número de interfaces criadas entre as partículas, indicando o sucesso na formação das heteroestruturas. A aquisição de imagens por elétrons retroespalhados permite

a visualização por contraste de número atômico, auxiliando na identificação direta das partículas contendo Fe e Ti, confirmado na sequência por análise química de EDS. A análise dessas imagens evidencia o grande número de junções criadas entre partículas com diferentes composições, segundo análise de DRX, em sua maioria de fases de Fe_2TiO_5 -rutilo.

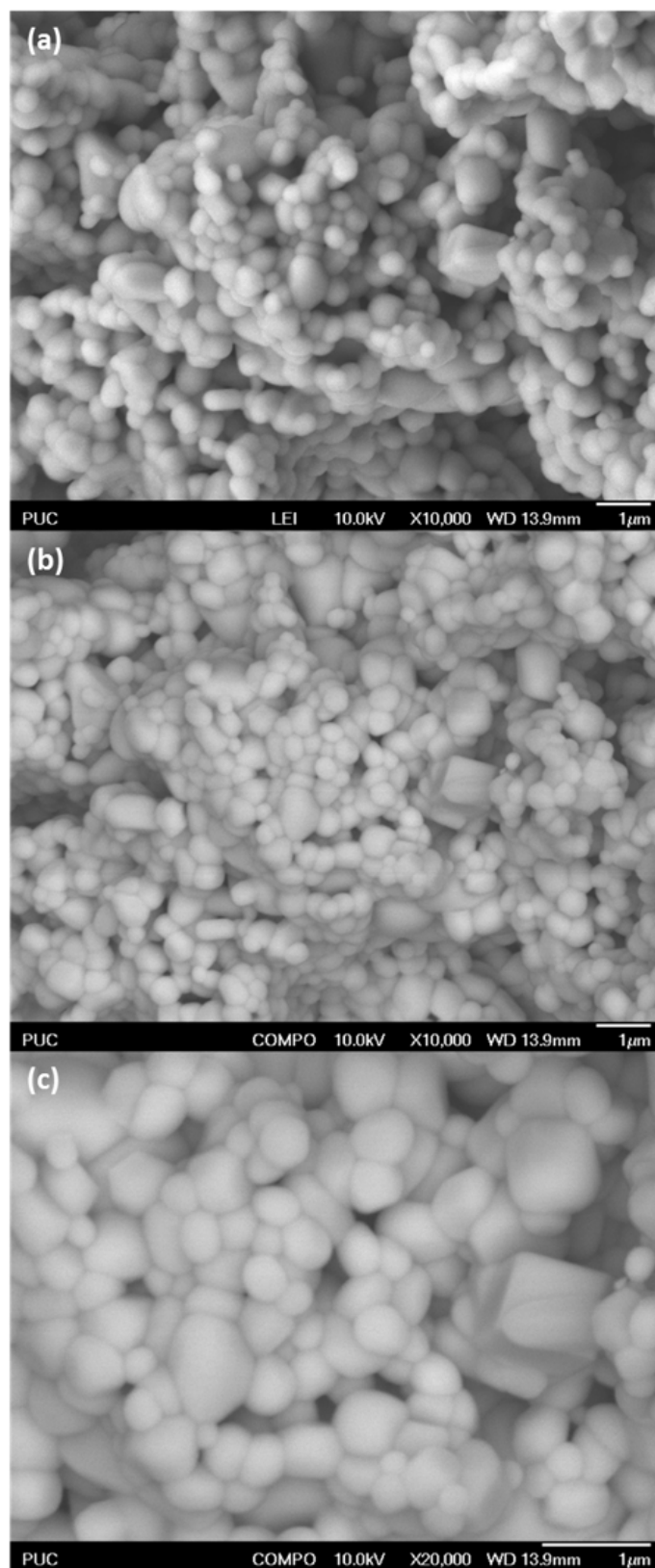


Figura 4.7: Imagem de MEV da amostra SFe. (a) Imagem por elétrons secundários em x10.000; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x20.000.

Os espectros de composição química por EDS foram capazes de comprovar que o contraste observado nas imagens por elétrons retroespalhados é proveniente da diferença de composição química das partículas contendo Fe e Ti. Foi possível a observação que a maior parte da amostra é composta por partículas contendo Fe e Ti identificadas como a fase Fe_2TiO_5 , e partículas contendo TiO_2 , identificada como rutilo por DRX.

A quantificação dos espectros para determinação da composição química das partículas foi possível para alguns pontos analisados, entretanto, limitado pela proximidade de partículas com composições muito diferentes e reduzido tamanho de partícula. Para a amostra SFe, nas partículas ricas em Fe e Ti, a relação Fe:Ti foi de aproximadamente 1,55:1, inferior a relação de 2:1 da fase Fe_2TiO_5 . A relação Fe:Ti observada reforça a interpretação de que haja determinado nível de desordenamento na fase, conforme discutido nas seções anteriores deste trabalho.

A figura 4.8 apresenta os espectros pontuais de EDS obtidos para a amostra SFe.

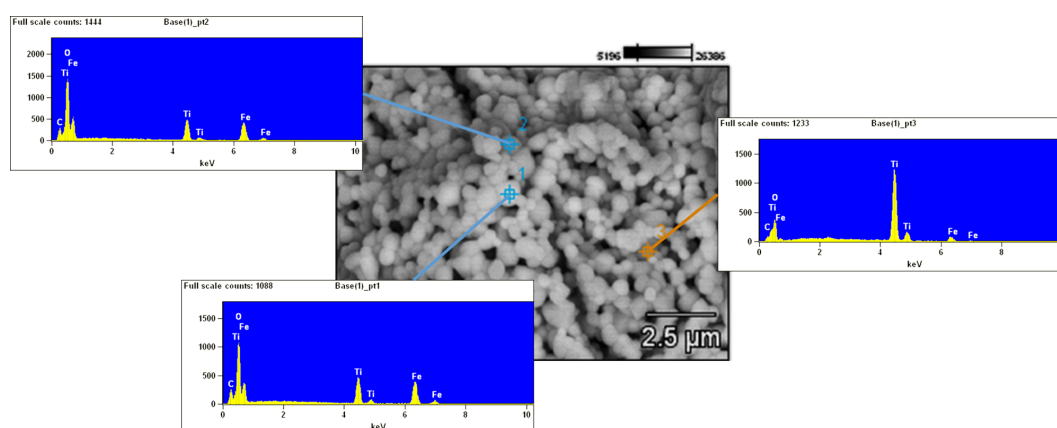


Figura 4.8: Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SFe. Em (1) e (2) espectro obtido em partícula clara, associado a fase Fe_2TiO_5 ; em (3) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .

As imagens de microscopia da amostra SCu (figura 4.9), em contraste, apresentaram elevado tamanho de partícula e muitas heterogeneidades na sua estrutura. Foi possível identificar por toda a região a existência de duas morfologias principais, de partículas únicas segregadas e grandes aglomerados de partículas. A visualização de imagens de baixo aumento permite identificar a dimensão das partículas maiores em torno de $>50 \mu\text{m}$ e das partículas presentes

em aglomerados, relativamente menores, da ordem de 5-10 μm . Nas imagens obtidas com maior magnificação é possível identificar com detalhes a junção entre diferentes partículas que, apesar de morfologia grosseira, apresentam elevado grau de mistura e complexidade estrutural. Além disso, observam-se pequenas partículas da ordem de 1 μm , localizadas sobre a superfície de diferentes regiões do material, caracterizadas por EDS como ricas em Cu e, possivelmente associadas a cristalização das fases metaestáveis do titanato de Cu. Com o auxílio de imagens de elétrons retroespalhados foi possível identificar com clareza as fases ricas em Fe e Cu, indicando a formação de heteroestruturas, segundo análise de DRX, em sua maioria de fases CuO-rutilo e, em menor quantidade, Cu_3TiO_4 -rutilo. Destaca-se além disso, o elevado tamanho das partículas de rutilo TiO_2 obtidas quando comparado à amostra de Fe- TiO_2 . A observação do fenômeno é coerente com a análise de tamanho médio de cristalito realizada por DRX e identifica uma influência direta da presença do Cu na cristalização e crescimento da fase rutilo.

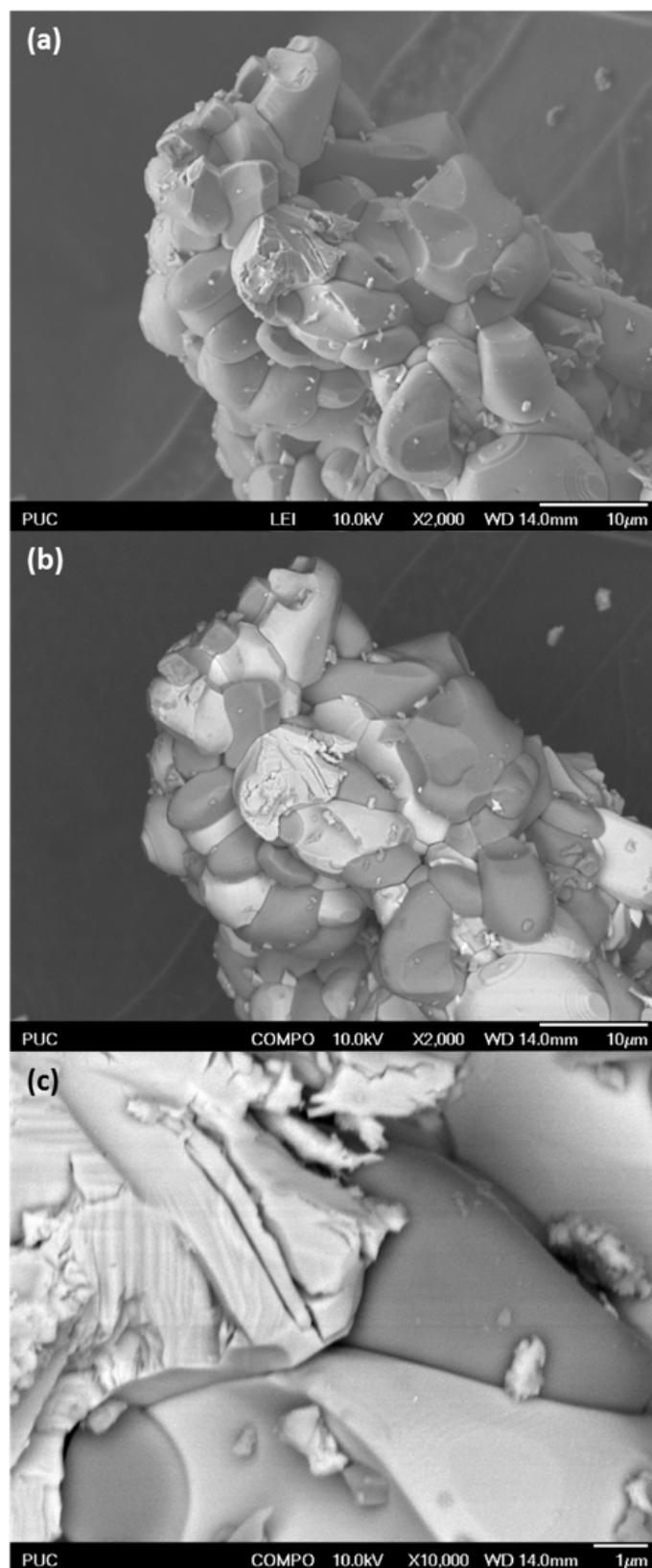


Figura 4.9: Imagem de MEV da amostra SCu. (a) Imagem por elétrons secundários em x2.000; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x2.000;(c) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000.

Os espectros de composição química por EDS foram capazes de comprovar que o contraste observado nas imagens por elétrons retroespalhados é proveniente da diferença de composição química das partículas contendo Cu e Ti. Foi possível a observação que a maior parte da amostra é composta por partículas contendo Cu, identificadas como a fase CuO, e partículas contendo Ti, identificadas como rutilo. Foram localizadas fases contendo Cu e Ti em união a partículas segregadas de Ti, identificadas como as fases Cu_3TiO_4 . A repetição do evento confirmou a correlação preferencial da localização dessas partículas, sugerindo que a formação da fase Cu_3TiO_4 ocorra preferencialmente em regiões com baixas quantidades de Cu.

A quantificação dos espectros para determinação da composição química das partículas foi possível para alguns pontos analisados, tendo sido observada a correta correlação estequiométrica para as fases identificadas como rutilo TiO_2 e CuO. Para as fases identificadas como Cu_3TiO_4 , a relação Cu:Ti foi de aproximadamente 2,8:1, próximo a relação 3:1 da fase.

A figura 4.10 apresenta os espectros pontuais de EDS obtidos para a amostra SCu.

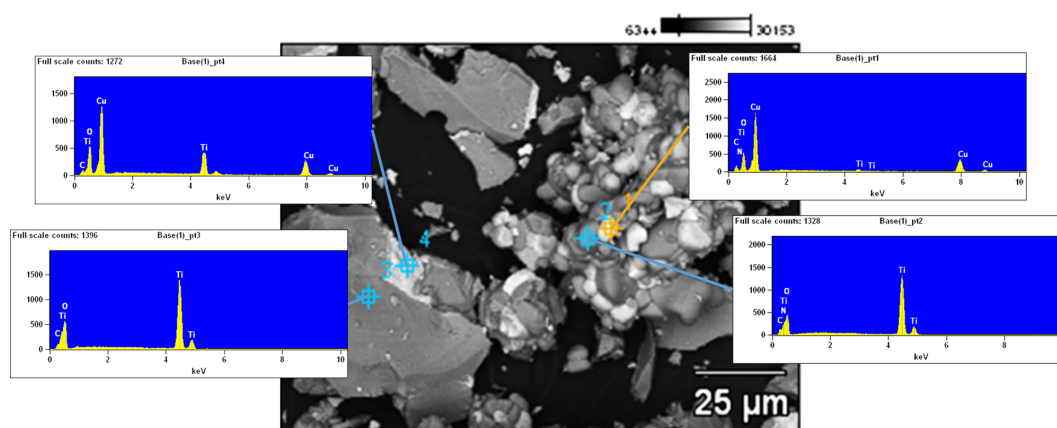


Figura 4.10: Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SCu. Em (1) e (4) espectro obtido em partícula clara, associado as fases CuO e Cu_3TiO_4 ; em (2) e (3) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .

A observação das imagens de microscopia da amostra PNFe (figura 4.11) demonstrou que a microestrutura do material obtido é muito semelhante a amostra SFe, composto pelo aglomerado de pequenas partículas, com dimensões na ordem de 400-500 nm. Apesar da grande quantidade de TiO_2 em excesso na amostra não foi possível identificar durante a análise regiões segrega-

das desse material. A observação de imagens de baixo aumento permite a visualização de aglomerados de pequenas partículas com grande homogeneidade estrutural e uniformidade de tamanho. Novamente, para as imagens obtidas com maior magnificação fica evidente o grande número de interfaces criadas entre as partículas, indicando o sucesso na formação das heteroestruturas. A aquisição de imagens por elétrons retroespalhados permitiu a visualização por contraste das fases contendo Fe e Ti. A análise dessas imagens comparativamente a amostra SFe permite identificar uma maior quantidade de partículas ricas em Ti, conforme o esperado para a composição da amostra. Para algumas regiões da amostra em imagens de grande magnificação foi possível a observação inclusive de partículas com morfologia de equilíbrio, características da fase de equilíbrio do rutilo, com a exposição de planos (110) de menor energia [68].

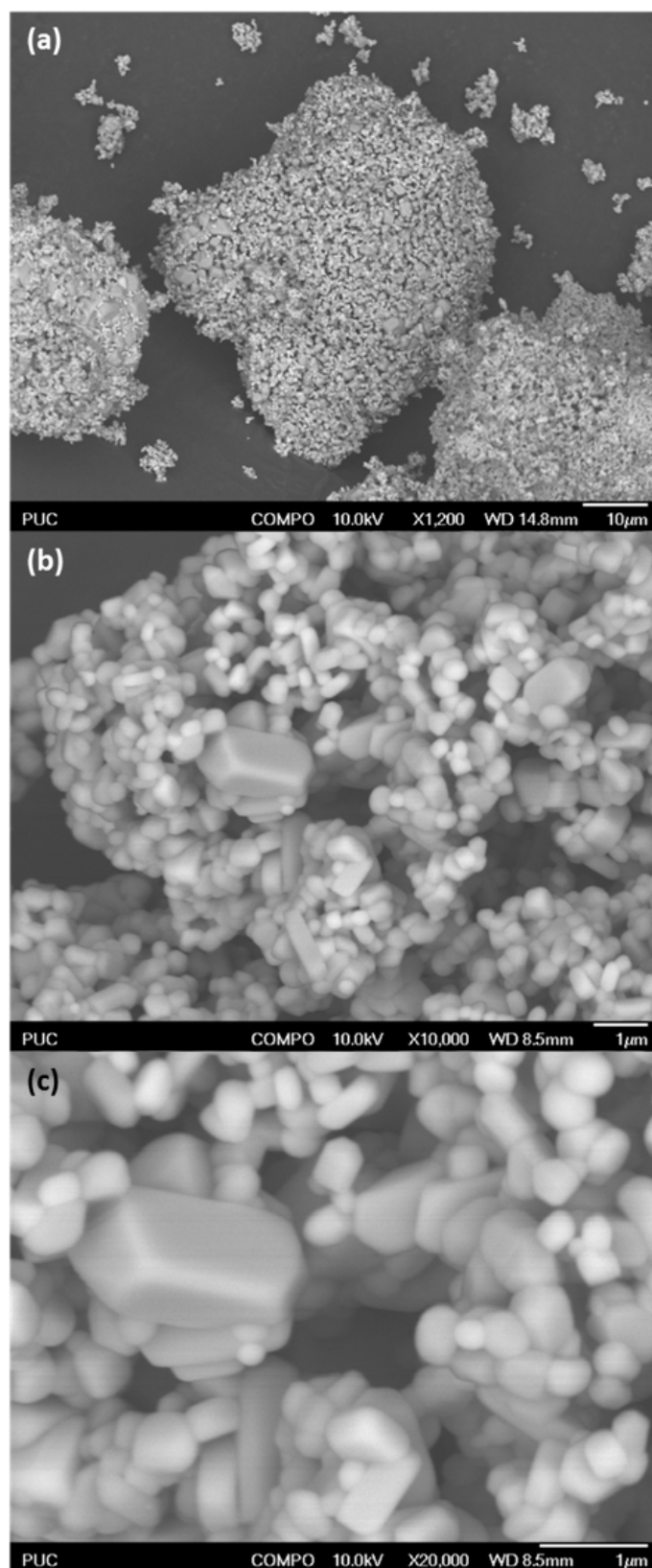


Figura 4.11: Imagem de MEV da amostra PNFc. (a) Imagem por elétrons retroespalhados em x1.200; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x10.000; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x20.000.

Semelhante à amostra SFe, os espectros de composição química por EDS foram capazes de comprovar que o contraste observado nas imagens por elétrons retroespalhados é proveniente da diferença de composição química das partículas contendo Fe e Ti. Foi possível a observação que a maior parte da amostra é composta por partículas contendo Fe e Ti, identificadas como a fase Fe_2TiO_5 , e partículas contendo Ti, identificada como rutilo.

A quantificação dos espectros para determinação da composição química das partículas foi possível para alguns pontos analisados, entretanto, novamente, limitado pela proximidade de partículas com composições muito diferentes e reduzido tamanho de partícula. Para a amostra PNFe, nas partículas ricas em Fe e Ti, a relação Fe:Ti foi de aproximadamente 1,52:1, inferior novamente a relação de 2:1 da fase Fe_2TiO_5 .

A figura 4.12 apresenta os espectros pontuais de EDS obtidos para a amostra PNFe.

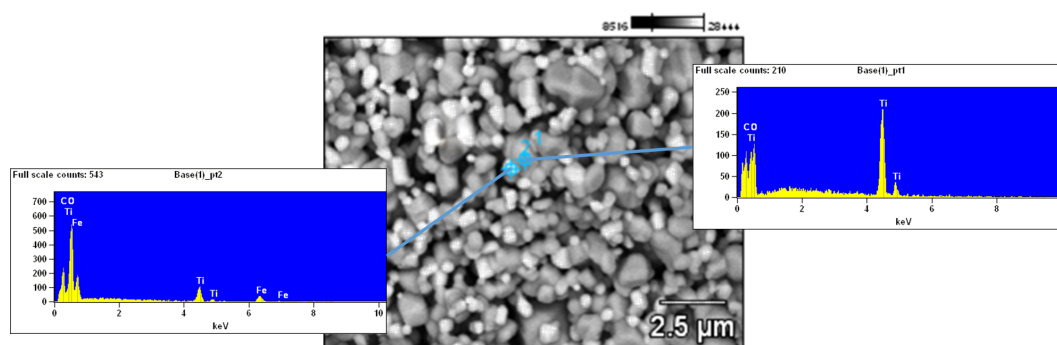


Figura 4.12: Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra PNFe. Em (1) espectro obtido em partícula clara, associado a fase Fe_2TiO_5 ; em (2) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 .

A observação das imagens de microscopia da amostra PNCu (figura 4.13) demonstrou que a microestrutura do material obtido é semelhante à amostra SCu, entretanto, apresentando majoritariamente em sua composição a presença da morfologia caracterizada por partículas segregadas, com alto tamanho de partícula ($>50 \mu\text{m}$). Em apenas algumas poucas regiões da amostra foi possível identificar a presença da morfologia de agregados particulados observados na amostra SCu. Nas imagens obtidas com maior magnificação desses agregados é possível identificar com maior detalhe que as propriedades de morfologia e distribuição de tamanho de partícula se mantiveram próximos ao relatado para a amostra SCu. As imagens de elétrons retroespalhados

permitiram a observação, no entanto, de que a fração de partículas claras, associadas ao elemento Cu de maior peso atômico, aparecem em menor quantidade nas heteroestruturas. A visualização das partículas segregadas, região predominante da amostra, demonstra a presença de regiões de fase ricas em Cu apenas na superfície das partículas. Para algumas dessas regiões, imagens de mais alta resolução revelam microrregiões com elevada sobreposição de partículas da ordem de 1 μm . Sugere-se a partir das análises de EDS realizadas que essas sejam regiões de equilíbrio químico em que co-existam as fases metaestáveis de Cu_3TiO_4 . Ressalta-se novamente os grandes tamanhos de partícula produzidos da fase rutilo, reforçando o efeito da presença do Cu na cristalização da fase.

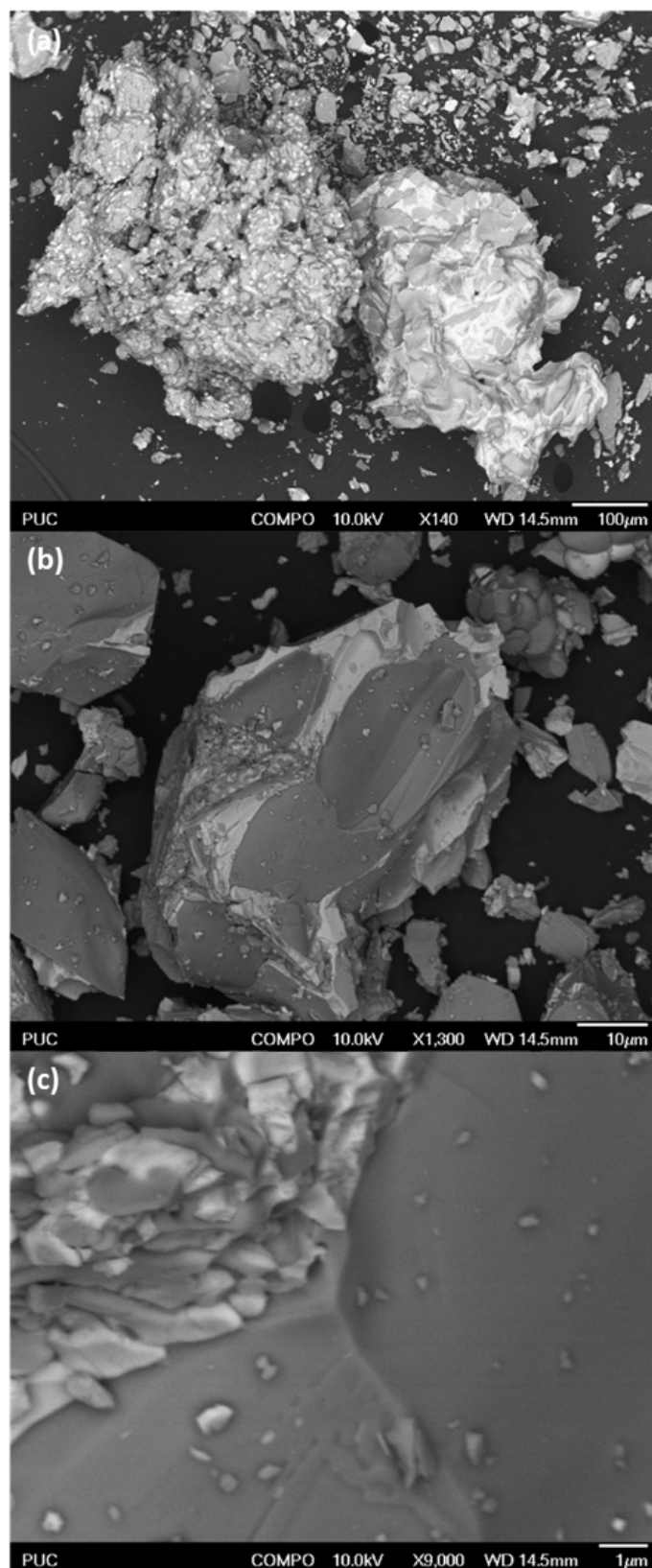


Figura 4.13: Imagem de MEV da amostra PNFe. (a) Imagem por elétrons retroespalhados em x140; (b) Imagem por elétrons retroespalhados em x1.300; (c) Imagem por elétrons retroespalhados em x9.000.

Os espectros de composição química por EDS foram capazes de comprovar que o contraste observado nas imagens por elétrons retroespalhados é proveniente da diferença de composição química das partículas contendo Cu e Ti. Foi possível a observação que a maior parte da amostra é composta por partículas grandes de rutilo, com fases ricas em Cu presentes na superfície dessas amostras. A caracterização dessas regiões, assim como na amostra SCu, revelou a presença dos elementos Cu e Ti sugerindo a presença das fases metaestáveis de titanato de Cu, Cu_3TiO_4 e $\text{Cu}_3\text{TiO}_4(2)$.

A quantificação dos espectros para determinação da composição química das partículas foi realizada, entretanto as medidas realizadas demonstraram desvios na estequiometria dos compostos esperados. Para as fases identificadas como Cu_3TiO_4 , por exemplo, a relação Cu:Ti foi de aproximadamente 6:1, o que não está de acordo com a relação esperada de 3:1 para a fase. Diferentes espectros composicionais foram realizados, entretanto com pouca variação dos resultados. A interpretação de que nessas regiões ocorra preferencialmente as transformações das fases metaestáveis Cu_3TiO_4 sugere, entretanto, que possam coexistir todas as espécies envolvidas na transformação, ou seja $3\text{CuO} + \text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{TiO}_4 + 1/2\text{O}_2$ [53]. Nessa situação, entretanto, apesar de compatível a relação de átomos totais de 6:1 obtida, incorre-se na presença da fase CuO identificada em pouquíssima quantidade nas análises de DRX da amostra. Além disso, recorda-se também, a presença de picos não identificados na análise de DRX para a amostra, limitando a capacidade de interpretação quantitativa dos resultados obtidos.

A figura 4.14 apresenta os espectros pontuais de EDS obtidos para a amostra PNCu.

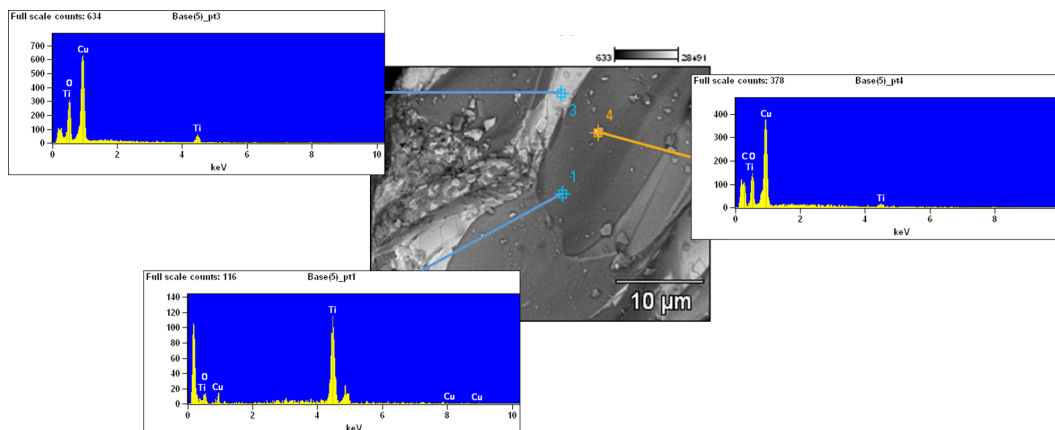


Figura 4.14: Espectros EDS pontuais obtidos a partir de imagem por elétrons retroespalhados para amostra SCu. Em (1) espectro obtido em partícula escura, associado a fase TiO_2 ; em (3) e (4) espectro obtido em partícula clara, associado as fases CuO e Cu_3TiO_4 .

4.1.3

Mecanismos de Transformação

A caracterização dos mecanismos de transformação foi realizada com o objetivo de validar as proposições quanto ao processo de formação dos materiais, em particular durante a etapa de pós-tratamento térmico e formação dos titanatos metálicos ($\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$). O estudo compreendeu a interpretação das curvas de análises térmicas de TGA e DSC até a temperatura de processamento dos materiais.

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam as curvas de TGA e DSC para as amostras SFe e SCu.

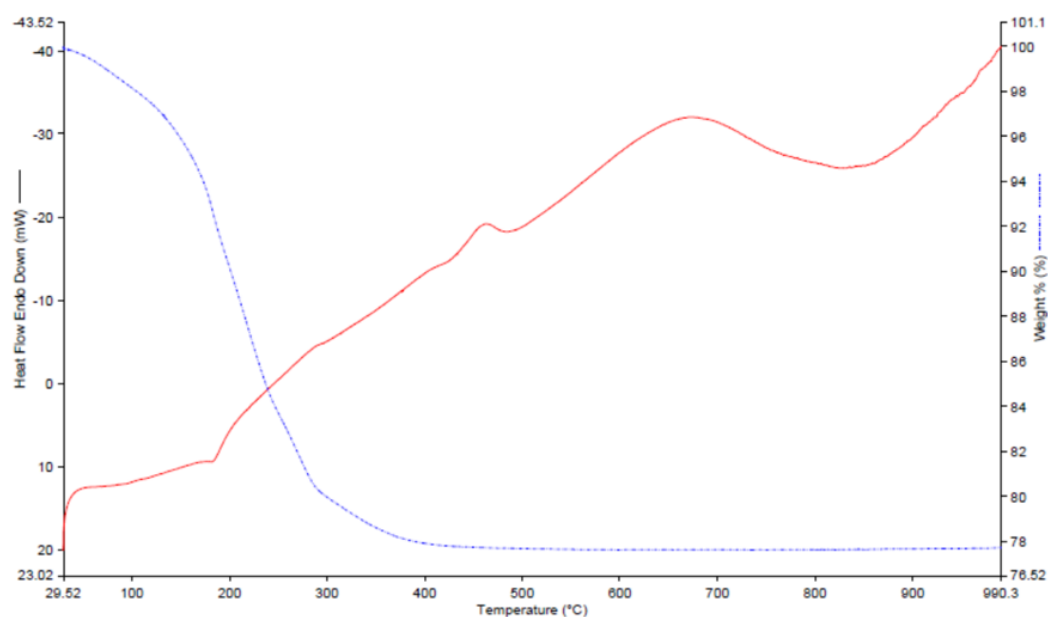


Figura 4.15: Curva DSC/TGA para a amostra SFe.

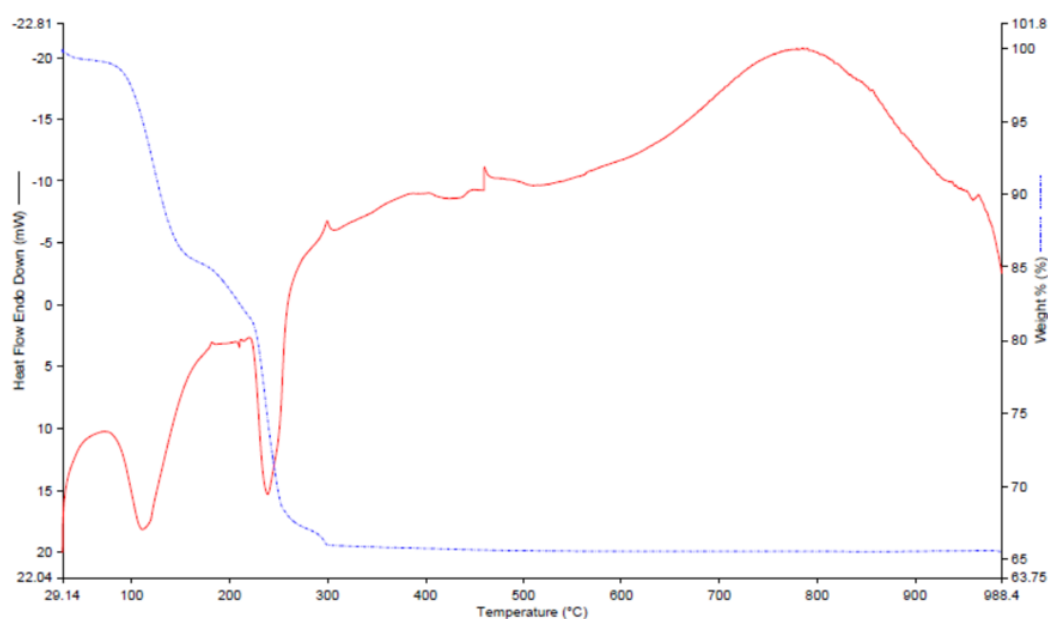


Figura 4.16: Curva DSC/TGA para a amostra SCu.

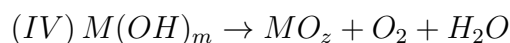
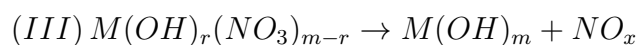
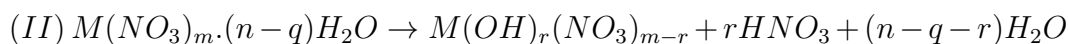
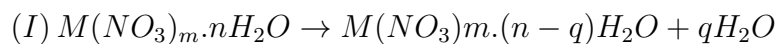
Nas curvas de análise térmica dos dois materiais, desconsiderando-se os valores absolutos de perda de massa e entalpia dos fenômenos registrados, é possível observar a sequência de 3 regiões de transformações termodinâmicas dos materiais: (1) Decomposição Nitratos Metálicos precursores ($M_x(NO_3)_z$) e

formação dos Óxidos Metálicos (M_xO_z); (2) Nucleação e crescimento da fase Rutilo (TiO_2); e (3) Formação dos Titanatos Metálicos ($M_xTi_yO_z$).

1- Decomposição Nitratos Metálicos

Na primeira região, até aproximadamente 350 °C, ocorre o processo completo de decomposição do Nitratos Metálicos precursores ($M_x(NO_3)_z$) e formação dos Óxidos Metálicos (M_xO_z). Diferentemente de outros processos reacionais, a degradação de sais hidratados é, na maioria dos casos, um processo complexo que envolve diferentes transformações físicas e químicas nos materiais dificultando a sua interpretação em dados de análises térmica [69]. Apesar dessas dificuldades é possível descrever o processo de forma geral em etapas iterativas de desidratação e hidrólise até a completa formação dos Óxidos Metálicos (M_xO_z). Em estudo recente Małeck et al [70] demonstraram um mecanismo genérico de decomposição térmica para nitratos hidratados de compostos metálicos de transição, incluindo Fe e Cu.

Segundo o estudo a primeira etapa da decomposição térmica é frequentemente a desidratação parcial do material em fase líquida com a consequente dissolução do material. No estágio seguinte a decomposição procede com mais uma etapa de desidratação acompanhada desta vez pela decomposição dos íons de nitrato em ácido nítrico (HNO_3) e a formação de novos cristais intermediários de nitratos hidróxidos metálicos ($M(OH).M(NO_3)$). A terceira etapa envolve a hidrólise fracionada dos grupamentos nitratos restantes e a liberação de gases NO_x (eg: NO , NO_2 e N_2O). Concomitante à etapa anterior, a quarta etapa é caracterizada hidrólise dos grupamentos hidroxila com a formação dos Óxidos Metálicos (MO_z) e a liberação de água e gás O_2 . Adicionalmente o ácido nítrico presente também se decompõe gerando a liberação de água e gases NO_x e O_2 . A sequência de etapas da decomposição térmica descrita pode ser observada conforme as equações I, II, III e IV.



O processo apresentado descreve bem aos dados experimentais reportados na literatura para os materiais de Nitrato de Cu [71] e Fe [72] [73], apesar de ainda serem frequentes divergências sobre a compreensão plena deste segundo.

Para a amostra SCu, a análise das curvas de DSC e TGA apresenta dois grandes picos endotérmicos acompanhados de grande perda de massa, em 117 °C e 240 °C, referentes a primeira e terceira etapa de degradação do nitrato precursor [71] [74]. O primeiro pico apresenta ainda sobreposto a fusão do material prevista para ocorrer em 114 °C e por isso apresenta um perfil mais alargado e não é acompanhado de perda de massa. Em 202 °C é possível ainda observar pequeno pico endotérmico com perda de massa associado a segunda etapa de decomposição. A quarta etapa de decomposição e formação do óxido de cobre ocorre em 309 °C [71] e apresenta pico exotérmico indicando uma liberação de energia pela cristalização do óxido metálico na superfície do TiO₂ anatásio e é acompanhada por ligeira perda de massa, conforme esperado.

Para a amostra SFe, a análise das curvas de DSC e TGA apresenta as mesmas etapas descritas anteriormente ocorrendo, entretanto, uma grande sobreposição de eventos o que dificulta a correta visualização e interpretação dos resultados. Esse fato decorre, preliminarmente, e independente das transições ocorridas para o material, devido ao elevado grau de hidratação do nitrato utilizado (i.e.: nonahidratado), sendo bem estabelecido na literatura que as curvas de análise térmica possuem maior resolução de sinais para decomposição de materiais com mais baixo grau de hidratação [72]. Considerando-se o efeito do alto grau de hidratação, é possível interpretar que ocorra a sobreposição de picos endotérmicos do processo da desidratação da primeira etapa, entre 30-120 °C para o sistema Fe(NO₃)₃.9H₂O [73], com a observação do pico característico de fusão do material em 47,2 °C. Posteriormente é possível observar novo pico endotérmico próximo a 180 °C associado as segunda e terceira etapa de decomposição, conforme relatado na literatura por uma sobreposição de pelo menos 4 picos endotérmicos na região [72]. Por fim, semelhante ao caso do cobre, é possível identificar pico exotérmico próximo a 300 °C associado a cristalização do óxido metálico na superfície do TiO₂ anatásio acompanhada por ligeira perda de massa [75].

Importante denotar ainda a importância da taxa de aquecimento na execução dos ensaios de análise térmica de forma que picos pouco definidos podem estar associados a transições com taxas de transformação mais lentas, ocasionando o alargamento do pico para temperaturas mais altas. A observação dos dados experimentais da literatura demonstrou que esse é um fator preponderante em particular para as análises de nitrato de ferro [72] [73].

2- Nucleação e Crescimento da fase Rutilo (TiO_2)

Na segunda região, entre 350 °C até 900 °C, ocorre o processo de transformação da fase anatásio para a fase rutilo do TiO_2 . A partir dessa região de temperatura já não são mais observados sinais de perda de massa indicando não haver eventos de decomposição ou desidratação no material. A partir de aproximadamente 600 °C é possível a observação de uma intensa transição exotérmica em uma ampla faixa de temperatura, característica da transformação de fase anatásio-rutilo [16] [30] [76]. A ocorrência da transição para uma ampla faixa de temperatura decorre de que, apesar de espontânea [16], a transformação anatásio rutilo não é instantânea sendo considerada uma transformação reconstitutiva [77], ou seja, dependente da quebra e reconstrução de ligações na estrutura do cristal. O mecanismo de transformação nesse caso é altamente dependente da etapa de nucleação, com a transição anatásio-rutilo ocorrendo a partir do crescimento das partículas já formadas da nova fase [30]. Consequentemente, a análise da transformação deve levar em consideração além da temperatura, diferentes fatores com influência na etapa de nucleação como tamanho de partícula, morfologia, taxa de aquecimento, etc [16].

De forma geral a transformação de fase anatásio-rutilo pode ser interpretada como uma transformação em estado super-resfriado, ou seja, onde há força motriz para a transformação, mas uma baixa mobilidade e energia de vibração dos átomos da rede - insuficiente para ativar a nucleação da fase mais estável. Nesse caso, a transformação não ocorre até que seja atingida temperatura suficiente para a nucleação da nova fase que, ainda assim, crescerá a uma taxa limitada pela baixa mobilidade dos átomos na rede até temperatura em que a taxa de crescimento se torne máxima. Destaca-se, entretanto, que a condição crítica analisada pode ser alcançada tanto sob aquecimento forçado da amostra como realizado nas análises térmicas DSC/TGA assim como pela liberação de calor pelo avanço da própria cristalização da fase mais estável, possibilitando o registro de diferentes temperaturas para a transformação.

O somatório dessas características está de acordo com o consenso mais amplamente aceito de que a transformação anatásio-rutilo, para sólidos puros, se inicia em aproximadamente 600 °C [16], de forma discreta, porém com pico exotérmico máximo em tempo posterior quando a taxa de transformação se torna máxima. Esse entendimento justifica, por exemplo, a observação em curvas de análise térmica por temperatura (i.e.: e não tempo) a ocorrência do fenômeno de transformação anatásio-rutilo para uma ampla faixa de temperatura entre 600° a até 1200 °C [16].

Para as amostras analisadas, SFe e SCu, a observação da transformação anatásio-rutilo fica evidente pela fácil distinção do evento relacionado a etapa de crescimento (600-900 °C) e do sinal antecessor, relacionado à nucleação da fase rutilo (500 °C). Nesses casos, os óxidos metálicos Fe₂O₃ e CuO atuam como sítios para nucleação heterogênea da fase rutilo [16] [78] [79], reduzindo a energia de formação e, portanto, a temperatura necessária para a nucleação. Além disso a presença dos óxidos como contaminantes apresenta função de gerar vacâncias de oxigênio na estrutura da nova fase formada favorecendo a etapa seguinte de crescimento da transformação [78] [79].

Segundo Shanon et al [78] e Heald [79], o fenômeno de nucleação antecipada da fase rutilo devido a presença de contaminantes poderia sugerir a formação de uma fase nucleante preliminar, entre os óxidos metálicos e a fase rutilo, o que não pôde ser confirmado experimentalmente [78]. Os autores concordam, entretanto, que a formação da nova fase na presença de elementos contaminantes induz a incorporação de impurezas segundo a capacidade de solubilidade dos elementos envolvidos, incorrendo na formação de fases dopadas como, por exemplo, Ti_{0,996}Cu_{0,004}O_{1,992} [78].

A possibilidade de contaminação de impurezas da matriz de TiO₂ já foi reportada diversas vezes na literatura sendo bem estabelecido que elementos dopantes podem apresentar tanto efeito de supressão como de promotores da transformação anatásio-rutilo [16]. De modo geral, o efeito final depende da forma como o agente dopante se insere a rede cristalina do TiO₂, seja por mecanismo substitucional ou intersticial, ou ainda como precipitado, além do estado de oxidação e tamanho do íon na rede cristalina [16]. A figura 4.17 ilustra diferentes possibilidades de elementos dopantes na rede do TiO₂ e seu efeito inibidor ou promotor da transformação anatásio-rutilo.

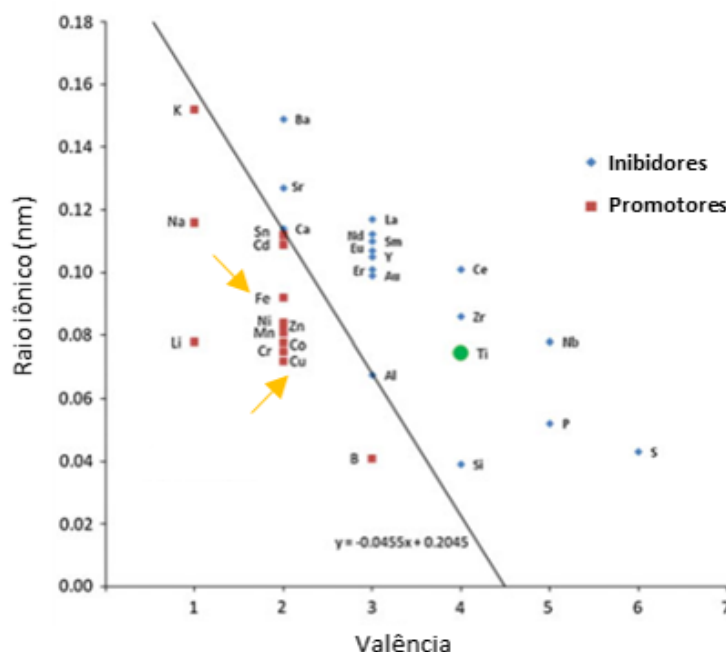


Figura 4.17: Categorização de diferentes elementos químicos em função do efeito na taxa de transformação anatásio-rutilo observada. No gráfico relação da razão do raio iônico pela valência do elemento químico com os efeitos de inibição/promoção na taxa de transformação [16].

Para as amostras analisadas, a comparação das curvas de DSC das amostras SFe e SCu demonstram um deslocamento perceptível do pico exotérmico associado ao crescimento da fase rutilo para temperaturas menores, entre 550-850 °C e 600-900 °C, respectivamente. Os dados estão de acordo com o estudo reportado por Heald [79] que permitiu quantificar e comparar, para diferentes contaminantes, entre eles Fe_2O_3 e CuO , a influência na taxa relativa de transformação anatásio-rutilo, confirmando a informação sobre o efeito de promotores desses elementos e identificando em que magnitude cada um afeta a taxa de crescimento. Segundo o relatado, a presença dos óxidos Fe_2O_3 e CuO demonstrou um aumento de 87,5 e 23,9 vezes, respectivamente, na taxa de transformação para o anatásio puro.

3- Formação Titanatos Metálicos

Na terceira região, a partir de aproximadamente 900 °C e 970 °C, ocorrem os processos de formação dos titanatos metálicos de Fe e Cu, respectivamente.

O processo de formação do titanato de Fe, Fe_2TiO_5 , é, ainda hoje, pouco compreendido e alvo de discussões [40]. Conforme descrito no capítulo 2 de revisão deste trabalho, o titanato Fe_2TiO_5 é considerado uma fase

entropicamente estabilizada de fases de alta temperatura com distribuições de cátions parcialmente desorganizados [39], podendo também ser descrita como $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_{1+y}\text{O}_5$ ($y=0$) [40]. Dessa forma, diferentemente da forma final, com $y=1$, estável para altas temperaturas, a fase Fe_2TiO_5 apresenta entalpia de formação positiva e é estável devido a um significativo efeito de desordem da subrede catiônica com elevada energia de entropia. O processo de transformação de uma fase para a outra segue o mecanismo clássico de ordem-desordem, em que gradativamente, com o aumento da temperatura, ocorre o ordenamento fracionado da rede catiônica ($0 < y < 1$), com a diminuição da entropia da rede acompanhada da aproximação dos valores de entalpia da fase estável a altas temperaturas, ou seja, a diminuição da entalpia de formação do material.

Segundo Grey et al [41] as fases FeTi_2O_5 e Fe_2TiO_5 são instáveis para temperaturas abaixo de 1140 °C e 585 °C respectivamente, com as fases de composição intermediárias, $0 < y < 1$, se tornando instáveis para temperaturas entre esses valores. Segundo os autores, essas seriam as temperaturas de equilíbrio para cada sistema, sugerindo que para cada temperatura ocorra uma diferença na ordenação do material. O estudo reportado por Bayer [45], entretanto, relata a temperatura de formação para o titanato Fe_2TiO_5 a partir de 900 °C indicando que a mesma ocorre com uma entalpia de formação ‘muito pequena’ [45]. As diferenças de temperatura observadas sugerem a dificuldade de formação da fase Fe_2TiO_5 para baixas temperaturas possivelmente justificada pelo próprio aumento de entalpia necessário para a sua formação. Em oposição a isso, após formada, a fase permanece estável até temperaturas mais baixas que a de formação devido à contribuição entrópica do desordenamento atômico na rede do material, sugerindo um efeito de histerese.

Para a amostra analisada SFe não é evidente nenhum processo de formação da fase Fe_2TiO_5 devido a ausência de picos característicos em qualquer uma das temperaturas relatadas. Sugere-se, portanto, que a formação deva ocorrer conforme dados experimentais sugeridos por Bayer, em aproximadamente 900 °C, temperatura superior à de equilíbrio da fase Fe_2TiO_5 , indicando a formação de fase ‘semi-ordenada’ $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_{1+y}\text{O}_5$ com $0 < y < 1$. Nessa situação compreende-se que a entalpia de formação da fase seja muito pequena, conforme relatado por Bayer [45], e o processo de ordenamento com o aumento de temperatura produza diferenças de entalpia negativas (exotérmicas), justificando o comportamento observado da curva DSC para o material [39].

O processo de formação do titanato de Cu, Cu_3TiO_4 , por sua vez, dispõe de muito pouca literatura, entretanto, com dados convergentes sobre a sua investigação [52] [54]. Conforme descrito no capítulo 2 de revisão deste

trabalho, o titanato Cu_3TiO_4 é uma fase metaestável com sistema hexagonal e composição não estequiométrica variando entre $\text{Cu}_3\text{TiO}_{3,9}$ e $\text{Cu}_3\text{TiO}_{4,3}$ [54]. A menor temperatura de observação da fase foi de 939 °C, enquanto a máxima é de 1006 °C [52]. A termodinâmica de formação da fase foi estudada em termos da pressão parcial de O_2 [53], tendo sido observada dependência tanto na temperatura de formação quanto na presença de polimorfismo de uma segunda fase Cu_3TiO_4 [51].

Para a amostra SCu, considerando-se a realização das análises térmicas em atmosfera de ar, com pressão parcial de O_2 de aproximadamente $2,1 \times 10^4$ Pa, espera-se a ocorrência da formação da fase Cu_3TiO_4 para temperaturas próximas a 970 °C, conforme relatado na literatura [53], o que é confirmado pela presença de pico exotérmico na observação da curva DSC para o material.

4.1.4 Band-Gap

A análise de band-gap foi realizada com a finalidade de determinar a energia de fotoativação das amostras preparadas. O cálculo da energia de band-gap (E_g) das amostras foi determinado pelo método de Tauc, plotando-se o gráfico $F(R) \cdot h(R)^{1/2} \times hv$, onde R é a reflectância, h é a constante de Planck, e v representa a frequência da radiação incidente para cada R medido [64]. A partir do gráfico obtido as energias de band-gap foram determinadas pelo cálculo das derivadas máximas da curva $F(R) \cdot hv^{0,5}$ em função da energia do fóton incidente (eV).

O gráfico de Tauc plotado para o conjunto de amostras analisados pode ser observado na figura 4.18.

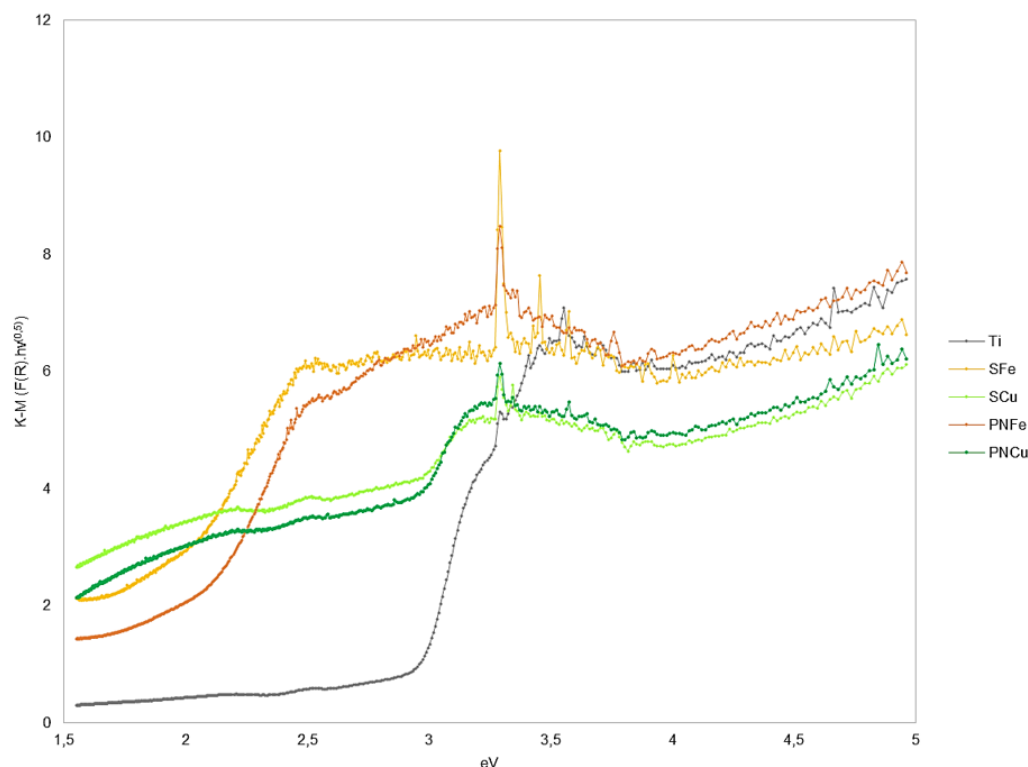


Figura 4.18: Gráfico de Tauc para as amostras preparadas: TiO₂ (cinza); SFe (amarelo); SCu (verde claro); PNFe (laranja); PNCu (verde escuro).

A partir dos dados calculados no gráfico de Tauc é possível observar para quais energias ocorrem a chamada ‘ativação do fotocatalisador’, com a absorção do fóton incidente com energia igual ou superior a energia de band-gap do material. Para semicondutores puros a energia de band-gap é uma propriedade intrínseca do material com valor único e absoluto. A construção de materiais híbridos/ compósitos, entretanto, permite a observação de múltiplos valores de band-gap em uma única análise, cada qual correlacionado a uma única região do material.

As medidas usualmente empregadas para determinação de band-gap envolvem a análise da luz após a interação com o material, podendo ser realizadas por transmitância ou reflectância, com a segunda sendo mais adaptada para análise de materiais sólidos. A interpretação dos resultados obtidos de reflectância, entretanto, não é intuitiva e um tratamento dos dados pelo método de Kubelka-Munk é proposto para evidenciar a contribuição dos processos de absorção da luz que ocorrem no material - conforme descrito no capítulo de Metodologia deste trabalho. Compreender o método e as grandezas que são mensuradas pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) per-

mite notar que a intensidade de luz registrada na análise corresponde ao somatório de todos os eventos que ocorrem no material, na fração em que ocorrem. Dessa forma as análises de DRS podem ser utilizadas tanto de forma qualitativa, na identificação de propriedades como o band-gap, como quantitativa, na determinação da fração de material correspondente aos eventos observados - sendo esta última de particular interesse na interpretação de resultados de materiais complexos, contendo heteroestruturas e mistura de materiais.

A partir da análise dos gráficos de Tauc calculados foi possível observar preliminar e comparativamente todos os fotocatalisadores preparados de forma a destacar as suas particularidades.

Primeiro, a observação da amostra de referência TiO_2 , demonstrou comportamento próximo com o reportado na literatura [13], com ruído na região de absorção típica do TiO_2 , o que pode ser atribuído a mistura de fases rutilo/anatásio caracterizada pela técnica de DRX.

Para as amostras contendo Fe, SFe e PNFe, as regiões de absorção foram semelhantes, com duas bandas de absorção possivelmente associadas as fases Fe_2TiO_5 e TiO_2 presentes em maior quantidade. A região entre as duas bandas, entretanto, apresenta comportamento incomum, com a amostra PNFe apresentando uma inclinação muito mais acentuada do que a visualizada para a amostra SFe ou qualquer outra amostra. Considerando-se que a amostra SFe possui o predomínio da fase Fe_2TiO_5 em sua composição, com reduzido teor de TiO_2 , a diferença de intensidade entre a primeira e a segunda banda de absorção não deveria ser significativa estando de acordo com o observado. A análise da curva para PNFe, ao contrário, deveria apresentar diferença significativa de intensidade devido a presença de TiO_2 em excesso em sua composição. As conclusões anteriores, mesmo que óbvias, permitem compreender que o comportamento evidenciado pela amostra PNFe também deve ocorrer para a amostra SFe, apesar de pouco pronunciado, e pode estar associado a formação de heterojunções do tipo PN no material. A ocorrência da heteroestrutura justificaria, por exemplo, o comportamento incomum do aumento da fração de material capaz de responder a fótons com maior energia do que a energia de band-gap, conforme o observado.

Para as amostras contendo Cu, SCu e PNCu, o comportamento das regiões de absorção foi semelhante, destacando-se a presença de uma região de absorção intermediária de baixa intensidade possivelmente relacionado as fases em menor quantidade de Cu_3TiO_4 . Além disso, destaca-se a presença de uma segunda região de absorção próximo a banda original do TiO_2 que,

em função da elevada intensidade do sinal, pode indicar um deslocamento da banda do próprio material.

Com o objetivo de realizar as análises de cálculo de band-gap com menor subjetividade foi utilizado método de determinação da derivada, utilizando-se por padrão para todas as amostras o intervalo de 25 pontos para cálculo da derivada no ponto médio. As curvas obtidas foram plotadas sobre os gráficos de Tauc, indicando-se os valores de band-gap determinados. Importante destacar preliminarmente que apesar da natureza quantitativa do gráfico de Tauc, os valores obtidos para o cálculo da derivada não guardam essa propriedade e, portanto, não devem ser interpretados com essa finalidade.

Para a amostra TiO_2 , foi possível a identificação de dois picos máximos próximos a região de absorção do TiO_2 , 3,16 eV e 3,2 eV, relacionados às fases presentes no material rutilo e anatásio, respectivamente (figura 4.19). Estando os valores obtidos em conformidade com o relatado na literatura [34].

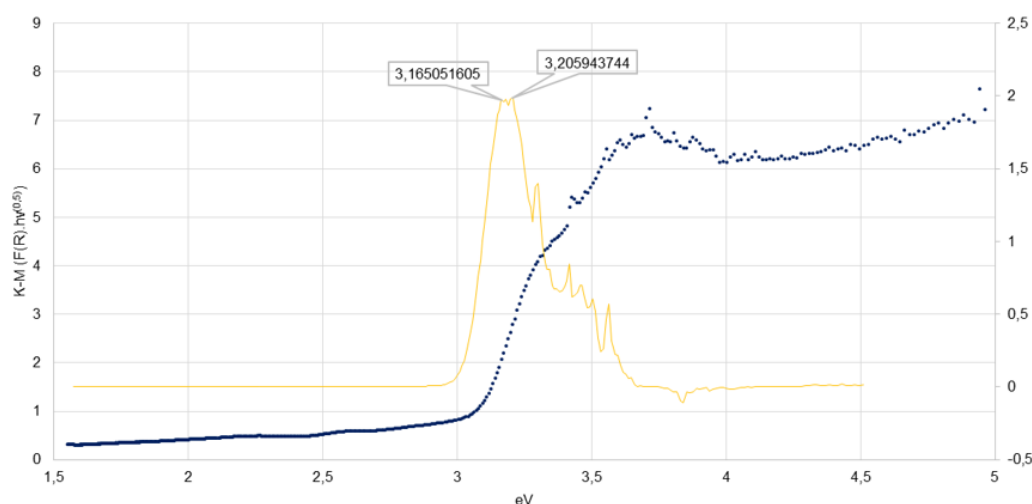


Figura 4.19: Gráfico de Tauc da amostra TiO_2 sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.

Para a amostra SFe, foi possível a observação inicial de duas regiões de absorção, uma de mais baixa resolução entre 2,0-2,5 eV e outra bem definida em 3,16 eV, esta segunda relacionada claramente ao band-gap da fase rutilo. A primeira região não permite interpretação conclusiva, entretanto conhecida a estrutura de fases presentes na amostra e de posse dos resultados da amostra PNFe, demonstrados na figura 4.20, foi possível a determinação de dois picos sobrepostos em 2,2 eV e 2,3 eV relacionados as fases Fe_2O_3 e

Fe_2TiO_5 , resultados que estariam de acordo com os reportados na literatura [36] [38].

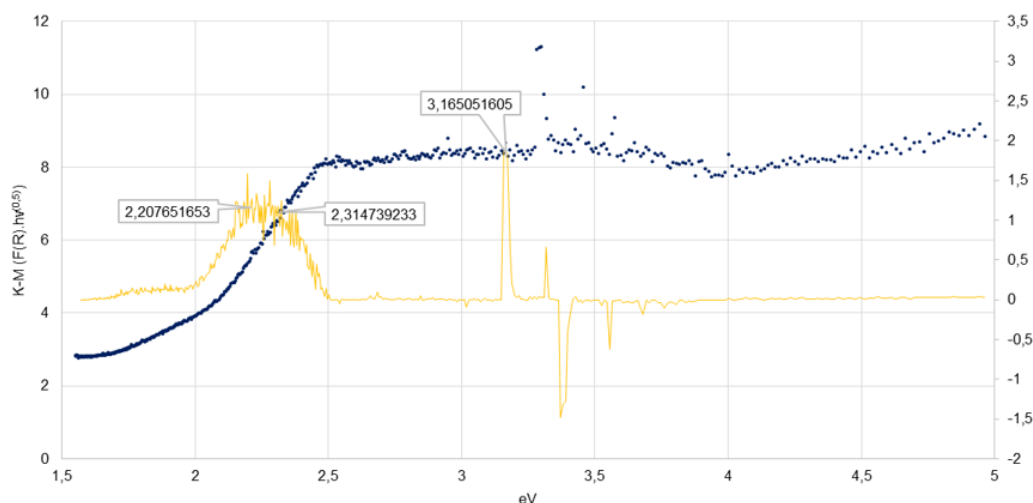


Figura 4.20: Gráfico de Tauc da amostra SFe sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.

Para a amostra SCu, conforme análise preliminar, foi possível a determinação de duas regiões de absorção uma em 2,41 eV e outra próximo a 3,0 eV. A interpretação pelo método da derivada apresentado na figura 4.21 deixa claro a distinção de eventos na segunda região com a identificação de dois picos um em 3,04 eV e outro em 3,16 eV, esse segundo relacionado à fase rutilo. O pico adjacente foi associado a própria fase rutilo com contaminação do elemento Cu (rutilo-Cu) e deslocamento do band-gap da fase para 3,04 eV, estando os valores obtidos de acordo com os relatados na literatura [80] [81]. O pico em 2,41 eV foi associado a presença das fases Cu_3TiO_4 , entretanto o valor obtido não pôde ser validado pela falta de dados publicados na literatura sobre a estrutura eletrônica do material. Adicionalmente não foram atribuídos picos à fase CuO por ser bem estabelecido que o material apresenta band-gap na faixa de 1,35 eV [58] [56] e que, infelizmente, correspondente a um comprimento de onda de excitação de 918 nm, superior ao limite de operação do equipamento utilizado para realização das análises. Destaca-se ainda que o ruído observado para baixos valores de energia (eV) reforça a interpretação da formação da fase rutilo-Cu, pela identificação de estados intermediários no band-gap do material criados pela presença de impurezas. Conforme relatado por Ly et al. [80], esses estados de energia se formam devido a presença dos íons Cu^{+2} na rede do TiO_2 , com energias de banda intermediárias em 1,47 eV, 1,84 eV e 2,27 eV, sobrepostas à região de ruído obtido.

Adicionalmente à interpretação sobre a formação da fase rutilo-Cu, acredita-se que a interpretação justifique a fração desproporcional da fase rutilo observada na caracterização por DRX da amostra, que determina a fração relativa da fase no material, que alcança valores superiores à proporção original de síntese devido ao ‘desaparecimento’ das fases ricas em Cu que passam a incorporar a rede do rutilo.

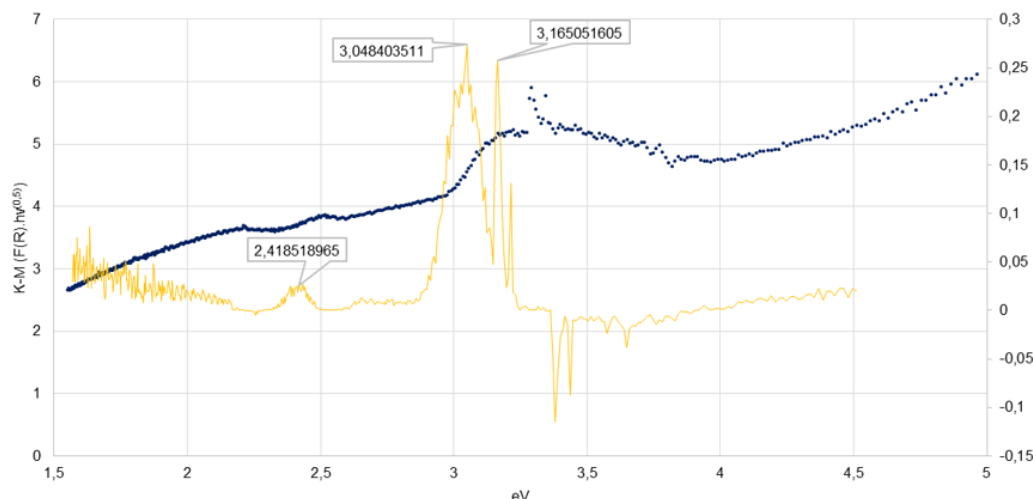


Figura 4.21: Gráfico de Tauc da amostra SCu sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.

Para a amostra PNFe, a análise dos resultados foi semelhante à realizada para a amostra SFe, com a observação (figura 4.22) de duas regiões de absorção, uma de mais baixa resolução entre 2,0-2,5 eV e outra bem definida em 3,16 eV, com a segunda relacionada ao band-gap da fase rutilo. A primeira região, entretanto, demonstra um deslocamento para valores mais altos de energia, o que pôde ser justificado pela ausência da fase Fe_2O_3 quando comparado a amostra SFe. A ampla faixa de absorção associada a fase Fe_2TiO_5 , entretanto, permite o questionamento sobre a presença e a influência de impurezas e/ou defeitos na sua estrutura e nas propriedades de fotoativação do material. Questiona-se ainda se existe influência nos dados obtidos em função da propriedade de ordem-desordem apresentada pelo material. Na continuação da análise, foi considerado que os sinais obtidos para valores intermediários às duas bandas identificadas fossem provenientes das heteroestruturas formadas, conforme discutido ao início dessa seção.

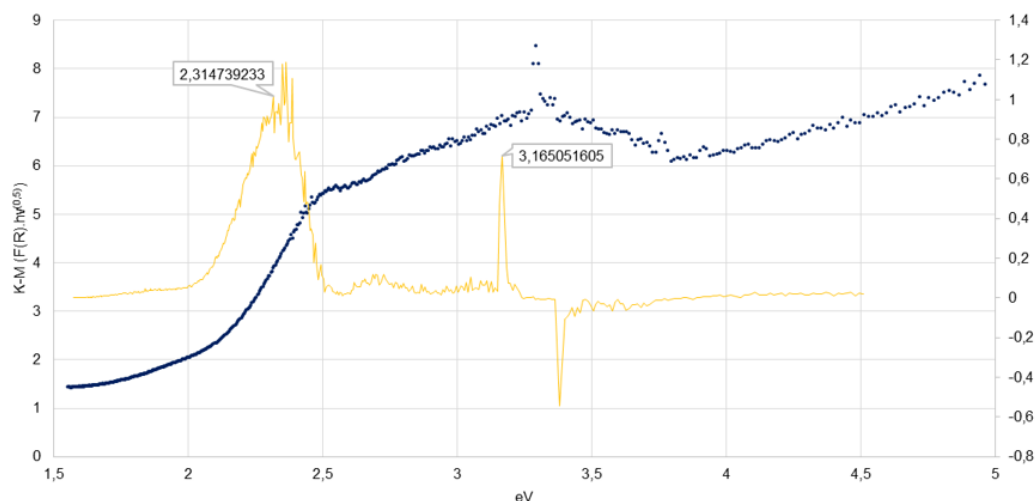


Figura 4.22: Gráfico de Tauc da amostra PNFe sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.

Para a amostra PNCu, a análise dos resultados foi semelhante à realizada para a amostra SCu, a menos das intensidades registradas para cada um dos eventos analisados. Novamente destaca-se a interpretação do fenômeno de formação da fase dopada rutilo-Cu e a desproporcionalidade da fase na análise de DRX também identificada para a amostra (figura 4.23).

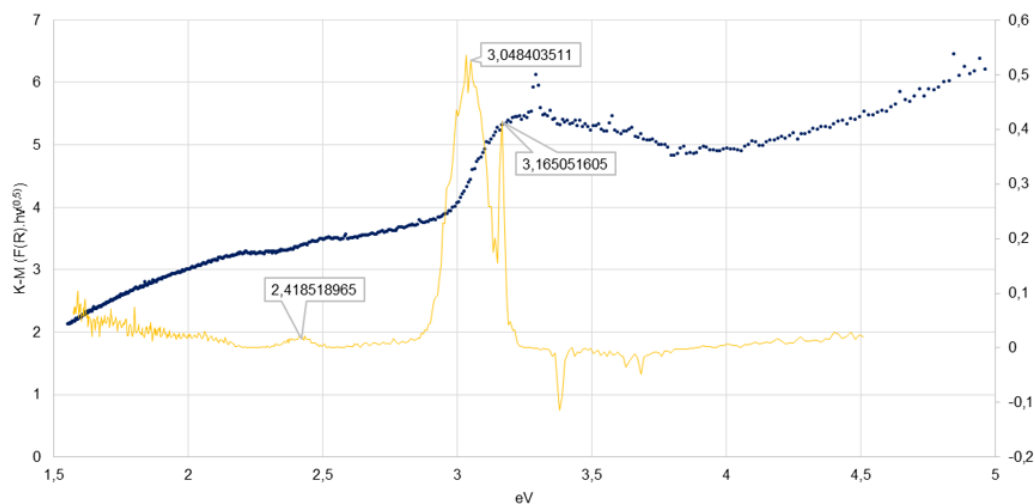


Figura 4.23: Gráfico de Tauc da amostra PNCu sobreposto a cálculo da derivada média para intervalo de 25 pontos.

A tabela 4.1.4 resume os resultados obtidos de cálculo de band-gap para todo o conjunto de amostras analisado, assim como o comprimento de onda

equivalente necessário/ suficiente para a fotoativação dos materiais. Conforme pode ser observado todos os fotocatalisadores preparados apresentaram resposta de ativação no espectro visível, excluindo-se a amostra de referência TiO_2 .

Tabela 4.1: Tabela de resultados de band-gaps calculados e comprimentos de onda equivalente (λ_{eq}) para as amostras preparadas.

Amostra	Band-Gap (E_g)	Comp. Onda Equivalente (λ_{eq})
TiO_2	3,16 eV (Rutilo);	UV-A (392,35 nm);
	3,20 eV (Anatásio);	UV-A (387,45 nm);
SFe	2,20 eV (Fe_2O_3);	Verde-Amarelo (563,56 nm);
	2,31 eV (Fe_2TiO_5);	Verde (536,72 nm);
	3,16 eV (Rutilo);	UV-A (392,35m);
SCu	2,14 eV (Cu_3TO_4);	Amarelo (579,36 nm);
	3,04 eV (Rutilo-Cu);	Violeta (407,84 nm);
	3,16 eV (Rutilo);	UV-A (392,35m);
PNFe	2,31 eV (Fe_2TiO_5);	Verde (536,72 nm);
	3,16 eV (Rutilo);	UV-A (392,35m);
PNCu	2,14 eV (Cu_3TO_4);	Amarelo (579,36 nm);
	3,04 eV (Rutilo-Cu);	Violeta (407,84 nm);
	3,16 eV (Rutilo);	UV-A (392,35m);

4.1.5

Taxa de Recombinação

A análise de fotoluminescência (PLS) foi realizada com o objetivo de se determinar a taxa de recombinação dos fotocatalisadores preparados. As análises foram realizadas a temperatura ambiente com a incidência de feixe de excitação UV-A de 325 nm.

A utilização de filtros na execução da análise permitiu a redução do ruído de emissão obtido na análise permitindo a comparação quantitativa da intensidade luminosa registrada para cada conjunto de amostras e dados da literatura, centrando-se a observação na região de $\lambda < 400$ nm. Atenta-se, entretanto, que o uso de filtros para obtenção dos resultados elimina sinais característicos do espectro de luminescência do TiO_2 , impedindo esse tipo de interpretação a partir dos dados apresentados e justificando, por exemplo, a falta de similaridade para outras regiões do espectro de emissão do material [82].

A interpretação dos resultados foi realizada comparativamente à amostra de referência TiO_2 para cada conjunto de amostras contendo Fe e Cu. A figura 4.24 apresenta os resultados obtidos para as amostras SCu e PNCu. A figura 4.25 apresenta os resultados obtidos para as amostras SFe e PNFe.

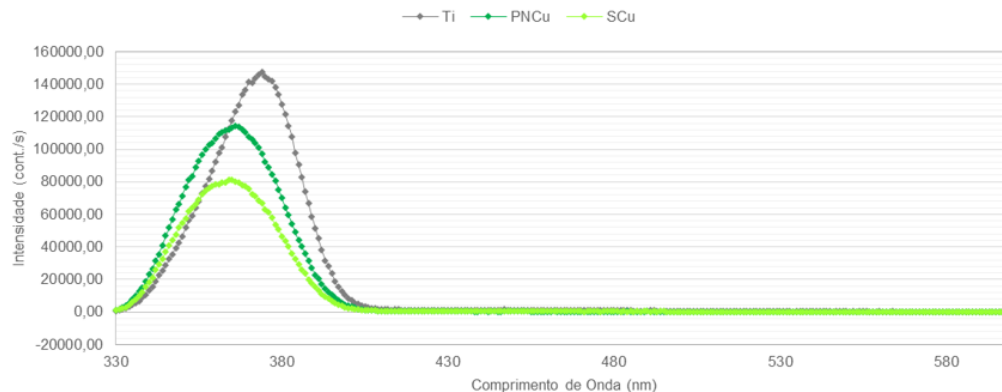


Figura 4.24: Espectro de fotoluminescência para as amostras: TiO_2 (cinza); SCu (verde claro); PNCu (verde escuro).

Para as amostras SCu e PNCu, a análise do espectro de fotoluminescência obtido permite a observação de que a incorporação das fases CuO e Cu_3TiO_4 presentes nas amostras diminuiu o efeito de luminescência observado no material.

Considerando-se que o TiO_2 represente apenas uma fração dos materiais analisados, utilizou-se como referência teórica a redução proporcional da fração do material utilizado na síntese das amostras SCu e PNCu de 50% e 18,42%, respectivamente. Segundo os dados obtidos a redução da intensidade registrada dos picos para as amostras SCu e PNCu foi de 44,79% e 23,06%, respectivamente. Comparando-se os valores obtidos é possível identificar que ficam muito próximos aos valores originalmente previstos sugerindo que não houve alteração significativa na taxa de recombinação das amostras preparadas.

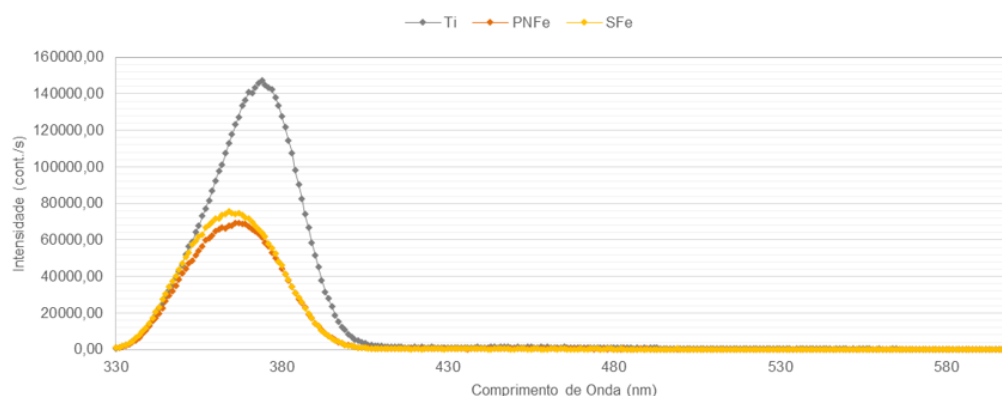


Figura 4.25: Espectro de fotoluminescência para as amostras: TiO_2 (cinza); SFe (amarelo); PNFe (laranja).

Para as amostras SFe e PNFe, a análise do espectro de fotoluminescência obtido permite a observação de que a incorporação das fases Fe_2O_3 e Fe_2TiO_5 presente nas amostras diminuiu o efeito de luminescência observado no material. Além disso, destaca-se que diferentemente da análise anterior, a amostra PNFe apresentou redução evidente na intensidade de luz emitida descaracterizando preliminarmente qualquer linearidade função da fração de TiO_2 presente na amostra. O registro de intensidade dessa amostra em valores próximos aos observados para a amostra SFe sugere também um limite máximo de redução na taxa de recombinação do material.

Considerando-se que o TiO_2 represente apenas uma fração dos materiais analisados, utilizou-se novamente como referência teórica a redução proporcional da fração do material utilizado na síntese das amostras SFe e PNFe de 50% e 18,42%, respectivamente. Segundo os dados obtidos a redução da intensidade registrada dos picos para as amostras SFe e PNFe foi de 48,77% e 54,79%, respectivamente. Comparando-se os valores obtidos é possível identificar que o valor obtido para a amostra SFe fica próximo do valor esperado não apresentando diferença no comportamento de fotoluminescência do material. A análise da amostra PNFe, por outro lado, demonstrou um aumento de 2,6 vezes na redução da intensidade luminosa observada sugerindo uma melhora significativa na taxa de recombinação do material. Os dados obtidos de melhora na taxa de recombinação estão de acordo com os resultados reportados pelo recente trabalho de LOU et al. para o mesmo material [38] e, associado as caracterizações realizadas anteriormente, em particular aos resultados obtidos na análise de band-gap do material, reforçam a interpretação da obtenção de heteroestruturas no material.

4.1.6

Área Superficial

A caracterização por técnica de fisissorção de gás N_2 foi realizada com o objetivo de se obter informações a respeito da área superficial e tamanho de poros dos fotocatalisadores preparados, propriedades importantes no desempenho da catálise heterogênea e, conseqüentemente, nos resultados de avaliação do desempenho da atividade fotocatalítica dos materiais.

As propriedades texturais de área superficial e tamanho de poros analisados possuem significativa importância no processo de catálise heterogênea por indicarem o volume de área superficial que o material têm disponível para interagir com espécies reacionais presentes no meio. Da mesma forma a presença de poros aumenta a quantidade de área superficial disponível, além de permitir a seletividade por efeito estérico das espécies reacionais.

Para o caso particular de fotocatalisadores essas propriedades possuem ainda maior importância devido a necessidade da transferência de portadores de carga gerados em sua estrutura até a superfície do material. A presença de uma elevada área superficial, correlacionada a uma diminuição do tamanho de partícula, implica na redução do caminho médio até a superfície permitindo uma diminuição na taxa de recombinação dos portadores de carga gerados. De forma que, mesmo para materiais que apresentem boas propriedades termodinâmicas para promoção de reações por fotocatalise, uma baixa área superficial usualmente implica em um gargalo cinético para a transferência dos portadores gerados, reduzindo o desempenho fotocatalítico dos materiais.

A tabela 4.2 reúne os resultados de área superficial obtidos para todo o conjunto de amostras preparado.

Tabela 4.2: Tabela de resultados de área superficial específica para as amostras preparadas.

Área Superficial BET	
TiO ₂	6 m ² g ⁻¹
SFe	6 m ² g ⁻¹
SCu	4 m ² g ⁻¹
PNFe	5 m ² g ⁻¹
PNCu	4 m ² g ⁻¹

A observação dos resultados permite destacar que todas as amostras preparadas apresentaram um baixo valor de área superficial ($<10\text{m}^2\text{g}^{-1}$),

sugerindo uma limitação dessas propriedades pela baixa área do material de substrato utilizado (TiO_2 P.A. (Vetec)). A proximidade dos valores obtidos demonstra que não houve alteração significativa nas propriedades de área superficial em função das etapas de síntese do material. Destaca-se, entretanto, uma maior queda nas propriedades de área superficial para as amostras contendo Cu, o que demonstra coerência com os dados observados nas análises de MEV e DRX que demonstraram um elevado tamanho de partícula para essas amostras.

Os baixos valores de área superficial específica obtidos limitam a capacidade de interpretação das demais propriedades calculadas relacionadas ao tamanho de poros dos materiais. Apesar disso, o registro das isotermas obtidas para o conjunto de amostras analisado é apresentado no Anexo A deste trabalho para referência.

4.2

Testes de Desempenho de Atividade Fotocatalítica

A execução dos testes de desempenho fotocatalítico foi realizada com a finalidade de verificar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados para o sistema de fotólise da água.

Os resultados experimentais dos testes de desempenho para fotólise da água são apresentados na figura 4.26.

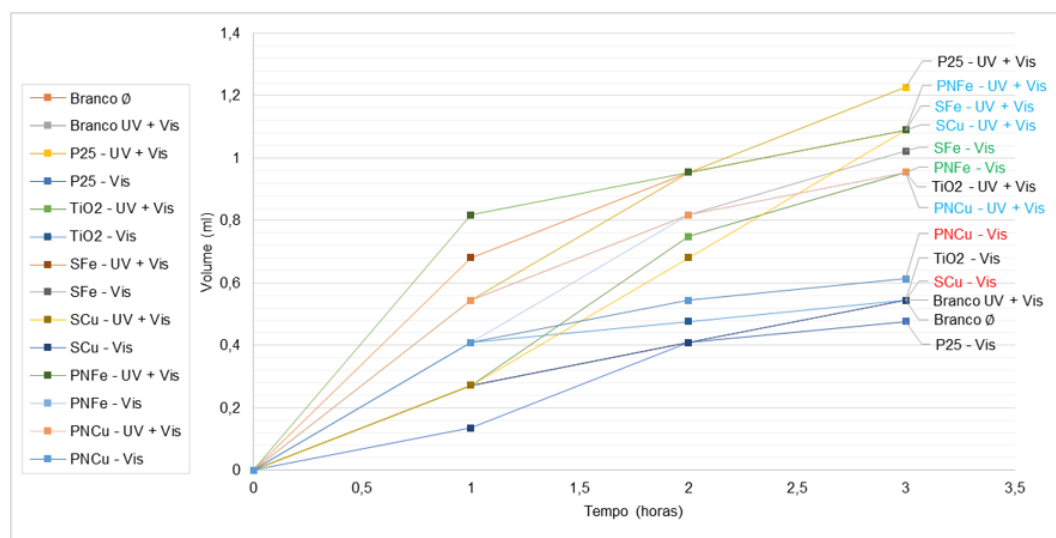


Figura 4.26: Gráfico de teste de desempenho para fotólise da água indicando volume de produtos formados por tempo de reação. Na esquerda código de cores associado aos testes de referência e aos testes com iluminação UV e UV+Vis para as amostras: TiO_2 ; SFe; SCu; PNFe; e PNCu.

Primariamente, a observação dos resultados obtidos permite identificar de forma inequívoca o funcionamento do sistema reacional evidenciado pelo deslocamento das curvas observadas para a maior parte dos fotocatalisadores com e sem a incidência de iluminação UV. A análise dos testes de controle ‘Branco Ø’ e ‘Branco UV + Vis’ permite observar que o sistema de medição sofre influência de outros parâmetros reacionais que procuraram ser minimizados durante o seu desenvolvimento. Em particular destaca-se o efeito da agitação mecânica necessária para manter o sistema fotocatalítico ativo, em suspensão. Apesar de presentes, a contribuição desses outros parâmetros é aparentemente limitada, com uma redução na taxa de crescimento relativa dos valores obtidos. A partir disso, pode-se considerar a obtenção de dados experimentais com menor erro para tempos maiores de testes reacionais. Além disso, a proximidade dos resultados obtidos para os testes de controle e as amostras com pior desempenho fotocatalítico, mantém coerência com os resultados esperados.

A análise do comportamento das curvas de atividade fotocatalítica permite observar que, conforme o esperado, a amostra de referência DEGUSSA-P25 teve um bom desempenho fotocatalítico sob irradiação UV. No entanto, mesma apresentou o pior resultado registrado quando reduzida a iluminação UV indicando, evidentemente, apesar da flutuação nos resultados inferiores às amostras ‘Branco’ de referência, que o material não apresentou atividade fotocatalítica no espectro visível. Esses resultados estão de acordo com o esperado pela estrutura de band-gap do material, conforme amplamente discutido neste trabalho, e cumprem com êxito a finalidade de validar a instrumentação desenvolvida, além de quantificar valores de referência amplamente divulgados na literatura [83]. Para a ampla maioria das demais amostras analisadas o comportamento observado foi semelhante, com o fotocatalisador apresentando determinada atividade fotocatalítica sob irradiação UV e nenhuma atividade (relativa às amostras ‘Branco’) considerável no espectro visível. Destaca-se como exceção as amostras preparadas contendo Fe, SFe e PNFe, que apresentaram atividade fotocatalítica tanto sob irradiação UV como no espectro visível, indicando um sistema apropriado para a fotólise da água com luz visível.

Para o caso das amostras contendo Fe, SFe e PNFe, os materiais apresentaram uma elevada atividade fotocatalítica com resultados sob iluminação UV-Visível pouco superiores aos dos testes realizados apenas com radiação Visível, o que demonstra, além de coerência nos resultados obtidos, uma significativa atividade fotocatalítica correspondente ao espectro Visível. Calculando-se a razão do volume de gás produzido para a iluminação Visível relativo à UV-

Visível (desconsiderando-se a linha de base Branco UV+Vis) observamos um desempenho que chega a 87,4% para o SFe e 74,9% para o PNFe. Comparativamente aos resultados obtidos para a amostra DEGUSSA-P25 sob irradiação UV-Visível o desempenho apresentado foi de 69,9% e 59,9%, respectivamente. Certo de que os resultados obtidos ainda carecem de novas comprovações experimentais, entretanto, os resultados preliminares como devem ser interpretados demonstraram uma excelente atividade fotocatalítica no espectro visível dos materiais.

Considerando-se que os resultados experimentais foram obtidos para uma quantidade constante de fotocatalisador, com volume aparente igual a 0,1mL, foi realizado o cálculo do volume específico formado nos testes de desempenho por massa de fotocatalisador. O cálculo foi realizado considerando-se a massa de fotocatalisador utilizada para cada teste e o volume de gás produzido, excluindo-se os valores obtidos para a referência 'Branco Ø'. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.3: Tabela de resultados dos testes de desempenho por massa específica para as amostras preparadas.

	Massa Fotocatalisador (m)	Volume Formado (V)	Volume Específico Formado (V/m)
P25 - UV + Vis	0,0110 g	0,7 mL	62,0 mL/g
P25 - Vis	0,0110 g	0,0 mL	0,0 mL/g
TiO ₂ - UV + Vis	0,1050 g	0,4 mL	3,9 mL/g
TiO ₂ - Vis	0,1051 g	0,0 mL	0,0 mL/g
SFe - UV + Vis	0,1293 g	0,5 mL	4,2 mL/g
SFe - Vis	0,1222 g	0,5 mL	3,9 mL/g
SCu - UV + Vis	0,2255 g	0,5 mL	2,4 mL/g
SCu - Vis	0,2040 g	0,0 mL	0,0 mL/g
PNFe - UV + Vis	0,1160 g	0,5 mL	4,7 mL/g
PNFe - Vis	0,1114 g	0,4 mL	3,7 mL/g
PNCu - UV + Vis	0,2166 g	0,4 mL	1,9 mL/g
PNCu - Vis	0,2241 g	0,1 mL	0,3 mL/g

Os dados calculados de volume específico formado permitem observar que o desempenho por massa do material de referência P25 é muito superior devido a sua baixíssima densidade. Essa diferença, de próximo a 10x para as amostras contendo Fe e 20x para as amostras contendo Cu, justificam uma evidente melhora no rendimento por massa de material. Apesar disso, entende-se que a

baixa densidade apresentada para o material esteja associada ao seu reduzido tamanho de partícula e volume de poros, o que é reforçado pela diferença relativa à amostra TiO_2 de composição semelhante. Dessa forma, é patente que a reprodução dos materiais preparados em configurações microestruturais favoráveis, de menor tamanho de partículas e elevado volume de poros, também demonstraria uma significativa melhora no desempenho por massa desses materiais.

Com o objetivo de compreender o mecanismo de fotoativação dos materiais sintetizados foram sugeridos os diagramas de bandas correspondentes para cada conjunto de amostras com a indicação dos possíveis fenômenos de fotoativação envolvidos. O diagrama de bandas para as amostras contendo Fe, SFe e PNFe, é apresentado na figura 4.27. Os dados foram elaborados a partir dos cálculos de band-gap obtidos experimentalmente e considerando-se as energias de banda de valência, para $\text{pH}=0$, reportados de 2,53 eV, 1,41 eV e 2,48 eV para os materiais TiO_2 [33], Fe_2TiO_5 [38] e Fe_2O_3 [84] [85], respectivamente.

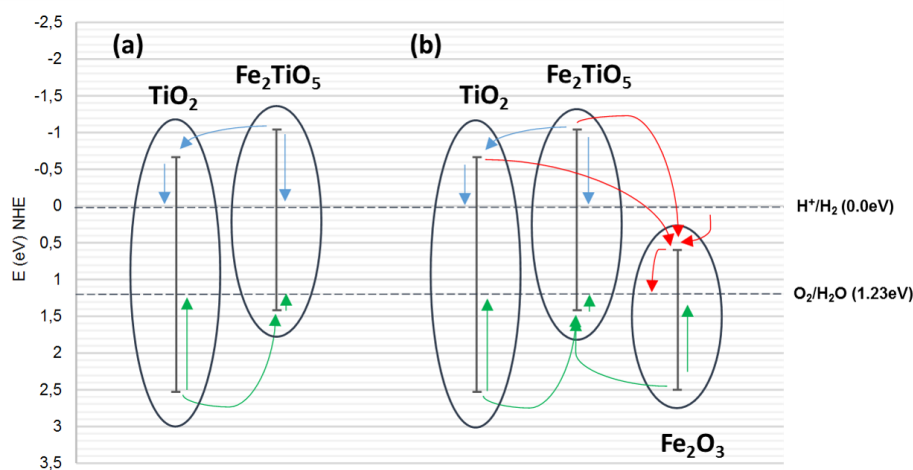


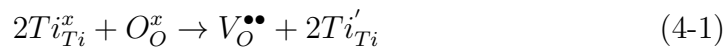
Figura 4.27: Diagramas de banda de energia sugeridos para as amostras contendo: (a) TiO_2 e Fe_2TiO_5 ; (b) TiO_2 , Fe_2TiO_5 e Fe_2O_3 .

A partir do diagrama de bandas é possível observar que uma heteroestrutura formada pela junção dos materiais TiO_2 e Fe_2TiO_5 é particularmente conveniente para o processo de fotólise da água, onde ocorre o desnível dos níveis de banda de valência e condução, com o primeiro apresentando potencial superior ao de redução do O_2 (ie: oxidação H_2O) e o segundo inferior ao potencial de redução do H_2 . A configuração assegura o máximo aproveitamento dos portadores de carga gerados, responsáveis pela promoção das semireações de fotólise da água, além de favorecer a separação de cargas pelo desnível das

bandas da heteroestrutura, reduzindo a taxa de recombinação do material. De outra forma, é possível observar que a presença da fase Fe_2O_3 é deletéria para o mecanismo de fotólise da água, apesar do material apresentar band-gap com energia de fotoativação no espectro visível. A presença da banda de condução do material cria um nível intermediário aos potenciais de redução de fotólise da água, concorrendo com essas semireações e reduzindo a eficiência do processo fotocatalítico do material.

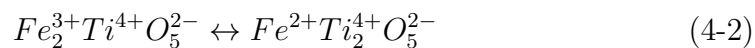
Além disso, dado o alto desempenho fotocatalítico do material associado às propriedades observadas nas etapas de caracterização apresentadas, investigou-se a possibilidade de formação de heterojunções do tipo PN por efeito de auto-dopagem das estruturas do material.

Conforme já reportado, o material TiO_2 foi selecionado como substrato alvo deste trabalho devido a, entre outras propriedades, apresentar características de um semiconductor do tipo-n [22] pela formação natural de vacâncias de oxigênio na sua estrutura. O mecanismo pode ser compreendido segundo a notação de Kröger–Vink conforme equação 4-1.



Onde a presença de vacâncias de oxigênio na rede do TiO_2 produz um desbalanço de carga positiva compensado pela redução dos íons Ti^{4+} para Ti^{3+} , que passam a atuar como elementos dopantes, com excesso de carga negativa, alterando a distribuição de portadores de carga na estrutura do material (tipo-n).

De forma análoga é possível propor mecanismo semelhante no processo de ordem-desordem do material Fe_2TiO_5 , em que ocorre além do ordenamento da sub-rede catiônica do material a alteração do número de oxidação do elemento Fe na rede (Equação 4-2) [40].



Dessa forma, sugerindo que ocorra para a transformação um desequilíbrio de cargas na rede cristalina, com a oxidação dos íons Fe^{+2} para Fe^{+3} na rede cristalina, que passam a atuar como elementos dopantes, com excesso de carga positiva, alterando a distribuição de portadores de carga na estrutura do material (tipo-p).

Apesar de não reportado na literatura o mecanismo poderia justificar a ocorrência de formação PN na estrutura dos materiais, justificando por

exemplo os fenômenos identificados na caracterização do band-gap e de taxa de recombinação do material assim como a elevada atividade fotocatalítica apresentada.

Para o caso das amostras contendo Cu, SCu e PNCu, os materiais apresentaram efeito fotocatalítico expressivo apenas na região de irradiação contendo UV, não tendo demonstrado ganho de performance na região do espectro Visível. Para o espectro UV o desempenho final foi equivalente aos demais observados, destacando-se, entretanto, uma expressiva taxa de aumento no volume produzido para a amostra SCu, comparável apenas a observada para o material de referência DEGUSSA-P25.

O diagrama de bandas para as amostras contendo Cu, SCu e PNCu, é apresentado na figura 4.28. Os dados foram elaborados a partir dos cálculos de band-gap obtidos experimentalmente e considerando-se as energias de banda de valência, para pH=0, reportados de 2,53 eV e 0,55 eV para os materiais TiO₂ [33] e CuO [58], respectivamente. Os dados de estrutura de bandas para o Cu₃TiO₄ não puderam ser determinados devido ao reduzido número de artigos que citam o material, dessa forma optou-se por fazer a representação das possíveis estruturas formadas para diferentes potenciais de redução do material.

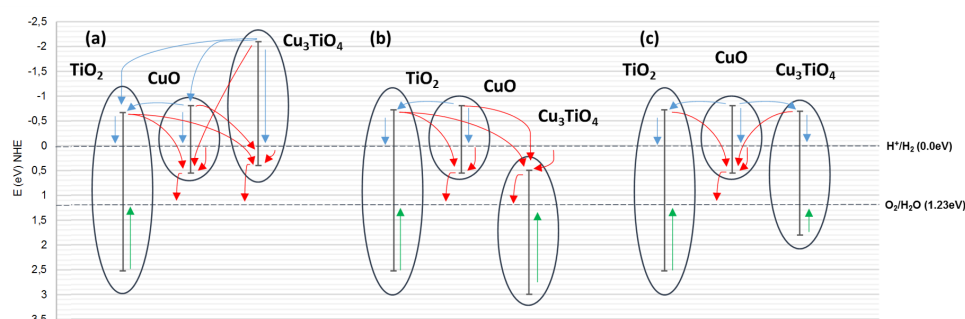


Figura 4.28: Diagramas de banda de energia sugeridos para as amostras contendo TiO₂, CuO e Cu₃TiO₄, considerando diferentes valores de potencial de energia para o material Cu₃TiO₄. Em (a) VB dentro da faixa de potencial para fotólise da água; (b) CB dentro da faixa de potencial para fotólise da água; e (c) VB e CB fora da faixa de potencial para de fotólise da água.

A partir da interpretação dos diagramas de banda construídos é possível observar que, independentemente da estrutura formada a presença do material CuO prejudica o mecanismo de fotólise da água, semelhante ao caso do Fe₂O₃, pela presença de estado intermediário de energia às semireações de oxi-redução

da água. Considerando-se apenas a amostra PNCu, que não apresentou fração considerável de CuO em sua composição, a baixa atividade fotocatalítica do material sugere que a estrutura de bandas do Cu_3TiO_4 tenha uma das suas bandas em estados intermediários aos estados de oxi-redução da água (casos (a) e (b)). Ao contrário, a estrutura formada seria próxima a do caso (c) (sem a presença do CuO), formando uma heteroestrutura adaptada para o processo de fotólise da água semelhante a reportada para a junção $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$. Para a situação da possível fase formada rutilo-Cu, espera-se que ocorram regiões em que a fase rutilo apresente pequena redução no band-gap, suficiente para favorecer a separação de cargas conforme diferentes exemplos de dopagem reportados na literatura, entretanto sem mudanças significativas no diagrama original de bandas apresentado para o material TiO_2 [80] [81].

Destaca-se também que, apesar da importância na compreensão dos mecanismos para fotocatalise, a estrutura de bandas do material é necessária, mas não suficiente para justificar o bom desempenho de um fotocatalisador. Dessa forma, mesmo para os casos em que uma estrutura de bandas favorável seja formada, outras propriedades do material e do sistema, como taxa de recombinação, área superficial, estabilidade química, espécies reacionais, entre outros, podem limitar um bom desempenho catalítico, dificultando a análise isolada de qualquer um desses parâmetros. Para as amostras analisadas, por exemplo, podemos citar as baixas áreas superficiais reportadas o que possivelmente contribuiu negativamente para a performance dos materiais testados apesar dos bons resultados relatados.

5

Conclusões

Heteroestruturas contendo Titanatos de Fe e Cu crescidos sobre substrato de TiO_2 foram preparadas com sucesso, em que óxidos metálicos foram formados na superfície de partículas de TiO_2 com a posterior interdifusão e formação de fases ternárias de Fe_2TiO_5 e Cu_3TiO_4 . Os resultados de caracterização dos mecanismos de transformação e morfologia realizados por DSC, DRX e MEV/EDS confirmaram a formação dos materiais preparados, evidenciando fatores da sua estrutura. A análise de DRS permitiu a caracterização das energias de band-gap de cada região de fases das amostras analisadas, sugerindo ainda a formação de heteroestruturas do tipo PN para as amostras contendo Fe e a formação de fase dopada de rutilo-Cu. Os resultados de fotoluminescência permitiram a avaliação de taxa de recombinação dos materiais preparados, indicando uma redução do efeito para uma das amostras de Fe reforçando a hipótese de formação de heteroestruturas do tipo PN no material. A análise de adsorção por gás N_2 indicou um baixo valor de área, sugerindo uma limitação dessas propriedades pela baixa área do material de substrato utilizado.

Os testes de desempenho realizados serviram tanto para a validação do Fotoreator e sistema reacional desenvolvido como para sua finalidade de avaliar o desempenho fotocatalítico de novos materiais. A execução da atividade permitiu a completa implementação do sistema reacional originalmente proposto, possibilitando o teste de desempenho fotocatalítico dos materiais preparados. A execução dos testes permitiu identificar resultados preliminares promissores de atividade fotocatalítica para as amostras contendo Fe em sua estrutura, que demonstraram uma significativa atividade fotocatalítica no espectro Visível. Diagramas de banda foram propostos para justificar os mecanismos de fotólise da água, assim como a sugestão para descrição da formação de heterojunção PN nas amostras contendo Fe_2TiO_5 - TiO_2 .

Os resultados obtidos permitiram validar suposições importantes no processo de seleção e desenho dos materiais, assim como testar novas hipóteses para a formação de heteroestruturas para fotocatalise. Além disso, o trabalho realizado de desenvolvimento do sistema reacional em escala reduzida demons-

trou resultados promissores significando um grande avanço na otimização do processo de descoberta e testes de novos materiais. A investigação dos materiais preparados demonstrou propriedades físicas particularmente interessantes para a formação de heteroestruturas, entre elas: a presença de transformações por ordem-desordem em função da temperatura, a presença de fases polimórficas e a formação de fases dopadas por difusão. Mais ainda, os resultados obtidos podem ser considerados tecnologicamente promissores pela formação de materiais estruturados, com pouquíssimos ou nenhum registro na literatura, formados a partir de materiais precursores amplamente conhecidos e disponíveis, de baixo custo e baixa toxicidade.

5.1

Propostas para Trabalhos Futuros

Permanecem como desafio para o grupo de pesquisa avançar em temas críticos para a investigação de propriedades de fotocatalisadores, em particular a caracterização de potencial de bandas dos materiais por técnica de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons) e/ou técnica de determinação eletroquímica por eletrodo padrão de hidrogênio (NHE – Normal Hydrogen Electrode). Destaca-se também o interesse em se caracterizar, pontualmente ou em série, por cromatografia gasosa os produtos formados nos testes de desempenho fotocatalítico, em particular o gás H_2 alvo de interesse deste trabalho. Sugere-se também a caracterização secundária das fases sólidas e líquidas presentes ao término dos testes reacionais, por DRX e técnica elementar de ICP-OES, respectivamente, com o objetivo de investigação da estabilidade química dos fotocatalisadores preparados.

Relativo aos materiais preparadas, sugere-se a reprodução experimental utilizando como substrato o material TiO_2 Degussa-P25, de maior área superficial, com a finalidade de obtenção de materiais com menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, melhores resultados de atividade fotocatalítica. Sugere-se para a correta caracterização da fase Fe_2TiO_5 formada o estudo posterior por espectroscopia Mössbauer, capaz de identificar o grau de ordenamento da estrutura em função do número de oxidação do ferro na rede cristalina [40].

Relativo ao sistema reacional desenvolvido, destaca-se como sugestões para a otimização do Fotoreator e eventual construção de um de segunda versão:

- Eliminar as conexões de entradas e saídas do vaso reacional, aumentando a espessura da tampa e deslocando-os para o mais próximo da janela

de iluminação. A alteração permite não ter orifícios no vaso reacional criando uma maior facilidade para adição e retirada de materiais sem contaminação das conexões. Além disso, o deslocamento para alturas superiores do reator otimiza a capacidade de volume útil, reduzindo o ‘volume morto’ (e aumentando a sensibilidade na medida de pressão para formação de produtos na fase gasosa);

- Acrescentar nova conexão (na configuração anteriormente sugerida) para permitir o acoplamento semi-permanente de sistema de purga. Alternativamente permite a utilização para entrada e saída de gases do sistema reacional de forma independente à conexão do sistema de medição;
- Alterar sistema de fixação da tampa do reator para mecanismo externo de compressão por presilha ou torniquete, evitando o desgaste do teflon e facilitando o processo de abertura/fechamento do mesmo;
- Acrescentar mais elementos de vedação em série na tampa do reator, a fim de garantir maior segurança de vedação e possibilitar o trabalho com termopar inserido ao reator; e
- Incorporar uso de chiller no entorno do vaso reacional para maior controle da temperatura do reator reduzindo a influência da temperatura externa.

- [1] FUJISHIMA, A.; HONDA, K.. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.** *Nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [2] WURFEL, P.; WURFEL, U.. **Physics of solar cells : from basic principles to advanced concepts.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Karlsruhe, Germany, 2009.
- [3] MIRACOSTA. **Chapter 5 - Atmospheric Processes and Climate,** 2017.
- [4] PAN, H.. **Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:584–601, 2016.
- [5] HANDOKO, A. D.; LI, K. ; TANG, J.. **Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system.** *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(2):200–206, 2013.
- [6] PETIT, S.; MELISSEN, S. T.; DUCLAUX, L.; SOUGRATI, M. T.; LE BAHERS, T.; SAUTET, P.; DAMBOURNET, D.; BORKIEWICZ, O.; LABERTY-ROBERT, C. ; DURUPHTY, O.. **How Should Iron and Titanium be Combined in Oxides to Improve Photoelectrochemical Properties?** *Journal of Physical Chemistry C*, 120(43):24521–24532, 2016.
- [7] OHTANI, B.. **Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(5):1788–1797, 2014.
- [8] BAHNEMANN, D.. **Photocatalytic water treatment: Solar energy applications.** *Solar Energy*, 77(5):445–459, 2004.
- [9] 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(4):157–178, 2010.

- [10] XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A.. **The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals.** *American Mineralogist*, 85(3-4):543–556, 2000.
- [11] KRISHNAN RAJESHWAR. **Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry.** In: *ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY*, p. 1–51. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, dec 2007.
- [12] FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C. ; BAHNEMANN, D.. **TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4):398–406, 2010.
- [13] HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; FRESNO, F.; SUÁREZ, S. ; CORONADO, J. M.. **Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities.** *Energy & Environmental Science*, 2(12):1231, 2009.
- [14] FLEISCHAUER, P. D.; KAN, H. K. A. ; SHEPARD, J. R.. **Quantum yields of silver ion reduction on titanium dioxide and zinc oxide single crystals.** *Journal of the American Chemical Society*, 94(1):283–285, 1972.
- [15] SONG, H.; ZHU, L.; LI, Y.; LOU, Z.; XIAO, M. ; YE, Z.. **Preparation of ZnFe₂O₄ nanostructures and highly efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures.** *J. Mater. Chem. A*, 3(16):8353–8360, 2015.
- [16] HANAOR, D. A.; SORRELL, C. C.. **Review of the anatase to rutile phase transformation.** *Journal of Materials Science*, 46(4):855–874, 2011.
- [17] KANHERE, P.; CHEN, Z.. **A review on visible light active perovskite-based photocatalysts,** 2014.
- [18] EASLON. **6.7: Endergonic and Exergonic Reactions.** In: *INTRODUCTION TO BIOLOGY: ESSENTIALS OF LIFE ON EARTH*. UC Davis Biological Sciences, Davis, 2017.
- [19] KEZZIM, A.; NASRALLAH, N.; ABDI, A. ; TRARI, M.. **Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system CuFe₂O₄/TiO₂.** *Energy Conversion and Management*, 52(8-9):2800–2806, aug 2011.

- [20] IQ-UNIUBE. **Apostila de Corrosão**. Universidade de Uberaba, Uberaba, 2010.
- [21] NATIONAL PROGRAMME ON TECHNOLOGY ENHANCED LEARNING (NPTEL). **Chapter (2b). Energy Bands and Charge Carriers in Semiconductors**, 2009.
- [22] HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I.. **Photocatalytic Semiconductors**. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [23] AMARAL, R.. **Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ Ativos no Espectro Visível**. Monografia de bacharelado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [24] LO, S. S.; MIRKOVIC, T.; CHUANG, C. H.; BURDA, C. ; SCHOLLES, G. D.. **Emergent properties resulting from type-II band alignment in semiconductor nanoheterostructures**. *Advanced Materials*, 23(2):180–197, 2011.
- [25] JANG, J. S.; KIM, H. G. ; LEE, J. S.. **Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting**. *Catalysis Today*, 185(1):270–277, 2012.
- [26] WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J. ; WANG, X.. **Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances**. *Chemical Society Reviews*, 43(15):5234, 2014.
- [27] CARP, O.; HUISMAN, C. L. ; RELLER, A.. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide**. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2):33–177, 2004.
- [28] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M.. **A review of TiO₂ nanoparticles**. *Chinese Science Bulletin*, 56(16):1639–1657, 2011.
- [29] KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A.. **Nanostructured Titanium Dioxide Materials**, volumen 297. Singapore, 2011.
- [30] MARINESCU, C.; SOFRONIA, A.; RUSTI, C.; PITICESCU, R.; BADILITA, V.; VASILE, E.; BAIES, R. ; TANASESCU, S.. **DSC investigation of nanocrystalline TiO₂ powder**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103(1):49–57, 2011.

- [31] BAUR, W. H.; KHAN, A. A.. Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(11):2133–2139, nov 1971.
- [32] HORN, M.; SCHWERDTFEGGER, C. F. ; MEAGHER, E. P.. Refinement of the structure of anatase at several temperatures*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 136(3-4):273–281, nov 1972.
- [33] HASHIMOTO, K.; IRIE, H. ; FUJISHIMA, A.. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12):8269–8285, 2005.
- [34] YAMASHITA, H.; LI, H.. *Nanostructured Photocatalysts*. Nanostructure Science and Technology. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [35] HELLER, P.; HELLER, K.. CATALYTIC ACTIVITIES OF RARE EARTH TRANSITION METAL OXIDES WITH $\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_{13}$ & AB_2O_4 STRUCTURES AND MODIFIED ZEOLITES. PhD thesis, ANNA UNIVERSITY, 1996.
- [36] SCAIFE, D. E.. Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar-Energy. *Sol. energy*, 25(1):41–54, 1980.
- [37] PERSSON, K. A.; WALDWICK, B.; LAZIC, P. ; CEDER, G.. Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(23):1–12, 2012.
- [38] LOU, Z.; LI, Y.; SONG, H.; YE, Z. ; ZHU, L.. Fabrication of $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 6(51):45343–45348, 2016.
- [39] NAVROTSKY, A.. Thermodynamics of Formation of Some Compounds with the pseudobrookite structure and of the $\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Ti}_3\text{O}_5$ Solid Solution Series. *American Mineralogist*, 60:249–256, 1975.
- [40] GUO, W. Q.; MALUS, S.; RYAN, D. H. ; ALTOUNIAN, Z.. Crystal structure and cation distributions in the $\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ solid solution series. *Journal of Physics Condensed Matter*, 11(33):6337–6346, 1999.
- [41] GREY, I. E.; MERRITT, R. R.. Stability relations in the pseudobrookite solid solution $\text{Fe}_y\text{Ti}_{3-y}\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(3):284–293, may 1981.

- [42] TIEDEMANN, P.; MULLER-BUSCHBAUM, H.. **Zum Problem der Metallverteilung in Pseudobrookiten: FeAlTiO_5 und Fe_2TiO_5** . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 494(1):98–102, nov 1982.
- [43] MULLER-BUSCHBAUM, H.; WABURG, M.. **Pseudobrookite mit weitgehend geordneter Metallverteilung: CoTi_2O_5 , MgTi_2O_5 und FeTi_2O_5** . Monatshefte für Chemie Chemical Monthly, 114(1):21–25, jan 1983.
- [44] TAYLOR, R. W.. **Phase equilibria in the system FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 at 1300° C**. American Mineralogist, 49(64):1016–1030, 1964.
- [45] BAYER, G.. **Thermal expansion pseudobrookite-type**. J. Less-Common Metals, 24:129–138, 1971.
- [46] LATTARD, D.; SAUERZAPF, U. ; KÄSEMANN, M.. **New calibration data for the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe-Ti-O system at 1 bar, 1,000-1,300°C and a large range of oxygen fugacities**. Contributions to Mineralogy and Petrology, 149(6):735–754, aug 2005.
- [47] MERRITT, R. R.; TURNBULL, A. G.. **A solid-state cell study of oxygen activities in the FeTiO system**. Journal of Solid State Chemistry, 10(3):252–259, 1974.
- [48] BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T. ; FINGER, L. W.. **Refinement of the Hematite Structure**. American Mineralogist, 51:123–129, 1966.
- [49] NIKOLIC, M.; SEKULIC, D.; NIKOLIC, N.; SLANKAMENAC, M.; ALEKSIC, O.; DANNINGER, H.; HALWAX, E.; PAVLOVIC, V. ; NIKOLIC, P.. **Structural and electrical properties of Ti doped α - Fe_2O_3** . Science of Sintering, 45(3):281–292, 2013.
- [50] BARRECA, D.; CARRARO, G.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; WARWICK, M. E.; KAUNISTO, K.; SADA, C.; TURNER, S.; GÖNÜLLÜ, Y.; RUOKO, T. P.; BORGESE, L.; BONTEMPI, E.; VAN TENDELOO, G.; LEMMETYINEN, H. ; MATHUR, S.. **Fe_2O_3 - TiO_2 Nano-heterostructure Photoanodes for Highly Efficient Solar Water Oxidation**. Advanced Materials Interfaces, 2(17), 2015.
- [51] RANGE, K.-J.; KETTERL, F.. **Notizen: Darstellung und Kristallstruktur von α - und β - Cu_3TiO_4 / Preparation and Crystal Struc-**

- ture of α - and β -Cu₃TiO₄. Zeitschrift für Naturforschung B, 32(11):7–8, jan 1977.
- [52] STUTT GART, M.. Thermodynamic optimization of the PbO-ZrO₂-TiO₂ (PZT) system and its application to the processing of composites of PZT ceramics and copper. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2007.
- [53] HAYASHI, K.; KATO, M.. Polytypes of Cu₃TiO₄ and their Formation Reactions. NIPPON KAGAKU KAISHI, 1975(12):2241–2243, 1975.
- [54] HENNINGS, D.. Phase equilibria and thermodynamics of the double oxide phase Cu₃TiO₄. Journal of Solid State Chemistry, 31(2):275–279, 1980.
- [55] KIRFEL, A.; EICHHORN, K.. Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al₂O₃ and Cu₂O. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, 46(4):271–284, apr 1990.
- [56] HEINEMANN, M.; EIFERT, B. ; HEILIGER, C.. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 87(11):3–7, 2013.
- [57] ÅSBRINK, S.; NORRBY, L. J.. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 26(1):8–15, jan 1970.
- [58] KOFFYBERG, F. P.; BENKO, F. A.. A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. Journal of Applied Physics, 53(2):1173–1177, 1982.
- [59] YANG, Y.; XU, D.; WU, Q. ; DIAO, P.. Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. Scientific Reports, 6(September):1–13, 2016.
- [60] JIANG, S. P.. A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering A, 418(1-2):199–210, 2006.

- [61] TORRENT, J.; BARRÓN, V.. **Diffuse reflectance spectroscopy**. In: **METHODS OF SOIL ANALYSIS PART 5—MINERALOGICAL METHODS**, p. 367–385. Soil Science Society of America, Madison, sssa book edition, 2008.
- [62] ANALYZERS, F.. **Canadian mills opt for FITNIR analyzers**, 2016.
- [63] KUBELKA, P.. **New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers***. Journal of the Optical Society of America, 44(4):330, 1954.
- [64] TAUC, J.. **Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si**. Materials Research Bulletin, 3(1):37–46, 1968.
- [65] AVILA, H. J. C.. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras Harold Jose Camargo Avila Desenvolvimento e caracterização de dispositivos - 1. Dissertação de mestrado, PUC-Rio, 2012.**
- [66] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal of the American Chemical Society, 60(2):309–319, 1938.
- [67] MILLER, D. C.. **Analysis of transmitted optical spectrum enabling accelerated testing of multijunction concentrating photovoltaic designs**. Optical Engineering, 50(1):013003, 2011.
- [68] RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D. ; KING-SMITH, R. D.. **First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces**. Physical Review B, 49(23):16721–16727, 1994.
- [69] PAULIK, F.. **Special trends in thermal analysis**. Wiley, Chichester, UK, 1 edition, 1995.
- [70] MAŁECKI, A.; GAJERSKI, R.; ŁABUŚ, S.; PROCHOWSKA-KLISCH, B. ; WOJCIECHOWSKI, K. T.. **Mechanism of thermal decomposition of d-metals nitrates hydrates**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60(1):17–23, 2000.
- [71] GHOSE, J.; KANUNGO, A.. **Studies on the thermal decomposition of Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O**. Journal of Thermal Analysis, 20(2):459–462, 1981.

- [72] MELNIKOV, P.; NASCIMENTO, V. A.; ARKHANGELSKY, I. V.; ZANONI CONSOLO, L. Z. ; DE OLIVEIRA, L. C.. Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1):145–151, 2014.
- [73] STERN, K. H.. **High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites**. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(3):747–772, 1998.
- [74] ŽIVKOVIĆ, Ž.; ŽIVKOVIĆ, D. ; GRUJIČIĆ, D.. **Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cu, Co, Ni$)**, 1998.
- [75] HUANG, W.; TANG, X.; FELNER, I.; KOLTYPIN, Y. ; GEDANKEN, A.. **Preparation and characterization of $FexOy-TiO_2$ via sonochemical synthesis**. *Materials Research Bulletin*, 37(10):1721–1735, 2002.
- [76] KORDOULI, E.; DRACOPOULOS, V.; VAIMAKIS, T.; BOURIKAS, K.; LYCOURGHOTIS, A. ; KORDULIS, C.. **Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile**. *Journal of Solid State Chemistry*, 232:42–49, 2015.
- [77] JAMIESON, J.; OLINGER, B.. **Pressure Temperature Studies of Anatase, Brookite, Rutile and TiO_2 II: A discussion**. *Mineralogical Notes*, 54(54):1477, 1969.
- [78] SHANNON, R. D.; PASK, J. A.. **Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation**. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(8):391–398, 1965.
- [79] HEALD, E.. **Kinetics and Mechanism of the Anatase/Rutile Transformation, As Catalyzed By T'Erric Oxide and Reducing Conditions**. *American Mineralogist*, 57:10–23, 1972.
- [80] LY, N. T.; VAN HOANG, T.; LE NGO, T. H.; NGUYEN, V. C.; TRAN, D. T.; DO, H. M.; VU, D. L.; NGUYEN, X. N.; DAO, T. H.; LE, Q. H.; NGUYEN, M. H. ; LE, V. H.. **TiO_2 nanocrystal incorporated with CuO and its optical properties**. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3(4):045009, 2012.
- [81] TRYBA, B.; ORLIKOWSKI, J.; WRÓBEL, R. J.; PRZEPIÓRSKI, J. ; MORAWSKI, A. W.. **Preparation and Characterization of Rutile-Type**

- TiO₂ Doped with Cu. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(3):1243–1252, 2015.
- [82] DOGU, D.; KARAKAS, G.. Photocatalytic Properties and Characterization of Praseodymium-doped Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 21(1):14–16, 2018.
- [83] OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D. ; ABE, R.. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3):179–182, 2010.
- [84] MATSUMOTO, Y.. Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 126(2):227–234, 1996.
- [85] LIN, Z.; LIU, P.; YAN, J. ; YANG, G.. Matching energy levels between TiO₂ and α -Fe₂O₃ in a core-shell Lin, Z., Liu, P., Yan, J., & Yang, G. (2015). Matching energy levels between TiO₂ and α -Fe₂O₃ in a core-shell nanoparticle for visible-light photocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, 3(28), . *J. Mater. Chem. A*, 3(28):14853–14863, 2015.

A

Anexo A: Isotermas BET

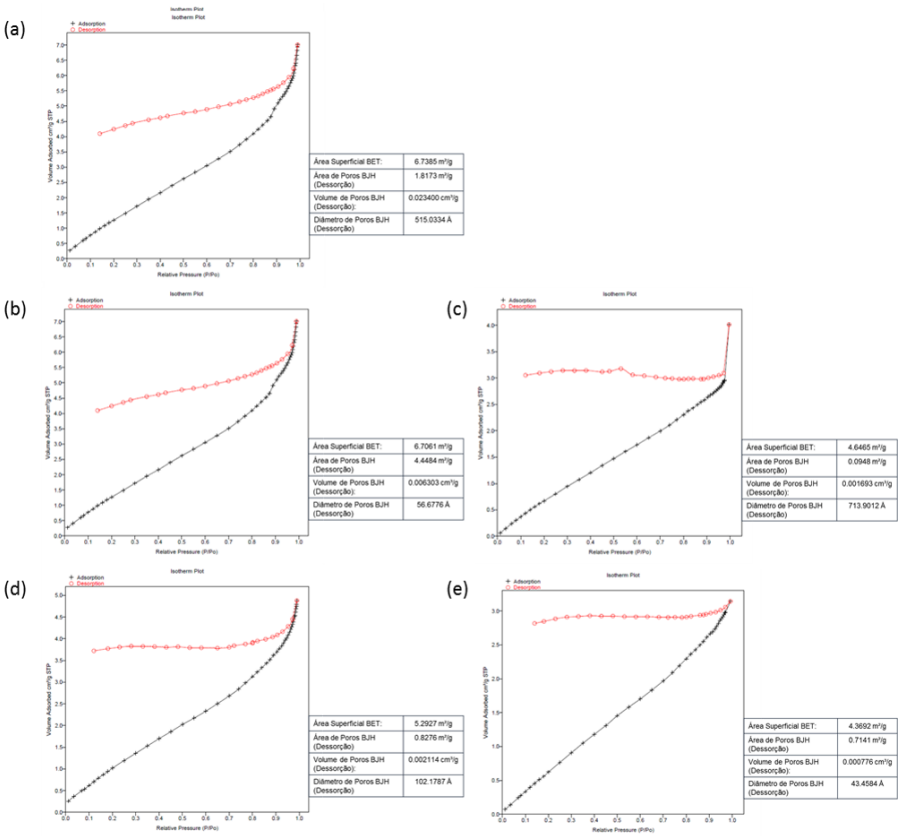


Figura A.1: Isotermas de fisissorção de N₂ para as amostras: (a) TiO₂; (b) SFe; (c) SCu; (d) PNFe; (e) PNCu. Em preto pontos experimentais de adsorção; em vermelho pontos experimentais de dessorção.