



Lucas Araujo Lima Almeida

**Nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas
de ferrititanato esfoliadas e um complexo de transferência
de cargas: Efeito de diferentes razões molares de
[Ti]anatásio / [Ti]ferrititanato e distintas rotas de síntese**

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 da Puc-Rio.

Orientador: Prof. Bojan A. Marinkovic

Rio de Janeiro

Agosto de 2019



Lucas Araujo Lima Almeida

**Nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas
de ferrititanato esfoliadas e um complexo de transferência
de cargas: Efeito de diferentes razões molares de
[Ti]anatásio / [Ti]ferrititanato e distintas rotas de síntese**

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 da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Bojan A. Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Edison Morgado Junior

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello

Rio de Janeiro, 28 de Agosto de 2019.

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

Lucas Araujo Lima Almeida

Engenheiro de Petróleo com Domínio Adicional em Materiais para Engenharia formado na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2017.

Ficha Catalográfica

Almeida, Lucas Araujo Lima

Nanohíbridos sensíveis à luz visível à base nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e um complexo de transferência de cargas : Efeitos de diferentes razões molares [Ti]anatásio/[Ti]ferrititanato e distintas rotas de síntese / Lucas Araujo Lima Almeida ; orientador: Bojan A. Marinkovic. – 2019.

122 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Nanopartículas de TiO₂. 3. Acetilacetona. 4. Heteroestrutura. 5. NO_x. 6. Fotocatálise I. Marinkovic, Bojan A. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Educação, favela e cultura.

As oportunidades e o empenho são a base das transformações sociais.

À minha família.

Agradecimentos

Os meus profundos agradecimentos ao meu Orientador, Prof. Bojan Marinkovic, pelo incentivo à construção de uma carreira na área de pesquisa e pela dedicação, investimento e ensinamentos passados ao longo desses últimos anos. O crescimento profissional é construído de seriedade e eficiência, mas sobretudo pelo fato de acreditarmos nas pessoas, como foi realizado comigo. Por isso, minha imensa gratidão.

Agradeço muito aos meus amigos do nosso grupo de pesquisa de Materiais Cerâmicos (PUC-Rio) pelo total acolhimento. Juliana Viol e Anja Dosen pelos ensinamentos de diferentes análises de caracterização e realizações das mesmas. Em especial, Freddy Rojas, Alison Madrid, Isabella Muller, Tamires Martinhão e Fábian Orozco por compartilharem comigo o ambiente de pesquisa e seus conhecimentos fortalecendo a minha pesquisa.

Agradeço ao técnico do laboratório de análises térmicas (PUC-Rio), Yuri dos Santos, e ao pós doutorando Ronald Rojas responsável pela Casa 21 (PUC-Rio) pela contribuição nas sínteses dos meus materiais.

Agradeço aos Professores, Marcelo da Costa (Departamento de Física, PUC-Rio) pela realização da análise de XPS, Sonia Letichevsky (Departamento de Engenharia Química e de Materiais, PUC-Rio) pela análise de SAXS.

Agradeço também o professor Marco Cremona (Departamento de Física, PUC-Rio) e ao pós doutorando Rafael dos Santos (Departamento de Física, PUC-Rio) pelas análises de fotoluminescência.

Meus agradecimentos especiais ao professor Klaus Krambrock (Departamento de Física, UFMG) pela colaboração direta e ao Dr. Edisson Morgado (CENPES, Petrobras S.A.) pela prontidão e acompanhamento ao decorrer desse projeto de pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço à Petrobras S.A pelo financiamento realizado para o desenvolvimento do presente estudo através de uma bolsa de mestrado.

Os meus eternos agradecimentos à minha família pelo amor incondicional, total incentivo e fonte de inspiração. Principalmente, aos meus pais, minha irmã e à família que construo a cada dia com à minha noiva. A caminhada nos torna o que somos. Então, meu total agradecimento a minha história.

Resumo

Lucas Araujo Lima Almeida; Marinkovic, Bojan A. **Nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e um complexo de transferência de carga: Efeito de diferentes razões molares [Ti]anatásio / [Ti]ferrititanato e distintas rotas de síntese.** Rio de Janeiro, 2019. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os semicondutores à base de TiO_2 atualmente em desenvolvimento na área de fotodegradação de poluentes apresentam limitações para viabilização comercial. Os desafios encontrados são, i) tornar mais eficiente a absorção de luz na faixa visível para fotogeração dos pares elétrons livres e buracos, ii) elevação da área superficial e iii) redução da taxa de recombinação elétrons livres-buracos. Este estudo focou na síntese e caracterização de um novo nanohíbrido, sensível a luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e de nanopartículas de TiO_2 (anatásio) conjugadas com acetilacetona (ACAC), controlando a razão molar de titânio nos dois componentes, além de abordar diferentes rotas de síntese do nanohíbrido e estudar os componentes separadamente. Os nanohíbridos foram sintetizados pelas rotas de mistura física e de química branda sendo nomeados como MF e HM-1 respectivamente, considerando as razões molares de [Ti]anatásio/[Ti]ferrititanato de 10, 5 e 2. Todos os nanohíbridos apresentaram elevada área superficial (superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$) e restauração parcial da estrutura pilarizada. Os nanohíbridos com maior razão molar de [Ti]anatásio/[Ti]ferrititanato apresentaram maior eficiência de foto-oxidação dos gases poluentes NO_x , bem como a MF apresentou maior eficiência que a HM-1. O nanohíbrido com melhor desempenho, a MF de razão 10, obteve uma conversão após 5 min de ~80% e apresentou redução gradativa de conversão até 25% após 2h. Contudo, o componente isolado TiO_2 -ACAC calcinado a 300°C promoveu a sensibilização do anatásio em todo o espectro visível, tendo área superficial de $137 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma conversão do NO_x superior a 95%, com redução gradativa da conversão até 38,5% após 2h. Os resultados do anatásio modificado podem ser compreendidos pela combinação da estrutura nanométrica, da elevada área superficial e, principalmente, pela presença de ligações de titânia com acetilacetona superficiais em monocamadas

maximizando e estabilizando a fotogeração de pares elétrons/buracos. Enquanto o desempenho inferior dos nanohíbridos pode ser atribuído a presença de vacâncias de oxigênio e íons de Fe^{3+} atuando como centros de recombinação reduzindo a formação de radicais oxidantes.

Palavras-chave

Nanopartículas de TiO_2 ; acetilacetona; heteroestrutura; NO_x ; fotocatalise.

Abstract

Lucas Araujo Lima Almeida; Marinkovic, Bojan A. (Advisor). **Visible light sensible nanohybrids based on ferrititanate exfoliated nanosheets and a charge transfer complex: effect of different molar ratio of [Ti]anatase / [Ti]ferrititanate and distinct synthesis routes.** Rio de Janeiro, 2019. 122p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Currently, the development of TiO₂-based semiconductors carry out drawback at photocatalytic commercial applications for photodegradation of pollutants gases. The photocatalytic limitations are i) inefficient absorption of visible light that inhibits the photogeneration of free electron and hole pairs, ii) small surface area and iii) high rate of electron to hole recombination. The aim of this study was the synthesis and characterization of a new visible light sensitive nanohybrids based on ferrititanate exfoliated nanosheets and a charge transfer complex (TiO₂-ACAC) by controlling the [Ti] anatase/[Ti] ferrititanate molar ratio and applying two different synthesis route. Besides, it was studied the individual components. The nanohybrids were synthesized through physical mixture route and soft chemical route, named respectively as MF and HM-1. The molar ratios used in this work were 10, 5 and 2. All of the heterostructures presented high surface area (higher than 100m²/g) and partial restacking of lamellar structure. The nanohybrids with higher molar ratio and synthesized through physical mixture showed the greatest photocatalytic activity with more efficient photo-oxidation of gas NO_x than the nanohybrids synthesized through soft chemical route. The nanohybrid with better performance, the MF with ratio 10, obtained a NO conversion of ~80% after 5min and gradual reduction of conversion to 25% after 2h. Nevertheless, the TiO₂-ACAC nanoparticles component calcined at 300°C presented total sensitivity at the range of visible light, surface area of 137m²/g and conversion higher than 95% with partial photocatalytic deactivation to 38.5% after 2h. The results of TiO₂-ACAC system studied can be described due to its nanometric structure, high surface area and, mainly, for the presence of strongly interacting between acetylacetone with Ti ions from anatase surface, while maximized and stabilized the

photogeneration of electron-hole pairs and reactive oxidizing species (ROS), $\cdot\text{O}_2^-$. However, the lower performance of the nanohybrids ascribed to the oxygen vacancies and Fe^{3+} ions that acting as electron trapping center reducing the formation of ROS.

Keywords

TiO₂-based nanoparticles; acetylacetone; heterostructure; NO_x; photocatalysis.

Sumário

1 Introdução	20
2 Revisão Bibliográfica	22
2.1. Fotocatálise	22
2.2. Banda de Energia Proibida	22
2.3. Cerâmicos e semicondutores fotocatalíticos	25
2.4. Mecanismos de incremento da atividade fotocatalítica	28
2.5. Fotocatalisadores à base de TiO ₂	28
2.6. Sensibilização do óxido de titânio a luz visível	31
2.6.1. Síntese de nanopartículas de anatásio pela rota Sol-Gel	32
2.6.2. Nanopartículas de anatásio sensibilizadas pela presença de ligantes bidentados	34
2.7. Mecanismo de aumento da área superficial	36
2.8. Mecanismo de redução da taxa de recombinação e ⁻ /h ⁺	37
2.8.1. Semicondutores acoplados em arranjo hóspede e hóspedeiro	38
2.8.2. Nanohíbrido sensível à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO ₂ recobertas por acetilacetona	39
2.9. Nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita	41
2.9.1. Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita	44
3 Objetivos	45
3.1. Objetivo Geral	45
3.2. Objetivos Específicos	45
4 Nanopartículas de anatásio recobertas por acetilacetona; complexo de transferência de carga (componente I).	46
4.1. Introdução	46
4.2. Materiais e Métodos	47
4.2.1. Síntese Sol-Gel das nanopartículas de TiO ₂ recobertas por	

ACAC	47
4.2.2. Técnicas de caracterização	49
4.2.3. Medição da atividade fotocatalítica	52
4.3. Resultados e Discussões	54
4.3.1. Estudo da estrutura	54
4.3.2. Estudo das propriedades óticas e fotoelétricas	62
4.3.3. Foto-oxidação do gás NO _x	66
4.4. Conclusões	68
 5 Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas por TBA ⁺ (componente II)	69
5.1. Introdução	69
5.2. Materiais e Métodos	70
5.2.1. Esfoliação das nanofolhas protonizadas	70
5.2.2. Técnicas de caracterização	72
5.3. Resultados e Discussões	73
5.3.1. Estudo da estrutura	73
5.3.2. Estudo das propriedades óticas e fotoelétricas	76
5.4. Conclusões	81
 6 . Nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e de nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona	82
6.1. Introdução	82
6.2. Materiais e Métodos	83
6.2.1. Síntese dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e de nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona	83
6.2.2. Técnicas de caracterização	85
6.3. Resultados e Discussões	86
6.3.1. Estudo da estrutura	86
6.3.2. Estudo das propriedades óticas e fotoeletrônicas	102
6.3.3. Foto-oxidação do gás NO _x	106
6.3.4. Caminho de separação de carga	108
6.4. Conclusões	109

7 Conclusões e trabalhos futuros	111
8 Referências Bibliográficas	115

Lista de figuras

Figura 2.2.1: Esquema ilustrativo da posição da Bg com o aumento do número de átomos em um sólido e da posição do OA em relação aos OM ligantes e antiligantes.[11]	23
Figura 2.2.2: (a) esquema da aproximação unidimensional do potencial periódico. (b) gráfico com a curva resultante do lado direito da equação (1) versus ϕa [12]	24
Figura 2.3.1: Posição da banda proibida e dos limites das BV e BC de diferentes semicondutores em relação ao potencial redox e ao NHE. [10]	26
Figura 2.3.2: Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica num semicondutor para a degradação (mineralização) de poluentes orgânicos para CO ₂ e H ₂ O. [8]	27
Figura 2.5.1: Esquema representativo do processo fotocatalítico do TiO ₂ na degradação do gás NO _x . [22]	29
Figura 2.5.2: Estrutura cristalina do rutilo. Cada par de octaedros sobrepostos são compartilhados pela aresta (P1/P2).[11]	30
Figura 2.5.3: Estrutura cristalina do anatásio. [19]	30
Figura 2.5.4: Esquema das bandas eletrônicas de diferentes semicondutores em relação ao potencial redox.[19]	31
Figura 2.6.1: Etapas básicas na síntese Sol-Gel usando alcóxidos metálicos [11].	32
Figura 2.6.2: Esquema simplificado das reações de hidrólise e condensação de uma solução de alcóxidos metálicos.[11]	33
Figura 2.6.3: Esquema da reação estequiométrica de formação da ligação entre o isopropóxido de titânio com a acetilacetona. [8]	34
Figura 2.6.4: a) Xerogel seco em temperatura ambiente[6]; b) Xerogel seco a 100°C. [7]	35
Figura 2.6.5: Modelo esquemático da sensibilização óptica do TiO ₂ pela presença do complexante acetilacetona. (A representa um aceptor de elétrons) [30]	35

- Figura 2.8.1: Esquema do nanohíbrido NiO/ HTiNbO5 hóspede e hóspedeiro à base de nanopartículas de NiO e nanofolhas de niobato de titânio. [36] 39
- Figura 2.8.2: Esquema geral do processo de formação dos nanohíbridos mesoporosos, partindo de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO₂ anatásio-ACAC CTC. [7][8] 40
- Figura 2.8.3: Modelo esquemático proposto com caminho de separação de cargas das bandas eletrônicas da heterojunção ferrititanato-CT [7] 41
- Figura 2.9.1: Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$. \square representa as vacâncias na estrutura. [41] 42
- Figura 2.9.2: Modelo da estrutura cristalina lepidocrocita de ferrititanato rica em sódio. [8] 43
- Figura 4.2.1: Esquema ilustrativo da síntese das nanopartículas de Xerogel de TiO₂. 49
- Figura 4.2.2: Gráficos de % de transmitância vs comprimento de onda. a) filtro de entrada e b) filtro de saída. 52
- Figura 4.2.2.2: Sistema usado para testes de atividade fotocatalítica: (A) sistema de fotoreação, (B) monitoramento do abatimento do gás (GC/MS), (C) fotoreator tubular de sílica fundida, (D) lâmpadas, (F) saída do gás. [25][49] 53
- Figura 4.3.1: Espectros de DRX ajustados pelo método Le Bail. a) Xerogel, b) TiO₂/ACAC_300, c) TiO₂/ACAC_400 e d) TiO₂_550. linha preta: padrão de DRX analisado, linha vermelha: padrão de DRX calculado e linha azul diferença. 54
- Figura 4.3.2: Xerogel. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas vermelhas tracejadas: intervalo de volatilização de ACAC. 56
- Figura 4.3.3: TiO₂/ACAC_300. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas pretas tracejadas: intervalo de volatilização de ACAC. 57

- Figura 4.3.4: $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas vermelhas tracejadas: intervalo de volatilização de ACAC. 58
- Figura 4.3.5: Curvas de termogravimetria das amostras de Xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e TiO_2_{550} . 59
- Figura 4.3.6: Espectro de XPS dos materiais a) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ 60
- Figura 4.3.7: Espectros de EPR das amostras a) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$. 61
- Figura 4.3.8 adaptada: Isotermas de Fisissorção de N_2 das nanopartículas Xerogel, $\text{TiO}_2/\text{Acac}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{Acac}_{400}$. Os símbolos preenchidos indicam a curva de adsorção e os símbolos vazios a curva de dessorção de N_2 . [8] 62
- Figura 4.3.9: Amostras de a) Xerogel, b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, c) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e d) TiO_2_{550} . 63
- Figura 4.3.10: a) Curva de DRS e b) gráficos de Kubelka-Munk dos semicondutores xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e TiO_2_{550} 64
- Figura 4.3.11: Espectro de fotoluminescência das amostras a) xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e b) TiO_2_{550} . 66
- Figura 4.3.3: a) Análise de foto-oxidação do gás NO em função do tempo e b) Histograma da integral da área de NO degradado para aa amostras de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ 67
- Figura 5.2.1: a) Modelo esquemático da etapa final de esfoliação das nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita e b) esquema da estrutura formada após a esfoliação das nanofolhas de ferrititanato. [7] 72
- Figura 5.3.1: Difratogramas das amostras NF/TBA⁺ e NF/TBA₃₀₀. 73
- Figura 5.3.2: NF/TBA⁺. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de provável volatilização do TBA⁺. 74
- Figura 5.3.3: NF/TBA₃₀₀. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas pretas tracejadas indicam a região de

provável volatilização do TBA ⁺ .	75
Figura 5.3.4: Curvas de TG das amostras de NF/TBA ⁺ , NF/TBA_300 e NF/TBA_500. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de provável volatilização do TBA ⁺ .	76
Figura 5.3.5: Amostras das a) NF/TBA ⁺ , b) NF/TBA_300 e c) NF/TBA_500.	77
Figura 5.3.7: Análise de fotoluminescência das nanofolhas a) NF/TBA ⁺ e b) NF/TBA_300.	80
Figura 6.3.1: Padrão de DRX das amostras MF R10, MF R5, MF R2, TiO ₂ /ACAC_300 e NF/TBA_300. A seta em $2\theta=35,6^\circ$ indica a linha característica da fase hematita	87
Figura 6.3.2: Padrão de DRX das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, TiO ₂ /ACAC_300 e NF/TBA_300. A seta em $2\theta=35,6^\circ$ indica a linha característica da fase hematita	88
Figura 6.3.3: Análise de SAXS das amostras a) MF R10, MF R5 e MF R2 e b) HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2.	88
Figura 6.3.4: a) Padrões de SAXS das amostras de todos nanohíbridos e b) padrão de SAXS do MgO puro e cristalino.	90
Figura 6.3.5: Figura 6.3.5: HM-1 R10. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC, TBA ⁺ e uma possível desidroxilação .	91
Figura 6.3.6: HM-1 R5. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA ⁺ .	92
Figura 6.3.7: HM-1 R2. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas pretas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA ⁺ .	93
Figura 6.3.8: Curvas termogravimétricas da amostra HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, NF/TBA_300 e TiO ₂ /ACAC_300. As linhas pretas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA ⁺ .	94
Figura 6.3.9: MF R10. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de	

- volatilização do ACAC e TBA⁺. 95
- Figura 6.3.10: MF R5. a) Curvas de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺. 96
- Figura 6.3.12: MF R2. a) Curvas de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺. 97
- Figura 6.3.13: Curvas termogravimétricas da amostra MF R10, MF R5, MF R2, NF/TBA_300 e TiO₂/ACAC_300. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺. 98
- Figura 6.3.14: Nanohíbridos HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2. a) Isotermas de Fisissorção de N₂ e b) gráfico da derivada logarítmica do volume poroso pelo diâmetro médio de poros (BJH). 100
- Figura 6.3.15: Nanohíbridos MF R10, MF R5 e MF R2. a) Isotermas de Fisissorção de N₂ e b) gráfico da derivada logarítmica do volume poroso pelo diâmetro médio de poros (BJH). 101
- Figura 6.3.16: As curvas de DRS das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10, MF R5 e MF R2. 102
- Figura 6.3.17: Gráficos de Kubelka-Munk das amostras TiO₂/ACAC_300, NF/TBA_300. a) HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2 e b) MF R10, MF R5 e MF R2. 103
- Figura 6.3.18: Espectros de fotoluminescência das amostras a) HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10 e MF R5 e b) MF R2 105
- Figura 6.3.19: a) Análise de foto-oxidação do gás NO em função do tempo e b) Histograma da integral da área de NO degradado para as amostras MF R10, HM-1 R10, HM-1 R5, P25, xerogel, TiO₂/ACAC_300 e TiO₂/ACAC_400. 107
- Figura 6.3.20: Modelo esquemático proposto da rota de separação de cargas das bandas eletrônicas dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona. 109

Lista de tabelas

Tabela 2.7: Resultados de área superficial e tamanho de cristalito (tabela adaptada). [19]	36
Tabela 4.3.1: Resultados da análise de CHN das amostras de Xerogel, TiO ₂ /ACAC_300 e TiO ₂ /ACAC_400.	59
Tabela 4.3.2: adaptada: Propriedades texturais das amostras Xerogel, TiO ₂ /Acac_300 e TiO ₂ /Acac_400. [9]	61
Tabela 6.2.1: Quantidades em massa de NF/TBA ⁺ e Xerogel para obtenção de nanohíbridos com razões molares de [Ti]anatásio/[Ti]nanofolhas iguais a 10, 5 e 2.	85
Tabela 6.3.1: Propriedades texturais das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10, MF R5 e MF R2.	99

1

Introdução

Ao longo deste século, os questionamentos quanto à ação do homem perante o meio ambiente e às consequências do desenvolvimento tecnológico com a óptica do desenvolvimento sustentável apresentam-se como motivador para diversas pesquisas científicas. (1)

A poluição atmosférica pode ser provocada por diferentes contaminantes gasosos, orgânicos e inorgânicos, dentre os quais encontram-se os óxidos de nitrogênio (NO_x), uma das principais fontes de poluição atmosférica. Esses óxidos são considerados poluentes primários para formação de chuva ácida e agravamento do efeito estufa sendo produzidos majoritariamente pela queima de combustíveis fósseis. Desta forma, a emissão dos gases NO_x podem ocorrer devido a automóveis, aviões, embarcações e fontes fixas (fábricas, refinarias de petróleo, etc.). (2)

A fotocatalise apresenta-se como um método alternativo para degradação do gás NO_x contendo inúmeras publicações e resultados promissores. Os materiais utilizados para implementação da fotocatalise são desenvolvidos por diferentes linhas de pesquisa com o intuito de melhorar sua atividade fotocatalítica.

Essa dissertação estudou a síntese de um nanohíbrido sensível à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona por duas diferentes rotas de síntese e três razões molares de titânio nas nanopartículas de anatásio em relação as nanofolhas de ferrititanato. Foi estudado também o efeito da molécula de acetilacetona presente nas nanopartículas de anatásio e o do íon tetrabutilamônio (TBA^+) nas nanofolhas de ferrititanato esfoliadas para foto-oxidação do gás NO_x .

O estudo está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 2: Revisão bibliográfica, no qual são apresentados os fundamentos pertinentes para compreensão do processo de fotocatalise, as propriedades relevantes para o aumento da atividade fotocatalítica bem como as linhas de pesquisas existentes e lacunas

do conhecimento apresentadas no desenvolvimento de heterojunções entre semicondutores para aplicações fotocatalíticas.

- Capítulo 3: Objetivos.
- Capítulo 4: Estudo referente às nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona; complexo de transferência de cargas (componente I).
- Capítulo 5: Estudo referente às nanofolhas de ferrititanato esfoliadas por TBA^+ (componente II).
- Capítulo 6: Estudo referente aos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona.
- Capítulo 7: Conclusões e trabalhos futuros.
- Capítulo 8: Bibliografia.

2

Revisão Bibliográfica

2.1. Fotocatálise

Dentre os diversos campos de pesquisa com enfoque sustentável, destaca-se a pesquisa com aplicação da radiação solar, que é uma fonte de energia renovável, abundante e com a extensão desde a região ultravioleta até a infravermelha (3). A fotocatalise é o processo que utiliza a radiação eletromagnética para acelerar reações químicas reduzindo os valores de energia de ativação.

Os processos baseados em utilização da energia solar são atualmente estudados nos campos de degradação de corantes (4), tratamento de efluentes e compostos orgânicos(5,6), remediação da atmosfera de gases poluentes(7–9) e reações químicas para produção de H₂ (10).

Os materiais cerâmicos, semicondutores, são os mais empregados como fotocatalisadores, pois proporcionam a formação de radicais reativos nas suas superfícies quando expostos a radiação eletromagnética, que participam das reações de degradação de poluentes. No entanto, nem todos os materiais cerâmicos e semicondutores são capazes de atuar como fotocatalisadores, devido aos fatores como o tamanho da banda proibida e o potencial redox das bandas de valências e de condução.

2.2. Banda de Energia Proibida

Os materiais cerâmicos diferentemente dos metais podem apresentar ligações químicas iônicas ou ligações covalentes, além da possibilidade de conter ambas as ligações com caráter mais ou menos iônico, dependendo do material em questão. As ligações covalentes possibilitam que os átomos individuais, que compõem essas ligações, formem orbitais moleculares (OM) ligantes e antiligantes que apresentam níveis energéticos distintos dos orbitais atômicos (OA). Os OM ligantes apresentam

uma energia menor que os OAs, que por sua vez, apresentam energias menores que os OM antiligantes (Figura 2.2.1).(11)

A existência de orbitais com baixa diferença energética possibilitam a formação de OA hibridizados, como é o caso da ligação C-C e dos óxidos de metais de transição que podem possuir hibridização sp^3 e d^2sp^3 , respectivamente. Os AOs covalentes hibridizados aumentam a possibilidade dos cerâmicos fazerem ligações químicas e aumentam também a direcionalidade das ligações. Sabendo dessas propriedades, podemos pensar em materiais cerâmicos com inúmeras moléculas onde ocorre a interação ou superposição das energias dos OM ligantes preenchidos e os OM antiligantes não preenchidos.(12)

Os níveis energéticos desses elétrons devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, no qual 2 elétrons não podem apresentar os 4 números quânticos iguais.(11)

Sendo um material sólido constituído de milhões de átomos podemos entender esses níveis de energia discretos como níveis quase contínuos com a acumulação de OMs, formando bandas energéticas, onde a distância energética entre o orbital molecular com maior energia ocupado (HOMO) e o orbital molecular com menor energia desocupado (LUMO) induz uma banda de energia eletrônica proibida chamada de *band gap* (Bg). Nos materiais cerâmicos o HOMO forma o nível mais alto da banda de valência (BV) e o LUMO o nível mais baixo da banda de condução (BC). A Figura 2.2.1 ilustra a formação da Bg como incremento de números de átomos num sólido hipotético.

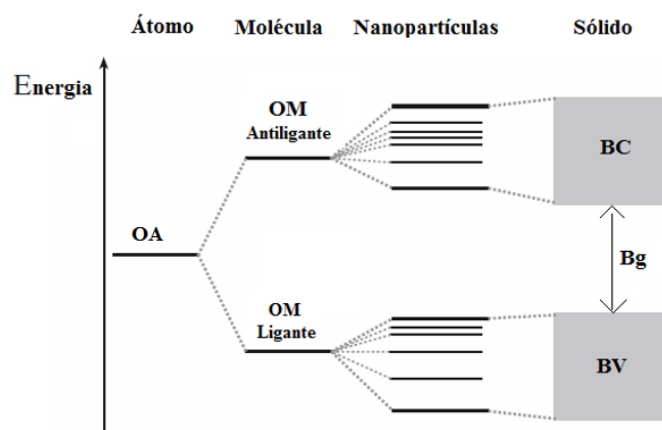


Figura 2.2.1: Esquema ilustrativo da posição da Bg com o aumento do número de átomos em um sólido e da posição do OA em relação aos OM ligantes e antiligantes.(11)

A Teoria de Zona explica a existência da banda proibida conforme a equação (1), onde é assumido que os elétrons livres são submetidos a um potencial periódico ao longo da estrutura cristalina (Figura 2.2.2). O parâmetro a é o espaçamento interatômico e w é a largura da barreira potencial com $E_{\text{pot}} \neq 0$.

$$\cos ka = P \frac{\sin \phi a}{\phi a} + \cos \phi a \quad (1)$$

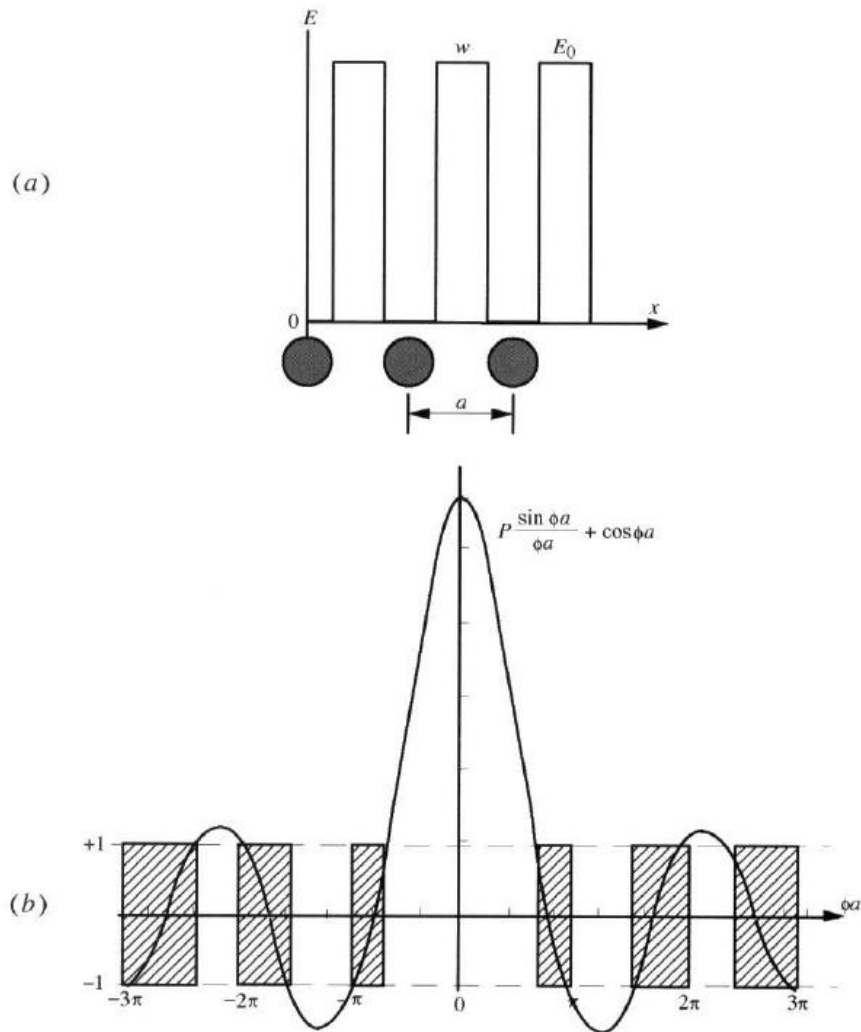


Figura 2.2.2: (a) esquema da aproximação unidimensional do potencial periódico. (b) gráfico com a curva resultante do lado direito da equação (1) versus ϕa (12)

Onde as variáveis P e ϕ são definidas pelas fórmulas (2) e (3).

$$P = \frac{4\pi^2 m a}{h^2} E_0 w \quad (2)$$

$$\phi = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_{\text{tot}}} \quad (3)$$

A Energia total do elétron livre (E_{tot}) é função do número de onda (k) sendo expresso pela fórmula (4).

$$E_{\text{tot}} = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4)$$

Outros parâmetros a serem destacados são a massa (m) e a constante de Planck (h).

O gráfico 2.2.2(b) mostra que igualando o lado direito da equação (1) com os possíveis valores para a função $\cos \phi$ (lado esquerdo da equação 1), que compreende o intervalo entre -1 e +1, existem regiões nas quais a solução da equação não é satisfeita. Como ϕ é proporcional a energia do elétron, existem regiões de energias permitidas (região hachurada do gráfico 2.2.2b) e energias proibidas (região não hachurada do gráfico 2.2.2b).

A Bg varia entre os materiais cerâmicos em função das intensidades da energia potencial ($E_{\text{pot}} = E_0$) e o tipo de estrutura cristalina de cada composto. O acréscimo da E_{pot} no potencial periódico da estrutura cristalina implica no aumento da Bg. Enquanto a diferença das eletronegatividades dos elementos que compõem uma cerâmica está relacionada à força de ligação química e à barreira potencial (E_0), a mesma afeta a extensão da banda proibida e com isso, sua energia.

2.3. Cerâmicos e semicondutores fotocatalíticos

Como dito anteriormente, não são todos os materiais que tem propriedades fotocatalíticas. O tamanho da Bg, o potencial redox dos elementos envolvidos na reação e os níveis energéticos da BV e da BC devem ser avaliados em conjunto, pois dependendo da finalidade do estudo teremos uma variação dos cerâmicos funcionais para cada aplicação. Na quebra da molécula de água para geração de H_2 , por exemplo, podemos utilizar os óxidos ZnO e TiO_2 , enquanto, por outro lado, os WO_3 e Fe_2O_3 não podem ser utilizados (10).

Como apresentado no item 2.2 as bandas proibidas podem ser diferentes para distintos materiais cerâmicos, sendo assim, a posição da BV e da BC

apresentam diferentes níveis energéticos. A Figura 2.3.1 associa o potencial redox das semireações de redução de H^+ em H_2 e O_2 em O^{2-} (compondo à molécula de água) com a posição das BV e BC de diferentes semicondutores, pois estes possuem maior ou menor tendência de serem aceptores de elétrons.

Para parametrizar o potencial redox foi atribuído o valor zero para o eletrodo padrão de hidrogênio (NHE), semireação de redução ($H_2 \leftarrow 2H^+ + 2e^-$), nas condições padrões ($[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, temperatura = 25°C e pressão = 1 atm). Logo, quanto maior o potencial redox maior a capacidade da banda de energia aceitar elétrons em relação ao NHE.

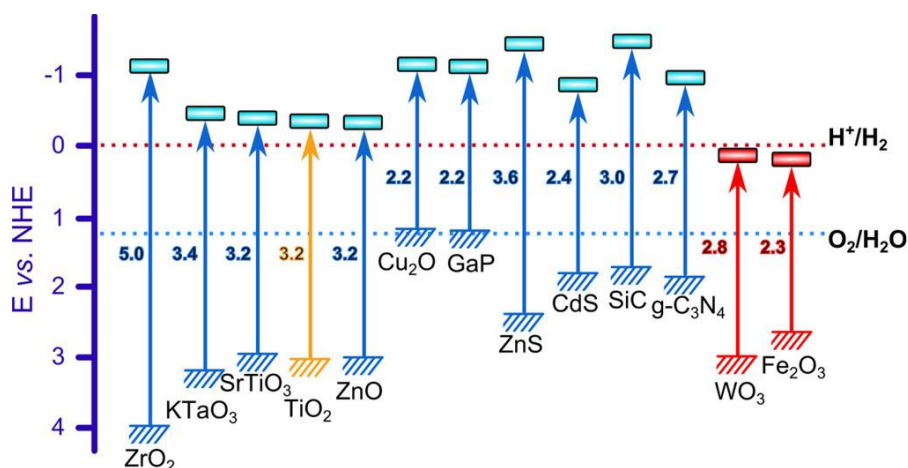


Figura 2.3.1: Posição da banda proibida e dos limites das BV e BC de diferentes semicondutores em relação ao potencial redox e ao NHE. (10)

As características fundamentais para termos um eficiente fotocatalisador é a presença de uma Bg estreita, BC com menor potencial redox que a reação que desejamos promover e BV com elevado potencial redox. (10)(13)(14)

Os cerâmicos, semicondutores, quando expostos a energia de fótons conseguem promover os elétrons do seu estado fundamental na BV para estados excitados na BC. Esse mecanismo permite que os elétrons excitados formem pares com as lacunas eletrônicas deixadas por estes na BV, sendo chamados de pares elétron/buraco (e^-/h^+). Os pares e^-/h^+ podem reagir com as moléculas de H_2O e O_2 presentes na superfície do semicondutor formando radicais reativos, possibilitando a diminuição da energia de ativação das reações químicas, conforme ilustrado na Figura 2.3.2.

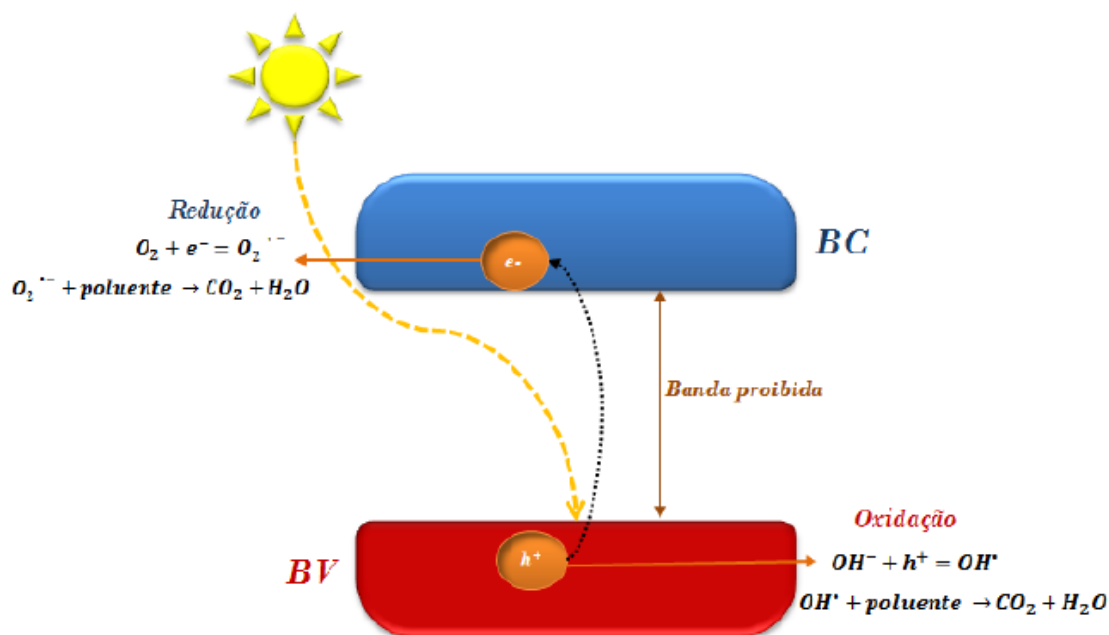
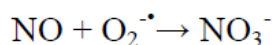
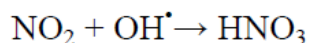
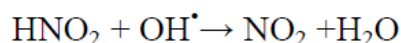
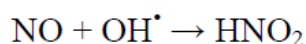


Figura 2.3.2: Esquema do mecanismo da reação fotocatalítica num semicondutor para a degradação (mineralização) de poluentes orgânicos para CO_2 e H_2O . (8)

Em específico para o desenvolvimento da fotocatalise como tecnologia alternativa para remediação dos gases NO_x causadores de poluição atmosférica fotoquímica, neblina e chuva ácida (15,16) é necessário a formação de espécies reativas oxidantes (ROS) a partir das moléculas de H_2O e O_2 .

Os pares e^-/h^+ reagem com as moléculas de H_2O formando radicais reativos oxidantes OH^\bullet enquanto as moléculas de oxigênio (O_2) formam radicais reativos oxidantes $\text{O}_2^{\bullet-}$. Os radicais altamente oxidantes são formados em níveis energéticos distintos, na BV é gerado os grupos OH^\bullet e na BC é gerado o $\text{O}_2^{\bullet-}$. Abaixo são descritas as sequências de reações necessárias para a oxidação do gás NO em NO_3^- , posteriormente à formação dos radicais OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ com auxílio de energia luminosa. (7)



Os materiais, semicondutores, cerâmicos mais indicados para o desenvolvimento fotocatalítico, apresentam características semelhantes entre si e

fomentam estudos para aumentar a eficiência e a viabilidade comercial da fotocatalise. As linhas de pesquisa concentram esforços na síntese e caracterização de semicondutores capazes de ultrapassar as seguintes limitações: (7)

- 1) Ineficiente absorção de radiação solar.
- 2) Baixa área superficial
- 3) Fotocorrosão
- 4) Rápida taxa de recombinação do par e^-/h^+ .

2.4.

Mecanismos de incremento da atividade fotocatalítica

Atualmente, busca-se aumentar a fotogeração dos pares e^-/h^+ , uma vez que, a maioria das Bg dos fotocatalisadores são superiores a 3,2eV na região do espectro ultravioleta. Além disso, o espectro de luz visível compõe 44% do espectro solar enquanto o ultravioleta apenas 3% (3), sendo necessário o desenvolvimento de materiais com elevada absorção do espectro de luz visível. (7)(17)

A área superficial também é outro fator muito importante, pois uma área superficial elevada torna mais eficaz a geração de sítios reativos na superfície do material. O aumento pode ser ocasionado por materiais mesoporosos e nanométricos desaglomerados, pela variação morfológica da estrutura e por facetas fora de equilíbrio. (9)(18)

Outro fator relevante é a estabilidade dos semicondutores contra a fotocorrosão, que aumenta o tempo de vida útil. (19)

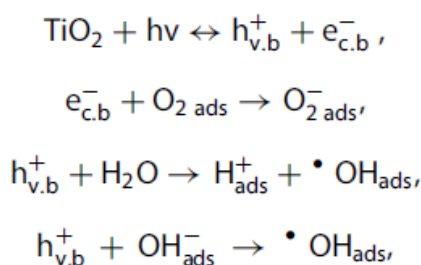
Por fim, temos a redução da taxa de recombinação e^-/h^+ que diminui a distância de difusão para superfície e aumenta o tempo de vida dos radicais reativos, podendo ser melhorada pelo desenvolvimento de estruturas hibridizadas com dimensões nanométricas. (20)

2.5.

Fotocatalisadores à base de TiO_2

A aplicação do TiO_2 como fotocatalisador tem como um dos precursores o estudo desenvolvido por Fujishima e Honda, em 1972, na fotólise da H_2O através da utilização de energia de luz visível sem aplicação de nenhuma voltagem externa (21).

O óxido de titânio é um dos cerâmicos mais promissores nas aplicações fotocatalíticas por ser inerte, estável, fotoreativo e apresentar BV e BC capazes de interagir tanto com a molécula de H₂O, quanto com os gases CO₂ e o O₂. Além disso, o TiO₂ apresenta versatilidade estrutural e morfológica. As reações abaixo descrevem o processo de formação de radicais reativos quando o TiO₂ é excitado por fótons, onde o subscrito “ads” indica as espécies adsorvidas na superfície do TiO₂. (22)



Atualmente, o TiO₂ contribui com a oxidação de gases NO_x (7)(8)(9), degradação de materiais orgânicos (23), redução de CO₂ (22), redução de metais pesados (5) e processos de quebra da molécula de água (24). A Figura 2.5.1 esquematiza o mecanismo de foto-oxidação promovido pelo TiO₂ dos gases NO_x.

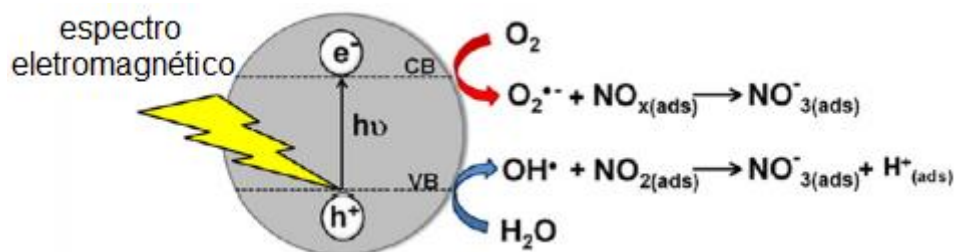


Figura 2.5.1: Esquema representativo do processo fotocatalítico do TiO₂ na degradação do gás NO_x. (22)

O óxido de titânio pode, geralmente, apresentar 3 estruturas cristalinas: rutilo, anatásio e brookita. Todos eles apresentam cátions de Ti tetravalente formando ligações com seis ânions de O²⁻. Conforme aumenta a complexidade da ordenação dos octaedros na célula unitária do TiO₂ ocorre o aumento da assimetria da estrutura na sequência rutilo-anatásio-brookita (11). O rutilo é a estrutura estável termodinamicamente, apresenta estrutura cristalina tetragonal, possuindo octaedros centrados nos vértices da célula unitária e compartilhando o mesmo octaedro central rotacionado, sendo ligados através dos seis vértices do octaedro central, conforme mostra a Figura 2.5.2 quase paralela ao eixo z (11). O

rutilo tem sua formação em temperaturas superiores a 600°C e apresenta Bg igual a $3,0\text{eV}$.

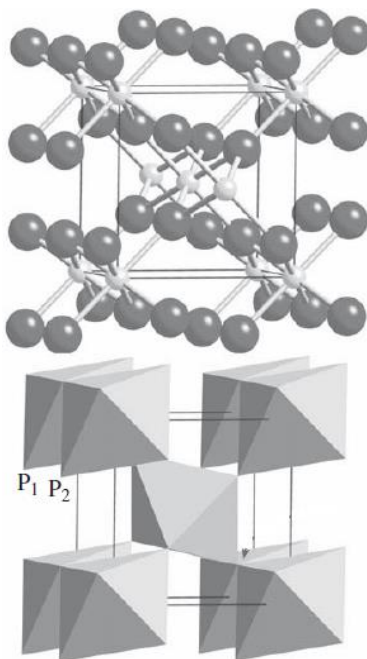


Figura 2.5.2: Estrutura cristalina do rutilo. Cada par de octaedros sobrepostos são compartilhados pela aresta (P1/P2).(11)

O anatásio também tem uma estrutura tetragonal com átomos de titânio nos vértices da célula unitária, mas diferentemente do rutilo possui seus octaedros distorcidos e quatro octaedros a mais na célula unitária. Os octaedros extras compartilham as arestas com o TiO_6 central e os oito mais externos, conforme a Figura 2.5.3. O anatásio é estável em temperaturas inferiores a 600°C quando sintetizados pela rota sol-gel (7) e pelo método alcalino hidrotérmico (25). Essa fase do TiO_2 apresenta Bg igual a $3,2\text{eV}$ e é a forma mais estável para cristais com dimensões inferiores a 11nm , de acordo com a referência (26).

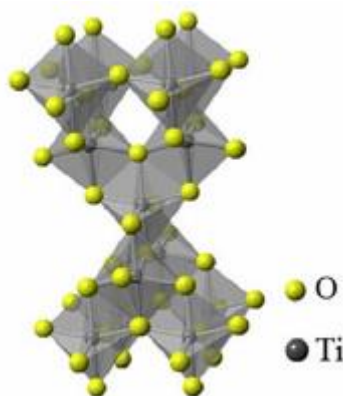


Figura 2.5.3: Estrutura cristalina do anatásio. (19)

Já a fase brookita é metaestável, tem estrutura cristalina ortorrômbica, apresenta Bg em torno de 3,1eV a 3.4eV (22)(27) e pelo fato da estabilidade do TiO₂ estar relacionada com o tamanho de cristais, a brookita é estável para nanopartículas de 11nm a 35nm (26).

Através da bibliografia encontrada compreende-se que as funcionalidades intrínsecas ao anatásio torna-o a fase do TiO₂ mais promissora para o tratamento fotocatalítico de gases poluentes. O anatásio possui maior área superficial e porosidade que o rutilo, é mais estável que a brookita e apresenta rotas de síntese simples e rápidas. Por outro lado, ele possui uma banda de energia proibida 0,2 eV superior ao rutilo, prejudicando a absorção no espectro visível, mas sendo fundamental para tornar o potencial redox da BC do anatásio mais negativa que o potencial de redox do O₂/O₂^{•-}, possibilitando as reações com as moléculas de O₂ para a formação do radical reativo O₂^{•-}, conforme a Figura 2.5.4.

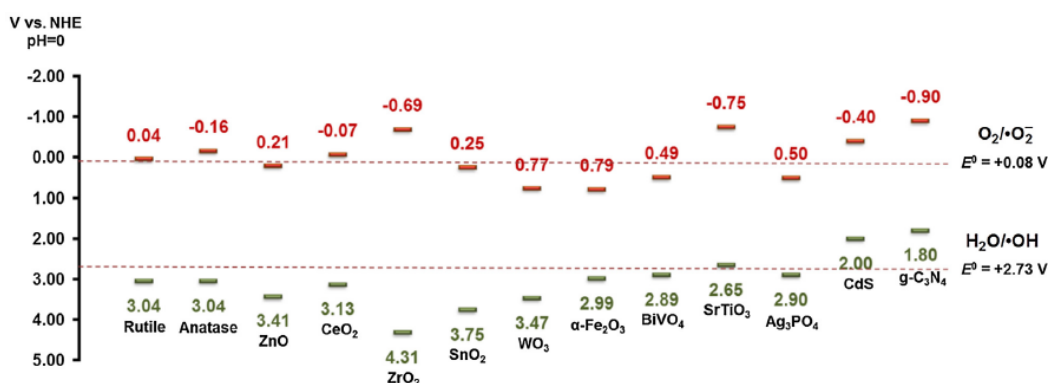


Figura 2.5.4: Esquema das bandas eletrônicas de diferentes semicondutores em relação ao potencial redox.(19)

O anatásio, assim como os outros polimorfos de TiO₂, possuem um obstáculo na sua aplicação por ser incapaz de absorver comprimentos de onda superiores a 400nm. Como a aplicação fotocatalítica tem como base a absorção do espectro solar e a luz visível corresponde a quase 50% do espectro solar, são estudados mecanismos de prover ao TiO₂ capacidade de absorção de comprimentos de onda no espectro visível.

2.6. Sensibilização do óxido de titânio a luz visível

Atualmente, existem diferentes metodologias para promover absorção da luz visível ao TiO₂ com a finalidade de melhorar seu desempenho fotocatalítico. A

sensibilização ótica do TiO_2 pode ocorrer pela dopagem de metais ou não metais, acoplamento com outros semicondutores de Bg estreita e pela sensibilização da superfície através de corantes ou partículas metálicas. Esses mecanismos formam TiO_2 com coloração entre amarelo-alaranjado e marrom, sensibilizando-o em uma faixa do espectro visível. (28)

Dentre os mecanismos de sensibilização óptica, há uma linha de pesquisa recente que optou pelo acoplamento de acetilacetona, um ligante bidentado, com funcionalidade originalmente usada na rota sol-gel, para reduzir a taxa de hidrólise e de condensação (29)(6)(17)(7).

Os ligantes bidentados são uma classificação dada aos ligantes (ânions ou moléculas orgânicas pequenas) capazes de formar duas ligações químicas com um átomo metálico central (ligação metal-ligante). Os bidentados à base de oxigênio como acetilacetona, dopamina, catecol ou ácido salicíco são comumente utilizados na área de fotocatalise com a finalidade de sensibilizar semicondutores na região do visível. (30)

2.6.1.

Síntese de nanopartículas de anatásio pela rota Sol-Gel

O processo de síntese sol-gel é uma alternativa para a síntese de nanopartículas desaglomeradas de anatásio a partir de alcóxidos de titânio em temperatura relativamente baixas (29). A rota sol-gel consiste em três etapas. A formação do sol onde ocorrem as reações químicas de hidrólise e condensação, transformação do sol em gel (uma cadeia tridimensional amorfa com presença de líquidos, tais como álcool e água) e posteriormente a secagem e calcinação do gel formado. As etapas são sumarizadas de forma esquemática na Figura 2.6.1. (11)

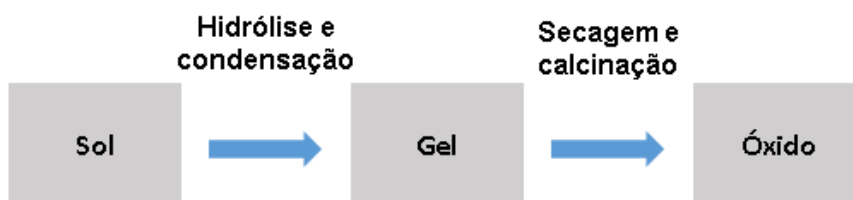


Figura 2.6.1: Etapas básicas na síntese Sol-Gel usando alcóxidos metálicos (11).

A preparação do sol de titânia consiste na mistura do alcóxido de titânio com uma solução de água e etanol e posteriormente o acréscimo de uma solução ácida para contribuir com as reações de hidrólise e de condensação, tendo como

produto final espécies polimerizadas. É importante observar que o álcool (etanol) serve para dissolver o alcóxido, enquanto a água participa do processo de hidrólise. Os processos de hidrólise e condensação são descritos pela Figura 2.6.2 onde M é comumente um metal, R é uma cadeia alquílica e $M(OR)_z$ é o alcóxido metálico. (29)(31)

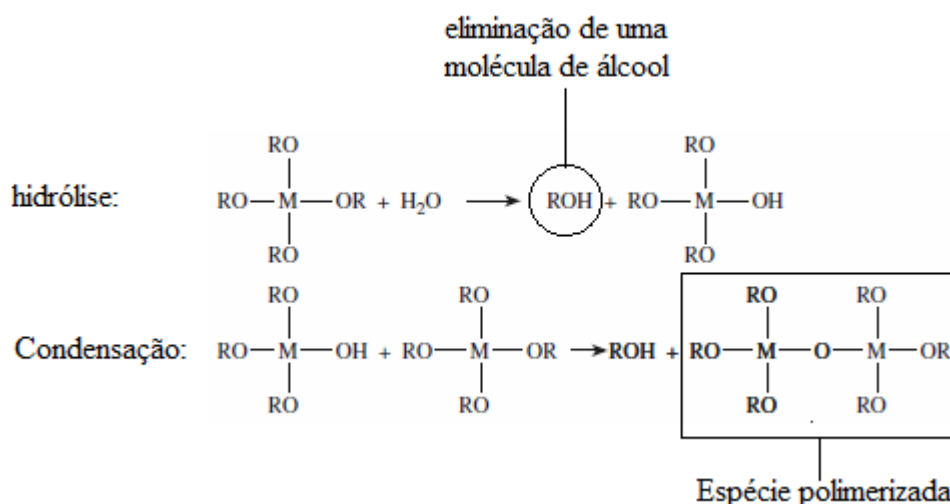


Figura 2.6.2: Esquema simplificado das reações de hidrólise e condensação de uma solução de alcóxidos metálicos. (11)

A transição do sol em gel ocorre pelo acréscimo das espécies polimerizadas levando a gelificação do meio. O alcóxido de titânio possui uma alta taxa de hidrólise e condensação resultando em uma rápida transição para o gel de TiO_2 (6). Contudo, o produto final são cadeias poliméricas longas e amorfas, contribuindo de forma negativa para a síntese de partículas de titânia nanométrica.

Com a finalidade de obter como produto final cadeias poliméricas menores e controlar a taxa de hidrólise e de condensação, estudos propõem a utilização de ácidos carboxílicos, β -dicetonas e ligantes bidentados para obtenção de nanopartículas de titânia (29)(6)(30). A incorporação do complexante acetilacetona (ligante bidentado) no processo sol-gel contribuiu para a síntese de nanopartículas de anatásio com tamanho de partícula na ordem de 4nm (7). A razão molar acetilacetona (ACAC) em relação ao titânio para esse estudo foi de $A=2$.

Outra referência revela que o aumento de $A = \frac{[ACAC]}{[Ti]}$ de 1 para 4 foi capaz de sintetizar xerogel de titânia com tamanho de partículas cada vez menores,

reduzindo de 4nm para 1,5nm, respectivamente as dimensões das partículas (29). O esquema de reação na Figura 2.6.3 ilustra o efeito da presença de ACAC durante o processo de síntese das nanopartículas de anatásio onde as ligações duplas de oxigênio (ACAC) são capazes de inibir o aumento da extensão e prevenir a precipitação das cadeias polimerizadas do isopropóxido de titânio. A ACAC liga-se ao isopropóxido de titânio evitando a formação de ligações titânio-hidroxila, assim impossibilitando a formação de ligações titânio-oxigênio proveniente das ligações com outras moléculas de isopropóxido de titânio. (31)

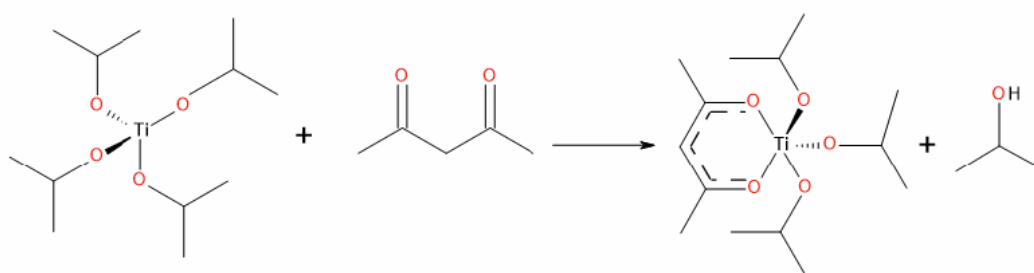


Figura 2.6.3: Esquema da reação estequiométrica de formação da ligação entre o isopropóxido de titânio com a acetilacetona. (8)

2.6.2.

Nanopartículas de anatásio sensibilizadas pela presença de ligantes bidentados

A incorporação do complexante acetilacetona à rota sol-gel conforme citado no seção 2.6 promove a sensibilização do óxido de titânio à luz visível. Durante o processo de hidrólise e condensação do sol de TiO₂, com a presença de ACAC, observou-se a coloração amarela (29)(6)(7) e os produtos finais, depois da secagem do gel de titânia, apresentaram coloração amarelo avermelhado, conforme verificado na Figura 2.6.4 (6)(7).

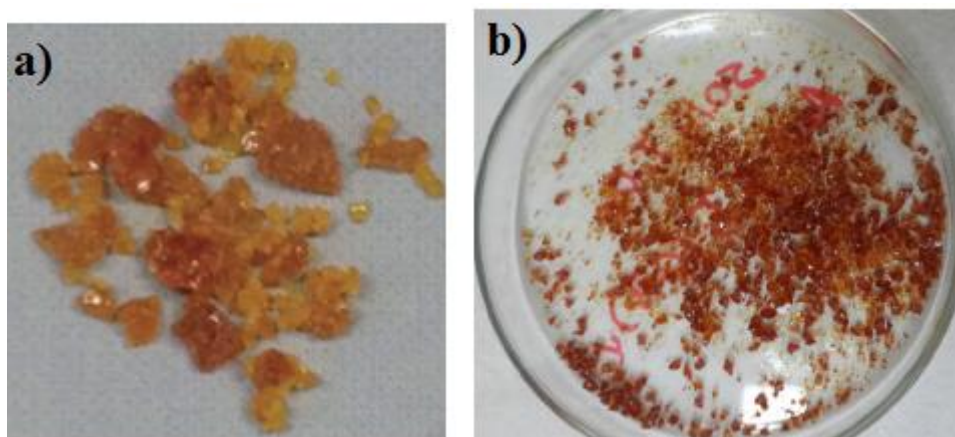


Figura 2.6.4: a) Xerogel seco em temperatura ambiente(6); b) Xerogel seco a 100°C. (7)

A compreensão do mecanismo de absorção de luz visível ocasionada pelo excesso de ACAC é proposto pela transferência de carga realizada do ligante para o metal (LMCT). Isto é, a ligação formada na superfície do TiO_2 com a ACAC possibilita a transferência de carga do HOMO do complexante diretamente para a BC da titânia, uma vez que, o HOMO do ACAC possui energia intermediária entre a BV e BC do TiO_2 . (30)

Os ligantes bidentados e os óxidos não possuem a capacidade de absorção no espectro de luz visível separadamente, no entanto, formando ligações químicas são capazes de absorver comprimentos de onda em torno de 600nm a 650nm (30). A Figura 2.6.5 ilustra o modelo de transferência de cargas da ligação TiO_2 -ACAC. (30)

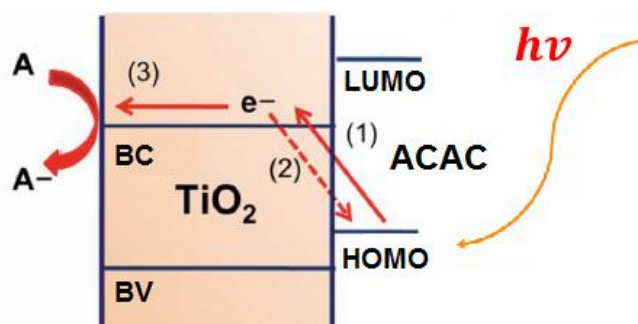


Figura 2.6.5: Modelo esquemático da sensibilização óptica do TiO_2 pela presença do complexante acetilacetona. (A representa um aceptor de elétrons) (30)

As etapas (1), (2) e (3) apresentadas acima, indicam respectivamente a transferência de elétrons provocada pela luz visível da HOMO do ACAC para a BC do TiO_2 , a recombinação do par e^-/h^+ e as reações dos elétrons excitados com espécies aceptoras na superfície do TiO_2 -ACAC. (30)

Uma das finalidades do presente estudo, conforme detalhado posteriormente, é investigar as propriedades físicas e fotocatalíticas das nanopartículas de anatásio ligadas a ACAC para a formação de nanohíbridos a base de ferrititanato com estrutura lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de cargas (TiO_2 -ACAC) para degradação dos gases NO_x .

2.7.

Mecanismo de aumento da área superficial

A área superficial está diretamente relacionada ao tamanho dos grãos da estrutura desenvolvida. Uma elevada área superficial contribui efetivamente para o aumento da concentração de sítios reativos, sendo fundamental para área de fotocatalise.

A redução do tamanho de grãos promove o aumento da área do material em relação ao seu volume, reduz a distância de difusão das cargas fotogeradas até a superfície dos fotocatalisadores e aumenta, portanto, a probabilidade de geração de sítios reativos sem recombinação do par e^-/h^+ . Logo, quanto menor o tamanho das partículas maior será a área superficial. (19)

Dessa maneira, é importantíssimo que os fotocatalisadores sejam nanométricos para assegurar as funcionalidades descritas acima.

É possível identificar através da bibliografia (18) que o aumento do tamanho de cristalito da fase anatásio, ainda que em dimensões nanométricas, levam a diminuição significativa da área superficial de $395 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ conforme apresentado na Tabela 2.7 adaptada.

Tabela 2.7: Resultados de área superficial e tamanho de cristalito (tabela adaptada). (18)

Amostras	Tamanho de cristalito (nm) ^a	Fase cristalina	S_{bet} (m ² /g) ^b	Volume mesoporoso (cm ³ /g)
HTMT-As	6	Anatásio	395	0,51
HTMT-300	7,3	Anatásio	295	0,45
HTMT-500	11,8	Anatásio	209	0,41
HTMT-700	22,3	Anatásio	87	0,28

^a Tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer através de dados de difração de raio-X

Outra linha de pesquisa mostra que os acoplamentos de semicondutores com nanoestruturas de morfologias diferentes seriam capazes de aumentar o volume mesoporoso e a área superficial das heteroestruturas melhorando a interação das moléculas gasosas e líquidas com os fotocatalisadores. Este acoplamento promove também outras melhorias aos semicondutores fotocatalíticos como a redução da taxa de recombinação e^-/h^+ detalhada no subcapítulo seguinte (2.8). (32)(7)

2.8.

Mecanismo de redução da taxa de recombinação e^-/h^+

Nos óxidos individuais os pares e^-/h^+ formados pela excitação dos elétrons do estado fundamental para os estados excitados apresentam rápida taxa de recombinação, prejudicando a transferência de cargas para a superfície dos fotocatalisadores onde ocorrem as reações de formação dos radicais reativos e posteriormente as reações de fotodegradação dos gases NO_x. Dessa forma, a presença de mecanismos de separação de carga seriam capazes de reduzir a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ aumentando a capacidade fotocatalítica.

O produto P25 (Evonik) fotocatalisador de comercial, mundialmente usado como o material de referência para os fotocatalisadores novos, é uma mistura de anatásio e rutilo (razão variando entre 70:30 e 85:15) com uma pequena fração de TiO₂ amorfo. O acoplamento de duas estruturas cristalinas presente no P25 revela melhor resposta fotocatalítica que as fases separadas devido a eficiente separação de cargas gerada pela transferência de cargas da BC do rutilo para a BC do anatásio. (33)(34).

2.8.1.

Semicondutores acoplados em arranjo h6spede e h6spedeiro

Sato et al. (32) foi um dos pioneiros no desenvolvimento de heterojun67es entre semicondutores pilarizados h6spede e h6spedeiro, como fotocalizadores, para a redu67ao da mol67cula de 67gua (35). As estruturas em camadas bidimensionais atuam como h6spedeiro e as nanop67tulas inorg67nicas como h6spede intercamadas. O objetivo do acoplamento foi melhorar o contato entre os dois semicondutores, aumentar a dispers67o das nanop67tulas, a porosidade, a 67rea superficial e principalmente retardar a recombina67o dos pares e^-/h^+ gerando um sistema heterog67neo de transfer67ncia de carga entre os semicondutores. (32)(7)

O desenvolvimento de acoplamentos entre semicondutores com arranjo h6spede e h6spedeiro, pilarizados e n67o pilarizados, 67 vastamente estudado (20). Contudo o desenvolvimento de heteroestruturas com atividades fotocatal67ticas na presen67a de luz vis67vel n67o s67o muito encontradas.(7)

Bai et al. (20) obtiveram sucesso na s67ntese de um novo nanoh67brido de estrutura pilarizada 67 base de nanofolhas de tit67nia e nanop67tulas de anat67sio. As c67lulas solares sensibilizadas por corantes (DSSC) fabricadas usando os fotoanodos otimizados pelos nanoh67bridos em camadas demonstrou uma alta efici67ncia de convers67o de f67tons em corrente el67trica proporcionando 67s DSSC otimizadas uma resposta 3 vezes superior ao P25.

O artigo (36) reporta a s67ntese de nanoh67bridos de nanop67tulas de NiO e nanofolhas de niobato de tit67nio (HTiNbO₅). O nanoh67brido sintetizado apresenta melhor propriedade fotocatal67tica que o precursor HTiNbO₅ pilarizado, apresentando elevada 67rea superficial, distribui67o homog67nea das nanop67tulas de NiO, presen67a de mesoporos e atividade fotocatal67tica na regi67o do vis67vel. A Figura 2.8.1 ilustra a morfologia do nanoh67brido sintetizado.

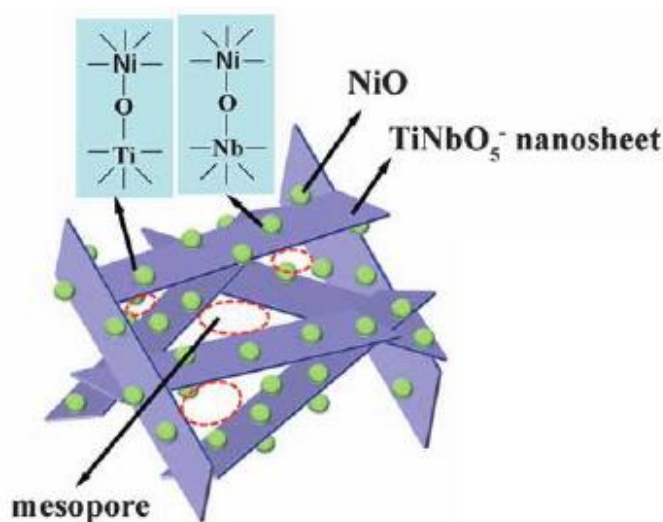


Figura 2.8.1: Esquema do nanohíbrido NiO/ HTiNbO₅ hóspede e hóspedeiro à base de nanopartículas de NiO e nanofolhas de niobato de titânio. (36)

2.8.2.

Nanohíbrido sensível à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO₂ recobertas por acetilacetona

O artigo (7) e a tese de doutorado (8), recentemente publicados, relatam a síntese de um novo nanohíbrido com arranjo hóspede-hóspedeiro capaz de degradar os gases poluentes NO_x. Os nanohíbridos sensíveis a luz visível são formados por nanofolhas de ferrititanato e nanopartículas de TiO₂ ligados a ACAC. As nanopartículas são chamadas de complexo de transferência de cargas (CTC). A Figura 2.8.2 esquematiza os processos de síntese usados para a formação do nanohíbrido.

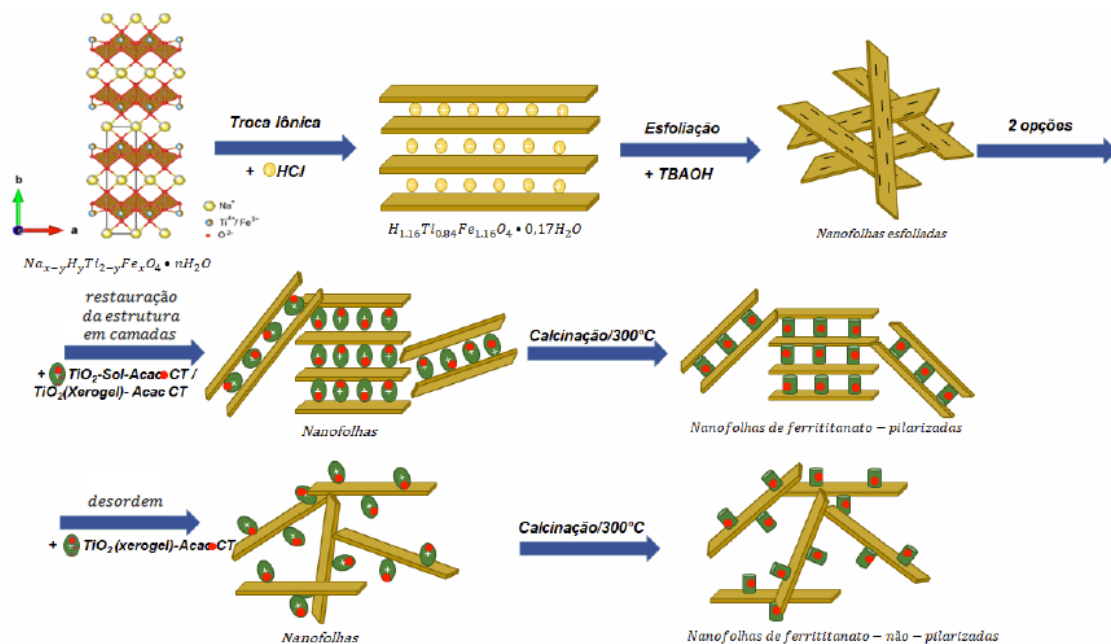
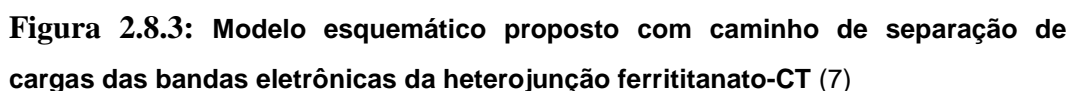


Figura 2.8.2: Esquema geral do processo de formação dos nanohíbridos mesoporosos, partindo de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de TiO_2 anatásio-ACAC CTC. (7)(8)

Como proposto, durante o processo de síntese dos nanohíbridos, as nanofolhas de ferrititanato são acopladas às nanopartículas através do processo de química branda. Ambos são dispersos em meio aquoso e posteriormente agitados vigorosamente por 24h. A síntese pode formar duas heteroestruturas diferentes, em uma delas, ocorre a restauração da estrutura em camadas (pilarizada) onde as nanopartículas se posicionam nas lacunas intercamadas das nanofolhas. Contudo, as nanopartículas podem se ligar as nanofolhas superficialmente sem a restauração da estrutura pilarizada, formando uma estrutura desordenada. (7)

Esses nanohíbridos apresentam sensibilização na luz visível e eficiente mecanismo de separação de cargas. Os mecanismos de sensibilização são, a injeção de elétrons da HOMO do ACAC diretamente para a BC do TiO_2 e pela excitação dos estados T_{2g} preenchidos de Fe^{3+} localizados acima da BV das nanofolhas de ferrititanato para a BC e pela absorção dos estados desocupados E_g do Fe^{3+} abaixo da BC também das nanofolhas. O caminho de separação de cargas é proposto pela captura dos elétrons livres na BC do anatásio para a os estados aceptores do Fe^{3+} localizados no Bg do ferrititanato, conforme o modelo proposto na Figura 2.8.3 (7)



2.9. Nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita

A estrutura bidimensional lepidocrocita de titanatos apresenta fórmula química geral $A_xTi_{2-y}M_yO_4$ e foi reportada pela primeira vez por Reid et al. (37). A estrutura é formada por camadas bidimensionais onde octaedros distorcidos compartilham as arestas e cátions alcalinos (A) são posicionados nas galerias intercamadas. Os átomos de Ti^{4+} que compõem as camadas podem ser parcialmente substituídos por elementos de menor valência como átomos

metálicos ou vacâncias. Essa substituição gera sítios receptores nas camadas bidimensionais deixando-as negativamente carregadas, sendo necessário a presença dos cátions intercamadas para garantir a neutralidade da estrutura lepidocrocita. (38)(39)(40) A Figura 2.9.1 ilustra a estrutura do tipo lepidocrocita.

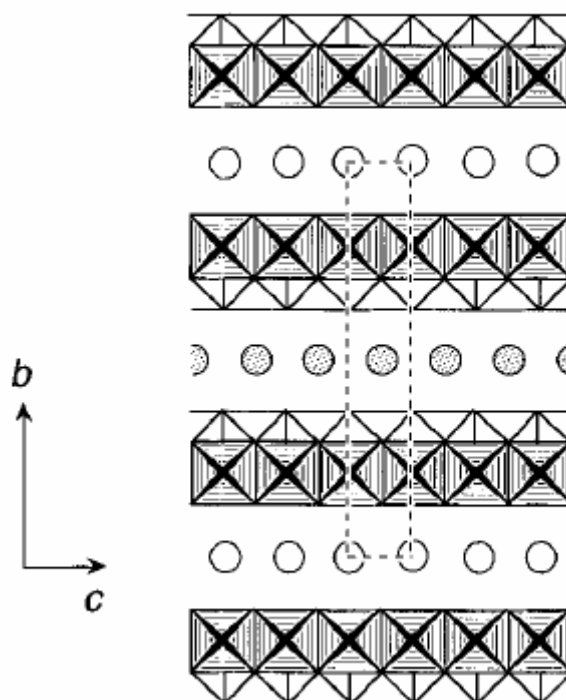


Figura 2.9.1: Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo lepidocrocita $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$. \square representa as vacâncias na estrutura. (41)

A estrutura lepidocrocita de titanatos pode ser sintetizada pela via de reação em estado sólido onde são formadas folhas na escala de micrômetros e com baixa área superficial, além de ser necessário altas temperaturas e longos tempos de síntese(42)(43).

As nanofolhas de titanato ganharam grande atenção nas últimas décadas devido à alta área superficial, alta cristalinidade e abundante possibilidade de ancoragem de espécies para promover as reações catalíticas. (42)

As nanofolhas do tipo lepidocrocita compostas apenas por óxido de titânio apresentam Bg de $\sim 3,8\text{eV}$, necessitando muita luz ultravioleta (UV) para ser funcionalizada em aplicações de fotoindução. Dessa forma, é necessário que as nanofolhas sejam sensibilizadas no visível e/ou sejam acopladas a outros semicondutores de Bg estreita para obter elevada atividade fotocatalítica.

Sendo assim, uma rota de síntese interessante vem sendo desenvolvida para produção de nanofolhas através do tratamento hidrotérmico de areia ilmenítica em baixas temperaturas, formando um ferrititanato de fórmula química $\text{Na}_{x-y}\text{H}_y\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com comprimento e espessura de folhas na ordem de nanômetros (38,39). A síntese nanofolhas do tipo lepidocrocita tendo como precursor a areia ilmenítica (FeTiO_3), que é rica em ferro e titânio, apresenta vantagens energéticas e monetárias em relação a reação em estado sólido, rota mais utilizada para síntese da estrutura em camadas pilarizadas (38). A Figura 2.9.2 mostra a estrutura lepidocrocita formada via tratamento hidrotérmico.

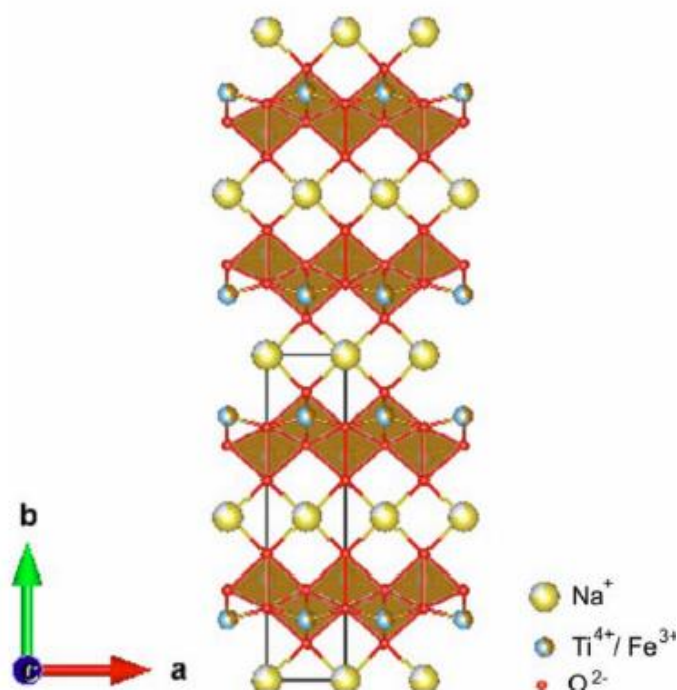


Figura 2.9.2: Modelo da estrutura cristalina lepidocrocita de ferrititanato rica em sódio. (8)

As nanofolhas de ferrititanato sintetizadas pelo tratamento hidrotérmico de areia ilmenítica brasileira (39) tem como cátion alcalino intercamada o íon de Na^+ . Contudo, para o acoplamento hóspede e hóspedeiro é necessário que as nanofolhas da estrutura lepidocrocita estejam completamente esfoliadas para promover um eficiente contato entre as nanofolhas e nanopartículas de titânio.

2.9.1.

Esfoliação das nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita

As nanofolhas ricas em sódio devem passar por duas etapas até a total esfoliação. Primeiro, os cátions de Na^+ devem ser trocados por íons H^+ através da reação de troca ácida (39) onde as camadas bidimensionais originais são preservadas (42) e é formado um semiconductor com estrutura protonizada de formula química geral $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como apresentado na referência (39). A presença dos prótons nas galerias capacita a sua substituição por uma variedade de cátions e bases orgânicas de tamanhos grandes e pequenos (43). A possibilidade de trocar os prótons por moléculas grandes viabiliza a esfoliação das nanofolhas protonizadas.

A esfoliação é realizada através da dispersão das nanofolhas de ferrititanato protonizadas em solução aquosa de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) e posteriormente auxílio mecânico externo. O cátion de TBA^+ posiciona-se nas galerias da estrutura lepidocrocita devido ao equilíbrio ácido-base, expandindo o espaçamento intercamada que é acompanhado de uma inserção de volume de água. O aumento do espaçamento diminui a atração eletroestática entre o TBA^+ e as camadas de ferrititanato. A razão entre os íons de TBA^+ e H^+ controlam o sucesso da esfoliação e através da literatura é sabido que a razão TBA^+/H^+ ótima para titanatos varia entre 1 e 5 (42)(44). Recentemente, em específico para ferrititanatos foi reportado a completa exfoliação da estrutura lepidocrocita utilizando a razão 5 (7). Por fim, nanofolhas de ferrititanato esfoliadas são sintetizadas e podem ser usadas como componente para a fabricação de heterojunções. (7)

3

Objetivos

3.1.

Objetivo Geral

Desenvolver um nanohíbrido à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas a acetilacetona sensível ao espectro visível e com rota de separação de cargas (elétron-buraco).

3.2.

Objetivos Específicos

- 1) Avaliar os efeitos das diferentes razões molares de [Ti]Anatásio/[Ti]Ferrititanato e das distintas rotas de síntese dos nanohíbridos sobre a atividade fotocatalítica para foto-oxidação do gás NO_x.
- 2) Avaliar o efeito do íon tetrabutilamônio (TBA⁺) e da acetilacetona (ACAC) sobre a atividade fotocatalítica para foto-oxidação do gás NO_x.

4

Nanopartículas de anatásio recobertas por acetilacetona; complexo de transferência de carga (componente I).

4.1.

Introdução

O semicondutor TiO_2 vem sendo estudado como fotocatalisador desde 1972 (21) e suas características intrínsecas como, B_g igual a 3, 2V (quando na forma de anatásio), possibilidade de ser sintetizado por diferentes rotas de sínteses e a capacidade de interagir com as moléculas de H_2O , O_2 e CO_2 são algumas das características para sua vasta aplicação fotocatalítica. O TiO_2 apresenta inúmeras alternativas para pesquisa futuras na área de fotocatalise. Contudo, uma linha de pesquisa capaz de sintetizar anatásio nanométrico e sensível a luz visível pela rota sol-gel apresenta-se especialmente promissora.

A síntese sol-gel com acréscimo de acetilacetona tem como finalidade formar anatásio em dimensões nanométricas. Em estudos anteriores, o uso do complexante teve como finalidade apenas controlar o crescimento das espécies polimerizadas de Ti. No entanto, o excesso de acetilacetona mostrou-se eficiente também na formação de espécies reativas e capaz de absorver parcialmente o espectro de luz visível quando ligado ao óxido de titânio. (7)(6)(17)

Aronne et al. (17) reportaram, recentemente, a síntese pela rota sol-gel de híbridos amorfos de óxido de titânio ligados quimicamente com acetilacetona em temperatura ambiente (HSGT). Foi revelado através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS) em temperatura ambiente, a presença do superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ (radical reativo) estável em ambientes sem excitação de luz UV ou visível para a amostra HSGT. Este mesmo híbrido amorfo de TiO_2 -ACAC foi calcinado a 400°C e obteve-se anatásio com cristalitos na ordem de 12nm, porém sem a presença da ligação química de TiO_2 -ACAC. Por outro lado, este material apresentou vacâncias de oxigênio e Ti^{3+} em sua estrutura sensibilizando-o em todo espectro visível, contudo, não apresentou radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

O híbrido HSGT revelou capacidade para remoção de 2,4-diclofenol presente em água, contudo as medições de remoção foram realizadas sem a aplicação de irradiação de luz visível ou UV. Sendo realizada em ambiente escuro e tendo como motriz para a remoção agitação mecânica e a presença dos radicais reativos $O_2^{\bullet-}$.

Em outro estudo, Habran et al. (7) foram capazes de sintetizar via rota sol-gel, após a secagem do gel de TiO_2 -ACAC a $100^\circ C$ por $\sim 12h$, nanopartículas de anatásio. As nanopartículas formadas apresentaram também ligações TiO_2 -ACAC, além da presença do radical reativo $O_2^{\bullet-}$. Este artigo também evidenciou que a presença de nanopartículas de anatásio calcinadas a $300^\circ C$ compondo heterojunções com ferrititanato de estrutura lepidocrocita são capazes de converter 40% do gás NO_x durante um intervalo de 40 min antes da desativação gradativa do fotocatalisador até 10% de conversão após 2h. Esta heterojunção apresentou atividade fotocatalítica ~ 5 vezes superior ao P25.

Contudo, ambos os artigos não apresentam informações sobre as propriedades ópticas, fotoelétricas e da estrutura formada anteriormente ao início de total volatilização da acetilacetona em torno de $300^\circ C$ e posteriormente em temperaturas superiores a $450^\circ C$.

O presente estudo optou pela síntese proposta por Habran et al. (7) de forma que a estrutura formada seja cristalina e nanométrica apresentando elevada área superficial (19) e sensibilização solar (30). Os semicondutores foram caracterizados em diferentes temperaturas de calcinação para avaliação dos efeitos da ligação química entre o TiO_2 e a acetilacetona. A caracterização propõe compreender a nanoestrutura das nanopartículas de anatásio, a resposta à exposição à luz ultravioleta e visível e a atividade fotocatalítica do TiO_2 -ACAC na foto-oxidação dos gases NO_x .

4.2.

Materiais e Métodos

4.2.1.

Síntese Sol-Gel das nanopartículas de TiO_2 recobertas por ACAC

Foram utilizados para a síntese do óxido de titânio ligados a acetilacetona os reagentes isopropóxido de titânio ($Ti(OiP)_4$, pureza $\sim 97\%$, acetilacetona (ACAC),

pureza ~99% e etanol, pureza $\geq 99,8\%$ advindos da Sigma-Aldrich e utilizados sem pré-tratamento.

A síntese do complexo de transferência de cargas (CTC) ocorreu através da rota sol-gel (7)(8) e durante o processo a razão molar inicial de $[\text{ACAC}] / [\text{Ti}]$ foi igual a 2.

Inicialmente foi feita uma solução contendo 20mL de ACAC e 100mL de etanol (1:5 v/v). Depois, 30mL de ispropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OiP})_4$) foi gotejado lentamente à mistura de ACAC/etanol sob agitação magnética, em temperatura ambiente. A coloração da solução observada foi amarela. Após 40min de agitação, foi adicionado através de gotejamento 180mL de solução aquosa de $0,015\text{mol L}^{-1}$ de ácido nítrico (HNO_3) para iniciar a hidrólise. A solução final foi aquecida até 60°C e mantida sob agitação magnética por 8h para que ocorresse a reação de condensação, durante esse intervalo de tempo a solução apresentou coloração amarela alaranjada. Essa etapa levou a formação do sol de TiO_2 que na sequência foi seco em temperatura ambiente, durante ~20h, elevando bruscamente sua viscosidade chegando assim a gelificação e formação do gel de TiO_2 amarelo.

Por fim, o gel- TiO_2 foi seco por ~15h a 100°C em uma estufa para obtenção do xerogel de TiO_2 recoberto com ACAC em forma sólida. O xerogel foi moído em um grau de ágata resultando em um pó amarelo alaranjado. A Figura 4.2.1 apresenta o esquema de síntese Sol-Gel até a obtenção do xerogel de TiO_2 alaranjado.

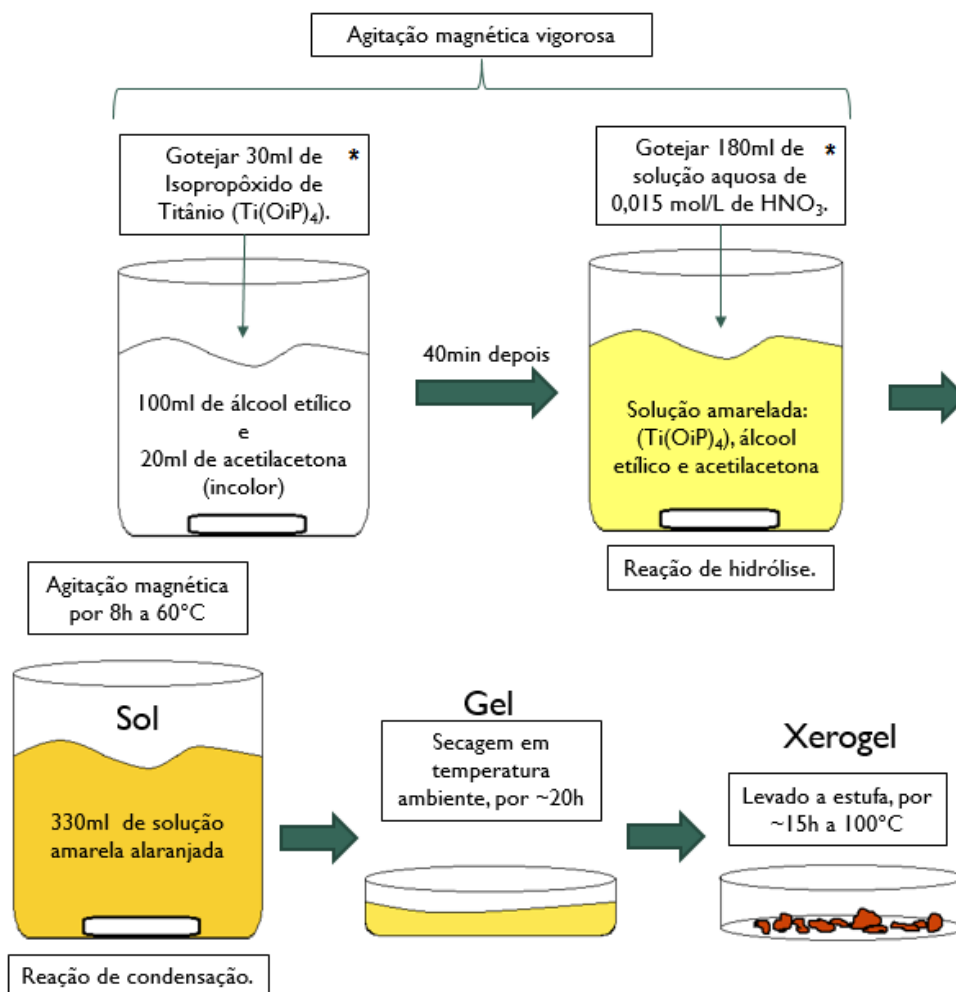


Figura 4.2.1: Esquema ilustrativo da síntese das nanopartículas de Xerogel de TiO_2 .

O xerogel foi submetido a três tratamentos térmicos distintos. Uma fração do material foi levado ao forno a 300°C e outra a 400°C , ambas por 2h, as amostras foram nomeadas como $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$, respectivamente. O terceiro tratamento térmico ocorreu a 550°C , por 1h, o material foi denominado como $\text{TiO}_2\text{-}550$.

4.2.2. Técnicas de caracterização

As estruturas cristalinas das amostras de TiO_2 foram caracterizadas pela análise de difração de raios-X (DRX) operando com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ adquiridas pelo equipamento D8 Discovery, da Bruker, sob um intervalo 2θ de 20° a 80° com acréscimo de $0,02^\circ$ por tempo de 2s. Os dados obtidos foram analisados

utilizando o método de Le Bail através software TOPAS 4.2 resultando em informações de parâmetro de rede, fases presentes, tamanho de cristalito e porcentagem de cristalinidade das amostras.

A análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um Perkin-Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA-6000, com fluxo de ar sintético de 20ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de investigação compreendido entre a temperatura ambiente e 800°C. A análise elementar de conteúdo de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio (CHN) foi realizada em um analisador elementar Flash EA 1112 (Thermo Electron Co., E.U.A.) sob atmosfera de He (140 mL min⁻¹) utilizando um detector de condutividade térmica, temperatura do forno a 900 °C e temperatura da coluna de 60°C. As amostras foram introduzidas em cápsulas de estanho. A calibração foi realizada usando quatro padrões, listados a seguir: 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno (BBTO) (6,51% N; 75,52% C; 6,09% H; 7,44% S), sulfanilamida (16,26% N; 41,85% C; 4,68% H; 18,62 S), cistina (11,66% N; 29,99% C; 13,43% H; 3,42% S) e um padrão de óleo lubrificante (1,29% N; 81,00% C; 13,43% H; 3,42% S). A metionina (9,39% N; 40,25% C; 7,43% H; 21,49% S) foi usada como padrão de verificação. O entendimento das espécies de titânio e oxigênio presentes no CTC pôde ser melhor avaliado com a análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) adquirida com o equipamento Alpha 110 com o analisador hemisférico VG termo e radiação K α de Al (1486,6eV). A correção energética foi realizada com o C 1s da energia igual a 284,8eV.

As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas num espectrômetro comercial Miniscope 400 modificado (Magnettech-Alemania) com um criosistema de fluxo de Hélio modelo ESR 900 (Oxford, Inglaterra). A fonte de microondas (banda X) e a cavidade ressonante com janela ótica são da própria Magnettech e o campo magnético é gerado por um eletro-ímã da Varian (9") alimentado por uma fonte de corrente da Heinzinger (Alemanha). Os espectros de EPR foram obtidos a uma temperatura otimizada de 150 K com modulação de campo magnético a 100 kHz. Os parâmetros típicos das medidas foram: Potência de micro-ondas 10 mW, tempo de varredura 60-300 s, campo central 330 mT, faixa de varredura 100 mT. Para fins de calibração do

fator g , uma amostra padrão de ZnS:Mn com $g = 2,0024$ foi usado. Iluminação das amostras foi feita usando LEDs de cor azul e branca.

As amostras TiO₂/ACAC_300 e TiO₂/ACAC_400 também foram submetidas a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C adquiridas pelo equipamento TriStar 3020 (Micromeritics, USA). As amostras foram pré-tratadas a 120 °C em vácuo a 50 mTorr, por 1h. Os dados obtidos foram utilizados para calcular a área superficial das amostras a partir das isotermas de adsorção pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (45). O método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (46) foi utilizado para determinar a distribuição do tamanho dos poros, diâmetro médio de poro e volume mesoporo (V_{meso}) a partir das isotermas de dessorção considerando poros cilíndricos. Por fim, foi utilizado o método de t-plot (47) para determinar o volume de microporos (V_{micro}), onde os valores de t foram calculados em função a pressão relativa através da equação Harkins & Jura (48).

As análises dos materiais xerogel, TiO₂/ACAC_300, TiO₂/ACAC_400 e TiO₂_550 com a incidência da radiação eletromagnética no espectro visível e no ultravioleta foram feitas por duas análises. Uma delas foi a espectroscopia de refletância difusa (DRS) em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 650 UV/VIS, em um intervalo de 800nm a 250nm em passos de 1nm. Os resultados obtidos na análise de DRS foram utilizados como dados para a função Kubelka-Munk, equação (6), no intuito de avaliar a B_g através do gráfico $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^{1/n}$ vs Energia de fótons (hv) (49).

$$[F(R)hv]^{1/n} = C_1(hv - E_g); F(R) = \frac{(1-\%R)^2}{2\%R} \quad (6)$$

A função $F(R)$ representa o coeficiente de absorbância, n o expoente que denota a natureza da transição eletrônica, E_g o valor da banda proibida e $\%R$ os valores de % de reflectância dos materiais.

A outra caracterização das propriedades fotoelétricas foi a análise de fotoluminescência (PL) com comprimento de onda (λ) de excitação de 360nm em um intervalo de investigação de 400nm a 680nm com acréscimo em 2nm e tempo de integração de 1s. A análise de PL foi obtida pelo espectrofluorímetro Photon Technology International, modelo 1469 com abertura da fenda de entrada e de saída de 2,5nm, filtro de entrada YΦC2(1) e filtro de saída de ЖC4(2). A Figura

4.2.2 apresenta as curvas de % de transmitância dos comprimentos de onda incidentes nos filtros utilizados para a análise de PL.

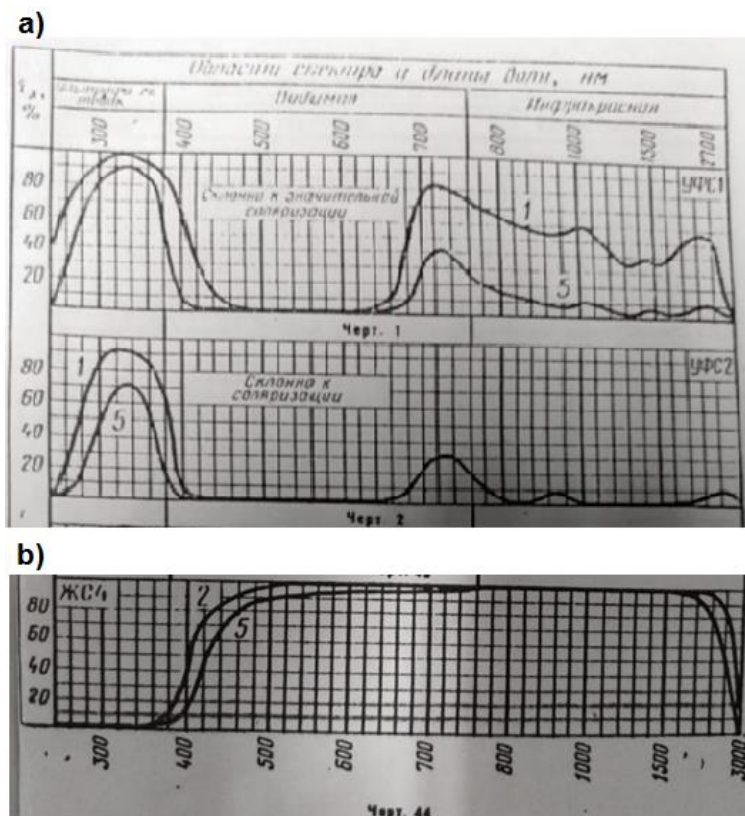


Figura 4.2.2: Gráficos de % de transmitância vs comprimento de onda. a) filtro de entrada e b) filtro de saída.

4.2.3. Medição da atividade fotocatalítica

As medidas de fotodegradação do gás NO, com concentração inicial de 100 ppm, foram feitas de modo similar ao procedimento e equipamento utilizado por Habran (9) e Abreu (25). A modificação realizada para esse trabalho foi a utilização de 3 lâmpadas tubulares T5 com emissão na região do visível ($\lambda = 400\text{--}700\text{nm}$) de 8W cada e com irradiação de luz de $0,77\text{W/cm}^2$ conforme proposto nas referências (7) e (8). O sistema de fotodegradação existente na PUC-Rio conforme mostrado na Figura 4.2.3 monitora a concentração do gás NO e outros gases, caso necessário, através do acoplamento de um cromatógrafo de gases (CG) equipado com uma coluna de 30 metros referência HP-5MS e um espectrômetro de massas (EM) da Agilent, modelo 7890A-5975C (8). As medições fotocatalíticas foram realizadas com a utilização de um fotorreator tubular de sílica fundida com

aproximadamente 2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro interno onde 100mg dos fotocatalisadores eram analisados. Para iniciar a análise de fotodegradação do gás NO (espécie com massa molecular igual a 30) é necessário que a concentração inicial do fluxo de gás NO de 15ml/min passando pelo fotoreator seja constante em ambiente sem irradiação visível. Dessa forma, as medições realizadas pelo acoplamento CG/EM são repetidas de 10 em 10 min, no escuro, até garantir que haja equilíbrio entre o substrato (fotocatalisador) e o gás, i.e., não haver mais absorção do gás sobre o fotocatalisador. Logo após a estabilização do fluxo de NO, as lâmpadas são acesas e a análise de fotodegradação é realizada durante um período de 120min. Os dados adquiridos são convertidos em % de conversão de NO (C/C_0) e o resultado é apresentado de forma gráfica através da curva de % de conversão de NO vs tempo, além de um histograma com a integral da curva de conversão. (50)

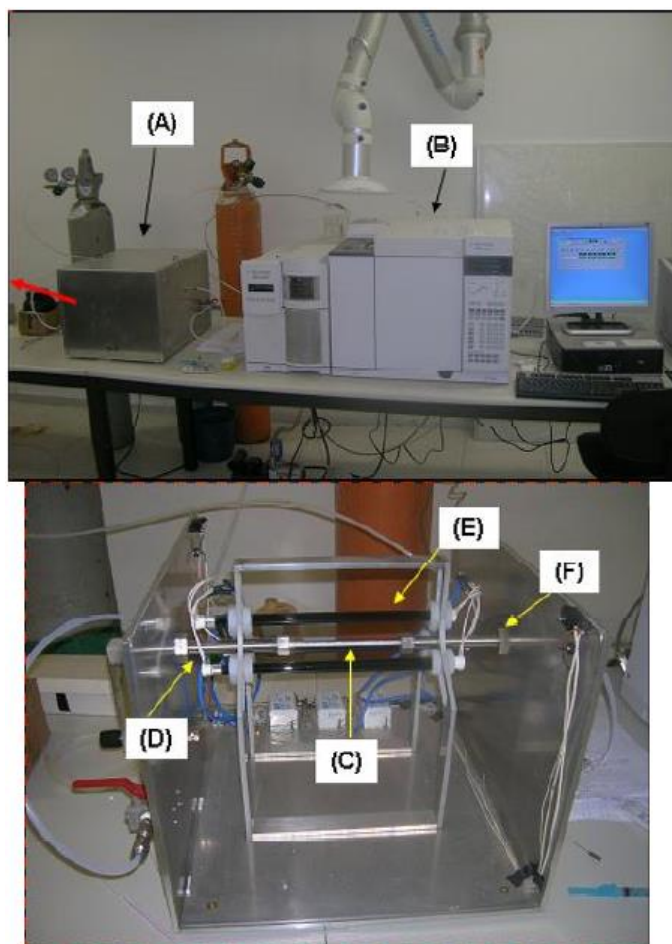


Figura 4.2.3: Sistema usado para testes de atividade fotocatalítica: (A) sistema de fotoreação, (B) monitoramento do abatimento do gás (GC/MS), (C) fotoreator tubular de sílica fundida, (D) lâmpadas, (F) saída do gás. (25)(50)

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Estudo da estrutura

Os difratogramas de DRX ajustados pelo método de Le Bail das amostras xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ apresentaram exclusivamente nanopartículas com estrutura cristalina de anatásio, enquanto o TiO_2_{550} apresentou linhas características intensas de anatásio (PDF 01 89-4921), mas também linhas com baixa intensidade de rutilo (PDF 01 89-4921). O aumento da temperatura de calcinação evidenciou o crescimento do tamanho médio de cristalitos e também o aumento da cristalinidade das amostras. A Figura 4.3.1 apresenta os padrões de DRX dos TiO_2 sintetizados.

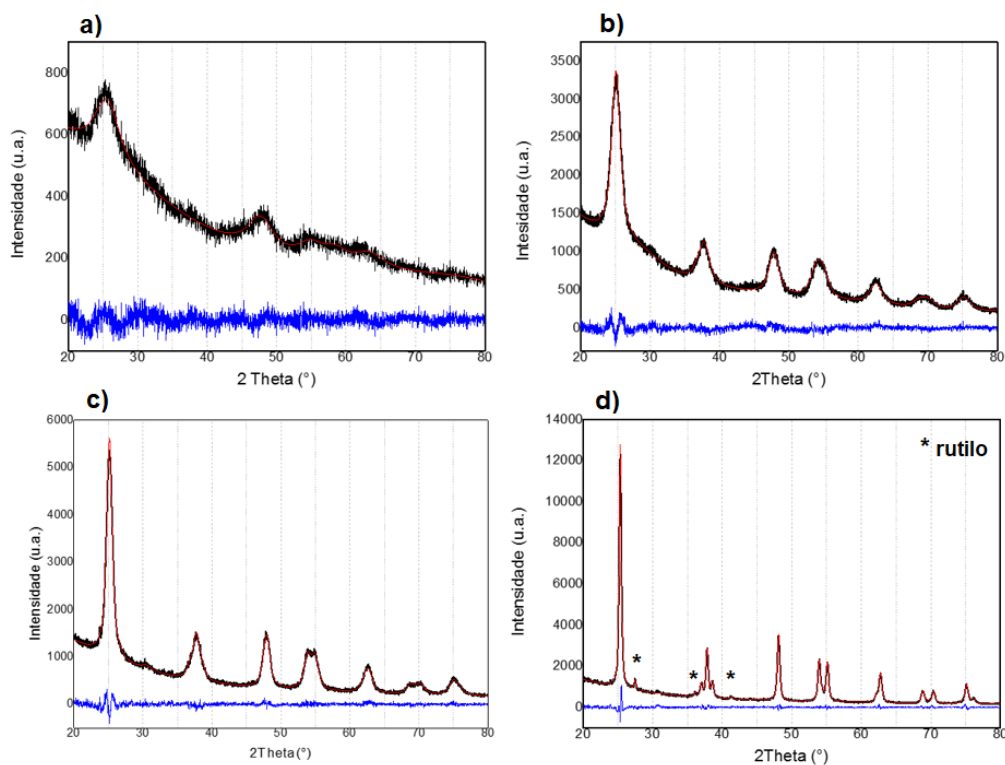


Figura 4.3.1: Espectros de DRX ajustados pelo método Le Bail. a) Xerogel, b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, c) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e d) TiO_2_{550} . linha preta: padrão de DRX analisado, linha vermelha: padrão de DRX calculado e linha azul diferença.

O padrão de DRX do xerogel corroborou os resultados encontrados por Habran et al. (7) onde o material é nanométrico com tamanho de cristalitos de 2,5nm apresentando ~80% de cristalinidade. O $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e o

TiO₂/ACAC_400 apresentaram tamanho médio de cristalitos de 6,6nm e 10,5nm, respectivamente.

Diferentemente dos TiO₂ calcinados a 400°C e 550°C, que não apresentaram material amorfo em nenhuma quantidade significativa, o TiO₂/ACAC_300 apresentou 10% de TiO₂ amorfo. As fases anatásio e rutilo que compõem o TiO₂_550 obtiveram dimensões de cristalito inferiores a 40nm. Desta maneira todos os óxidos de titânio sintetizados são nanométricos.

As análises de TG e de DSC (Figura 4.3.5) revelaram para todas as titânias uma perda de massa inicial (até 150°C) relacionada à evaporação de água adsorvida e estrutural (29), porém com o aumento da temperatura de calcinação das nanopartículas a porcentagem em massa volatizada acima de 150°C é reduzida.

A curva da primeira derivada da TG (DTG) correlacionada com as análises de TG e DSC (Figura 4.3.2) indicaram que o xerogel apresenta dois mecanismos distintos de perda de massa em temperaturas superiores a 150°C, sendo que o primeiro deles está relacionado com ACAC mais fracamente ligada ao TiO₂ podendo ser ligações multicamadas entre as próprias moléculas de ACAC, além da possibilidade de uma parcela estar associada à desidroxilação (51). Este mecanismo é evidenciado por um mínimo em 230°C na curva da DTG indicando a mudança do mecanismo de perda de massa. O segundo mínimo na curva da DTG ocorre em 345°C e é corroborado por um pico endotérmico na curva DSC entre 300°C e 400°C. O segundo mecanismo está associado a ACAC mais fortemente ligada ao TiO₂ (ligações TiO₂-ACAC superficiais e monocamada) correspondendo a 7,3% de perda de massa entre 300°C e 450°C. A porcentagem de perda de massa do xerogel entre as temperaturas de 150°C a 450°C foi de 13,1% sendo indicativo da significância da volatilização da ACAC fracamente e fortemente ligadas com as nanopartículas de titânia. A Figura 4.3.2 mostra as curvas das análises de TG e DSC, além da DTG da amostra de xerogel.

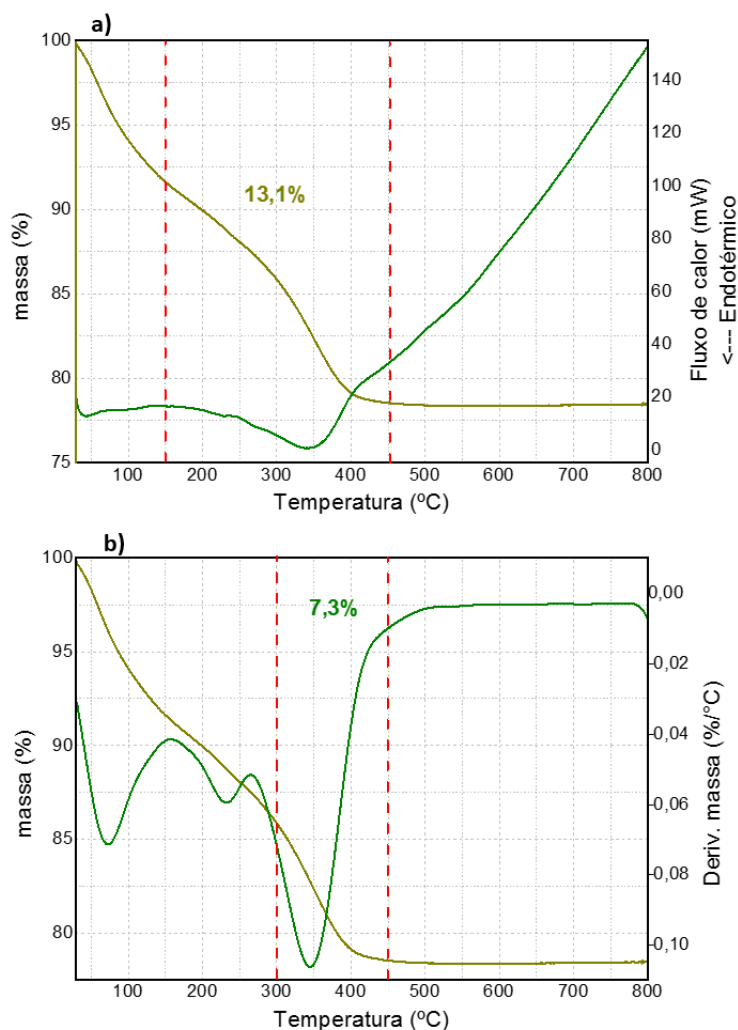


Figura 4.3.2: Xerogel. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas vermelhas tracejadas: a) intervalo entre 150°C e 450°C indicativo da volatilização de ACAC e provável dehidroxilação e b) intervalo entre 300°C e 450°C indicativo da volatilização do ACAC fortemente ligado à titânia.

Como esperado, a TGA da $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ confirmou a presença de apenas dois mecanismos de perda de massa. As curvas de TG, DSC e DTG do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ (Figura 4.3.3) mostraram maior predominância do segundo mecanismo de perda de massa (4,5%) entre 150°C e 450°C associado a forte ligação química entre o ACAC e o TiO_2 . O mínimo na curva DTG apresentou um deslocamento da temperatura de 345°C no Xerogel para a 376°C indicando uma maior interação química entre a ACAC e a titânia. A perda de massa no intervalo de temperatura de 300°C a 450°C foi de 2,7%. A análise elementar de CHN confirmou a presença de carbono e hidrogênio na estrutura do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ (Tabela 4.3.1).

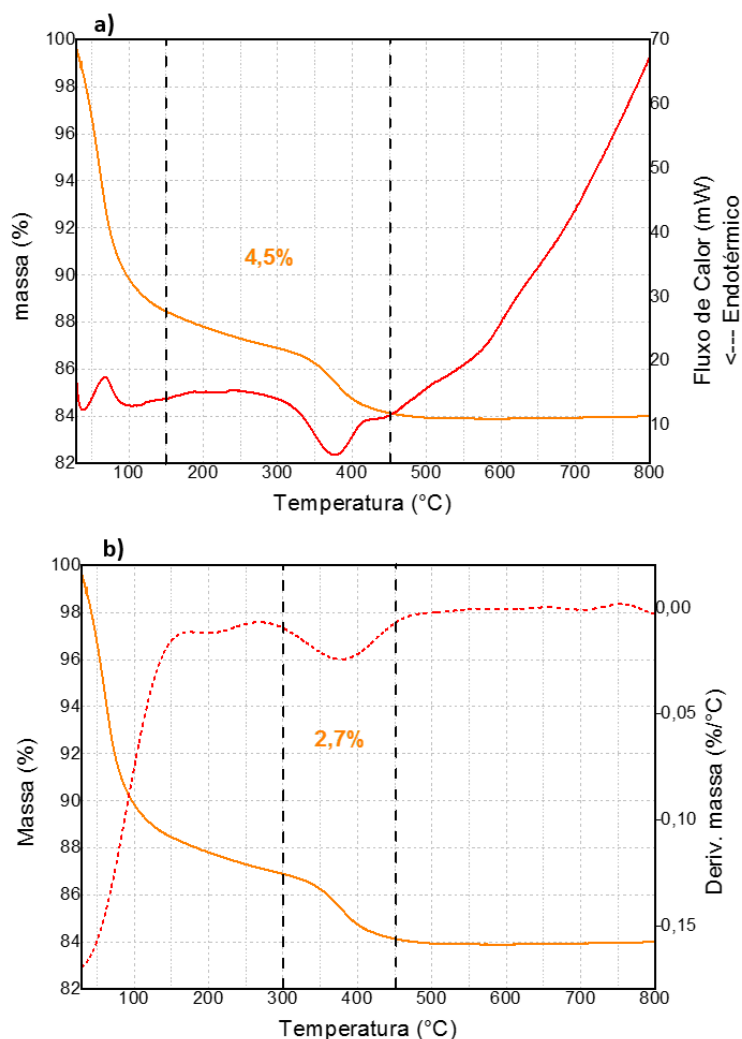


Figura 4.3.3: $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas vermelhas tracejadas: a) intervalo entre 150°C e 450°C indicativo da volatilização de total ACAC e provável dehidroxilação e b) intervalo entre 300°C e 450°C indicativo da volatilização do ACAC fortemente ligado à titânia.

A curva da TG do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ apresenta uma perda de massa em temperaturas superiores a 150°C de 1,3% (Figura 4.3.4) sendo ínfima entre as temperaturas de 300°C e 450°C. A curva DTG não apresenta mínimos locais acima de 150°C, contudo a curva DSC apresenta um pico endotérmico suave entre 300°C e 500°C possivelmente devido a presença de ACAC residual sendo confirmado pela análise elementar de CHN (Tabela 4.3.1) que apresentou percentual mínimo de carbono.

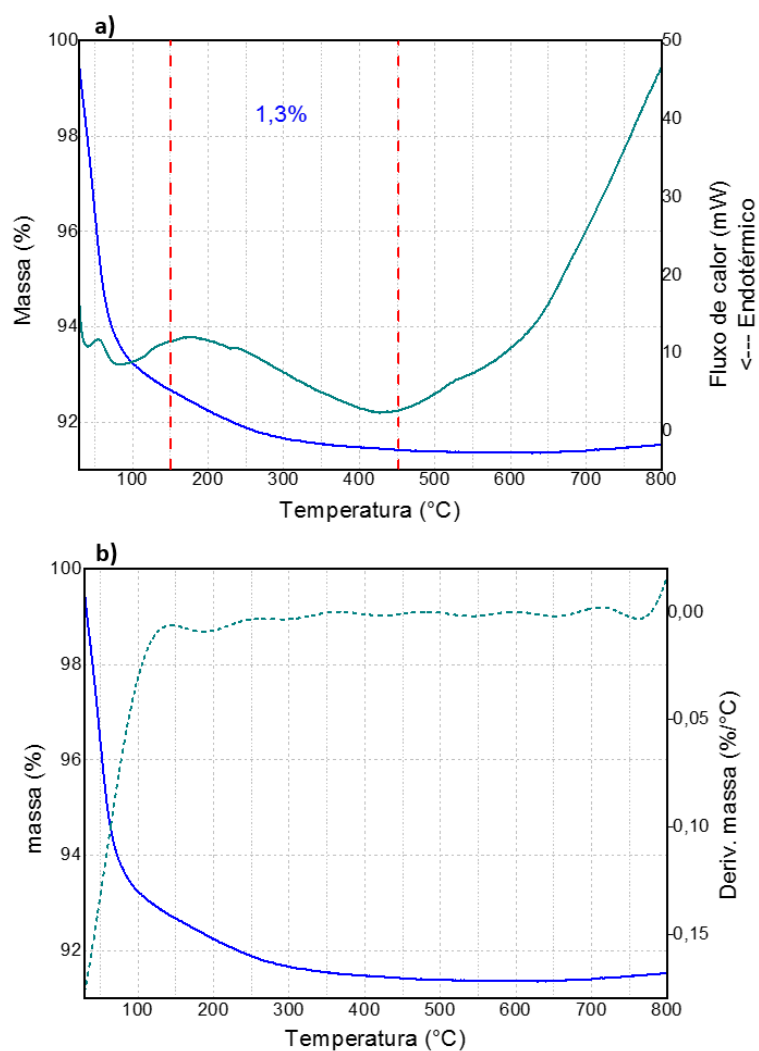


Figura 4.3.4: $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$. a) curvas DSC e TGA e b) curvas DTG e TGA. Linhas vermelhas tracejadas: intervalo entre 150°C e 450°C indicativo da volatilização de ACAC residual.

A análise de TG da amostra TiO_2_{550} não apresentou perda de massa em todo o intervalo de investigação conforme evidenciado na Figura 4.3.5 que reuni as curvas termogravimétricas das 4 amostras de anatásio. Os resultados das análises de TGA de todas as nanopartículas de anatásio e de CHN convergem e contribuem com os resultados encontrados na literatura em relação as ligações $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$ e as temperaturas de volatilização da ACAC. (7,8)(29)(17)

Tabela 4.3.1: Resultados da análise de CHN das amostras de Xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$.

	Xerogel	$\text{TiO}_2/\text{Acac } 300^\circ\text{C}$	$\text{TiO}_2/\text{Acac } 400^\circ\text{C}$
	Valores médios		
Massa (mg)	4,05	4,77	3,40
Nitrogênio (%m/m)	0,37	0,11	0,04
Carbono (%m/m)	3,51	0,85	0,16
Hidrogênio (%m/m)	2,39	1,56	0,86

O percentual de nitrogênio observado para as amostras de titânia inferior a 0,4% é considerado dentro do desvio padrão esperado para análise elementar de CHN, dessa forma a presença deste elemento no material apresenta-se como um artefato do equipamento.

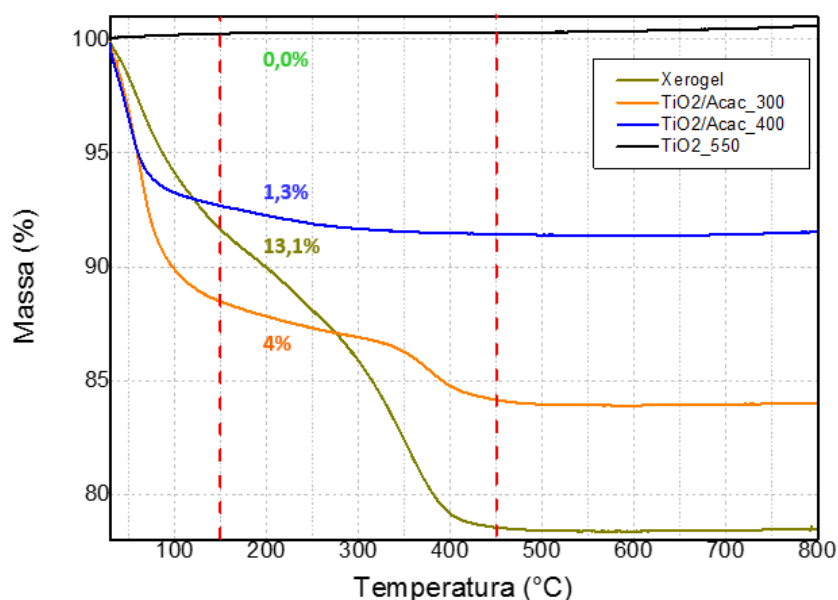


Figura 4.3.5: Curvas de termogravimetria das amostras de Xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e TiO_2_{550} .

A análise de XPS realizada nas amostras de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ não apresentou espécies de titânio trivalente (Ti^{3+}), apenas picos associados aos subníveis $\text{Ti}2p_{1/2}$ e $\text{Ti}2p_{3/2}$ revelando a presença de titânio tetravalente (Ti^{4+}) para ambos os materiais conforme a Figura 4.3.6. Isto não difere do espectro de XPS do xerogel de TiO_2 reportado por Habran et al. (7) observando apenas as espécies de Ti^{4+} .

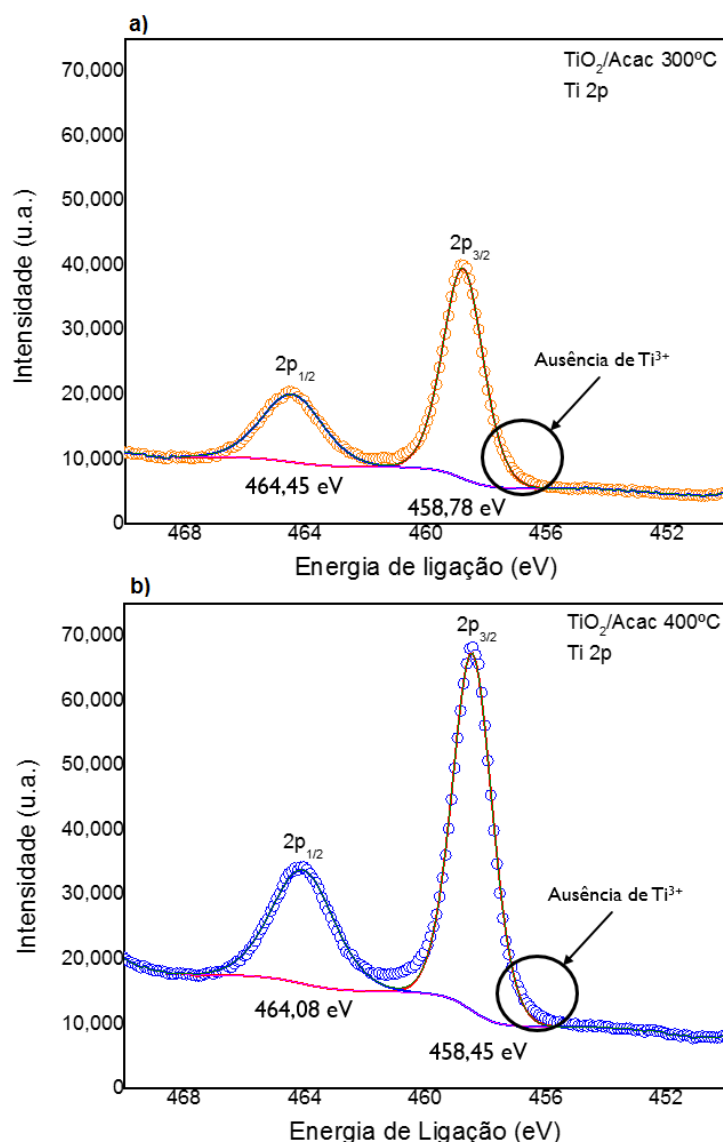


Figura 4.3.6: Espectros de XPS dos materiais a) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$

As amostras de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ foram analisadas por EPR sob a incidência de luz UV, luz visível e no escuro (Figura 4.3.7). As curvas de EPR revelaram a presença de vacâncias de oxigênio com um elétron aprisionado (SETOV; $\text{V}^{\bullet}\text{O}$) para ambas as amostras. O sinal referente ao SETOV apresentou intensificação para excitações de maior energia, no sentido do espectro visível para o UV. Além deste sinal, foi observado o sinal de EPR do radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ tanto sob iluminação UVA quanto sob iluminação visível sendo mais evidente para a amostra de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$. Os resultados observados convergem com a literatura (52)(53). A presença deste radical reativo é um

indicativo favorável para o incremento da atividade fotocatalítica das nanopartículas $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$.

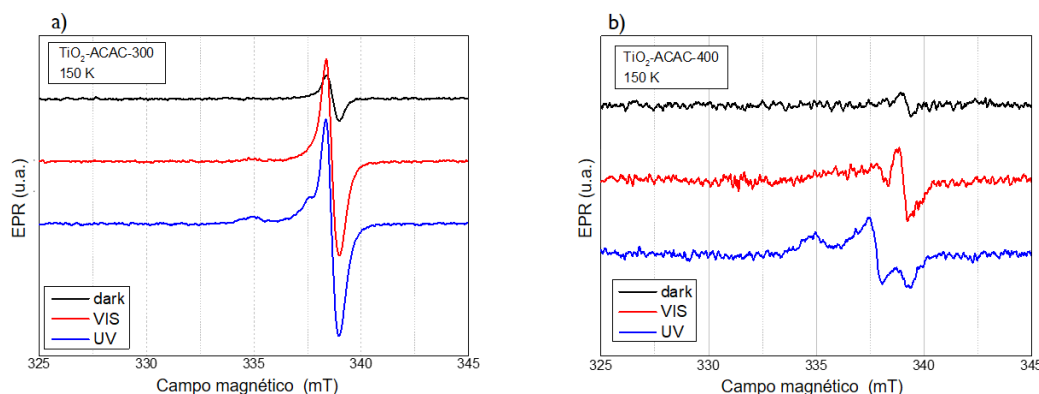


Figura 4.3.7: Espectros de EPR das amostras a) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$.

As análises de adsorção e dessorção de N_2 foram classificadas conforme a classificação IUPAC atualizada (54). A amostra $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ possui uma isoterma (Figura 4.3.8) do tipo IV típica de adsorventes mesoporosos com histerese classificada como do tipo H2 apresentando mesoporos não bem definidos, elevada área superficial e um limite de adsorção de N_2 em multicamadas para p/p_0 elevados. A análise de fisissorção de N_2 para o $\text{TiO}_2/\text{Acac}_{400}$ (Figura 4.3.7) apresentou-se inconclusiva, uma vez que, não foi possível aquisição de dados suficientes em pressões relativas a baixo de 0,1. As curvas das isotermas dos dois semicondutores são apresentadas juntamente com a isoterma do xerogel apresentada por Habran et al. (8) na Figura 4.3.8. As informações de área superficial, volume mesoporoso (V_{meso}) e diâmetro médio de poros são sintetizadas na Tabela 4.3.2 com a inclusão dos dados de xerogel (8) para melhor comparação entre as nanopartículas. (54)

Tabela 4.3.2: Propriedades texturais das amostras xerogel (8), $\text{TiO}_2/\text{Acac}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{Acac}_{400}$.

	Xerogel (8)	$\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$	$\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$
S BET, m^2/g	132	137	69
V_{micro} (T-plot), mL/g	-	-	0,018
V_{meso} (BJH), mL/g	0,072	0,157	0,031
Diâmetro médio de poros (BJH), nm	2,9	4	7,9

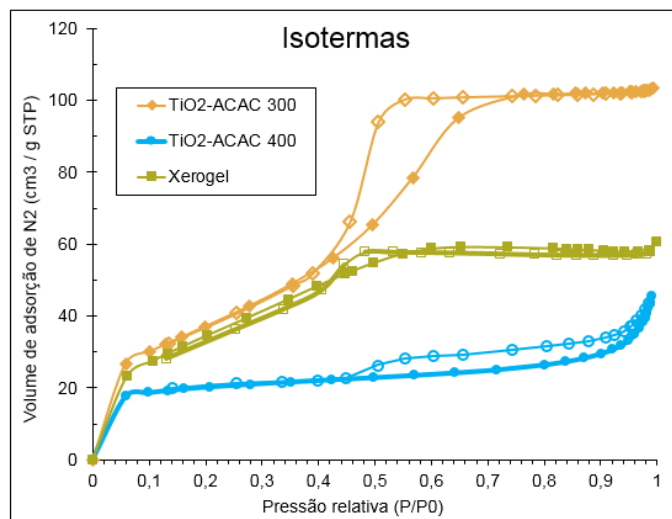


Figura 4.3.8: Isotermas de Fisissorção de N₂ das nanopartículas xerogel (8), TiO₂/Acac_300 e TiO₂/Acac_400. Os símbolos preenchidos indicam a curva de adsorção e os símbolos vazios a curva de dessorção de N₂.

O resultado de área superficial praticamente igual para o xerogel (132m²/g) e para o TiO₂/ACAC_300 (137m²/g) pode ser associado ao preenchimento de poros pela presença elevada de ACAC no xerogel, conforme observado na análise de TG, tornando o seu V_{meso} aproximadamente metade do apresentado pelo TiO₂/ACAC_300, mesmo este apresentando tamanho de cristalito de 6,6nm (2 vezes maior que o do xerogel).

4.3.2. Estudo das propriedades óticas e fotoelétricas

Os pós das nanopartículas de anatásio sintetizados pela rota sol-gel apresentaram colorações distintas como observado na Figura 4.3.9.

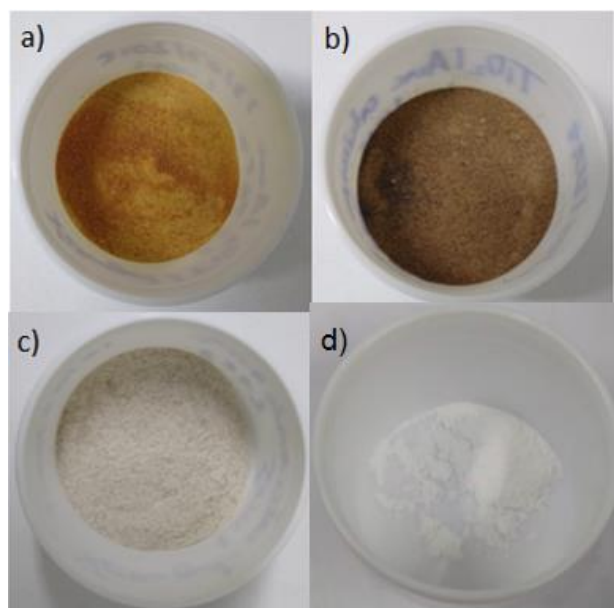


Figura 4.3.9: Amostras de a) Xerogel, b) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, c) $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e d) TiO_2_{550} .

Como é possível observar, o pó das nanopartículas de anatásio de xerogel apresentam coloração laranja avermelhado indicativo da sensibilização do TiO_2 no espectro visível sendo confirmados pela análise de DRS (Figura 4.3.10a) e pela $B_g=2,33\text{eV}$ calculada através da extrapolação da região linear da função de Kubelka-Munk para $[F(R_\infty)\cdot h\nu]^{1/n}=0$ e considerando transição indireta ($n=2$) como reportado anteriormente para o anatásio (22) (Figura 4.3.10b). O mecanismo de transferência de carga (“ligand to metal charge transfer” - LMCT) é observado no xerogel onde os elétrons da HOMO do ACAC são injetados na BC do anatásio. Contudo, as nanopartículas mesoporosas de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ apresentam coloração marrom indicativo de uma intensificação da sensibilização do TiO_2 .

A curva de DRS (Figura 4.3.9) do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ apresenta % de absorvância intensa em todo espectro visível, porém em comprimentos de onda superiores a 600nm ocorre uma diminuição gradual da absorvância explicando a coloração marrom. O $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ possui $B_g=1,35\text{eV}$ superando as expectativas previstas, uma vez que, a diminuição da quantidade de ACAC resultaria na diminuição da absorção do visível. Sendo assim, compreende-se que a presença de ACAC em excesso interagindo fracamente com a titânia, como no xerogel, prejudica o complexo de transferência de cargas (CTC) de TiO_2 -ACAC. É proposto também que quanto menor a quantidade de multicamadas de ACAC

(ligações químicas entre ACAC-ACAC) maior será a efetividade do mecanismo LMCT e maior a presença de ligações TiO_2 -ACAC superficiais expostas ao espectro eletromagnético solar capaz de interagir com as moléculas de O_2 e H_2O .

As nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ quando comparadas com TiO_2_{550} apresentaram, na escala macrométrica, colorações ligeiramente distintas sendo uma bege e a outra branca, respectivamente. No entanto, a curva de DRS (Figura 4.3.10) do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ revelou a existência de uma pequena absorbância no visível. Além de possuir B_g igual a 2,97eV, diferentemente do anatásio ($B_g=3,2\text{eV}$) (22). Essa absorbância no visível pode ser atribuída as ligações residuais de TiO_2 -ACAC. O TiO_2_{550} não apresentou absorbância em comprimentos de onda superiores a 418nm e possui $B_g=2,97$ devido a presença de rutilo que possui B_g inferior ao anatásio (22), corroborando a ausência de ACAC e evidenciando a transição eletrônica da BV (O^{2-}) do TiO_2 para a sua própria BC (Ti^{4+}) (6).

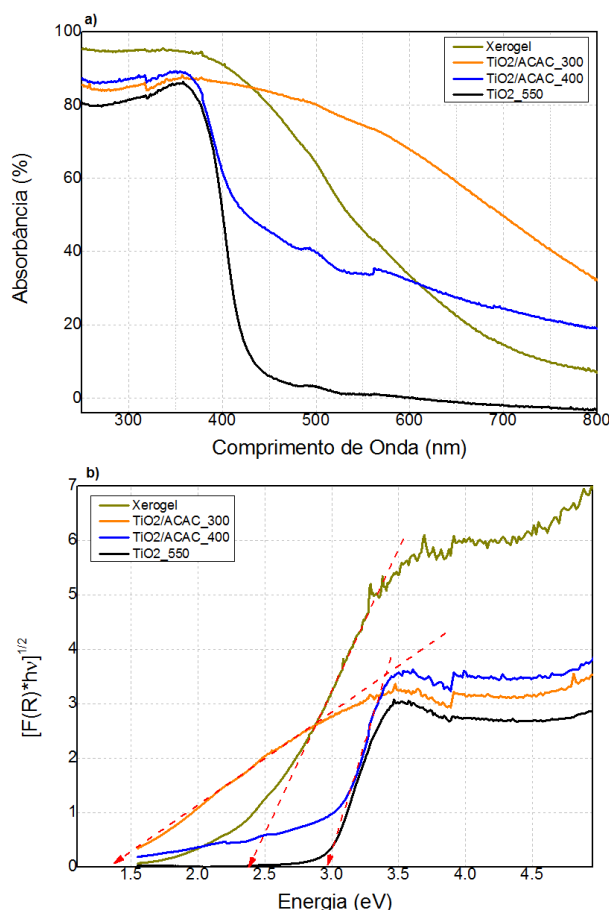


Figura 4.3.10: a) Curvas de DRS e b) gráficos de Kubelka-Munk dos semicondutores xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e TiO_2_{550}

A análise de PL revela informações relevantes sobre a extensão da banda eletrônica proibida e os subníveis energéticos existentes na estrutura (17). Os espectros de PL para todas as nanopartículas de anatásio apresentaram banda de emissão centrada em 430nm (2,88eV) correspondendo ao decaimento do nível energético logo abaixo da BC do anatásio devido a presença dos SETOV (V^*_o), de acordo com a publicação (55).

Os espectros de fotoluminescência são apresentados na (Figura 4.3.11). A amostra de $TiO_2/ACAC_{300}$ apresentou a maior intensidade de emissão na região do visível em relação a todas as nanopartículas sintetizadas no presente estudo com banda de emissão centrada em 600nm (2,1eV). O pico de emissão do $TiO_2/ACAC_{300}$ assim como do xerogel em torno de 584nm (2,12eV) são coerentes com os resultados reportados na literatura (30)(7) para o CTC de TiO_2-ACAC e apresentam o decaimento de elétrons excitados da BC de anatásio para o HOMO do ACAC. A análise de PL das amostras $TiO_2/ACAC_{400}$ e TiO_2_{550} não apresentam emissão significativa em comprimentos de ondas superiores a 500nm. O resultado de PL para a $TiO_2/ACAC_{400}$ indica que as ligações residuais TiO_2-ACAC não são suficientes para emissão efetiva na região do visível.

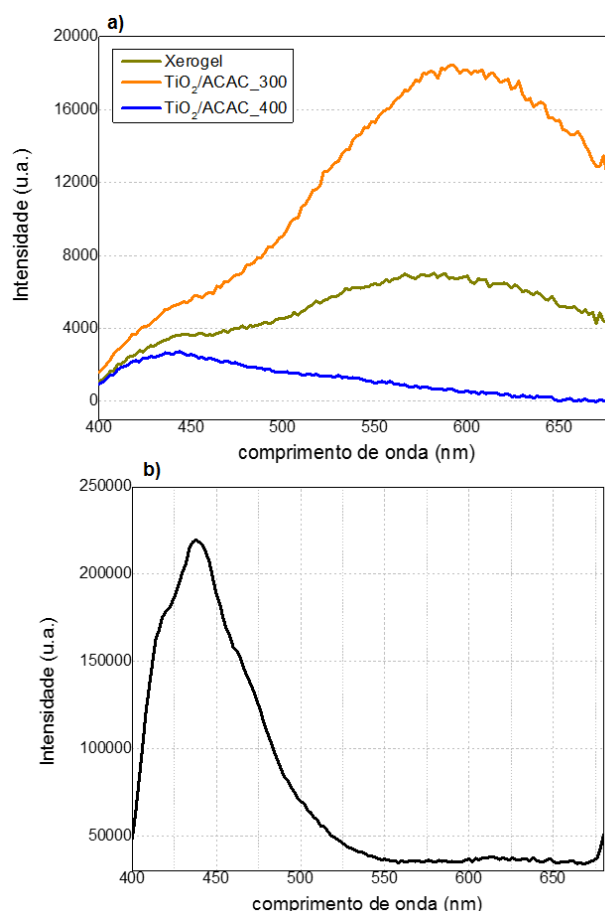


Figura 4.3.11: Espectro de fotoluminescência das amostras a) xerogel, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ e b) TiO_2_{550} .

4.3.3. Foto-oxidação do gás NO_x

A avaliação do potencial fotocatalítico com a presença da irradiação de luz visível para a foto-oxidação/fotodegradação do gás NO_x foi realizada em duplicata para as amostras de anatásio $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$ (Figura 4.3.3 adaptada). O resultado obtido para o $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ apresentou uma conversão do NO_x superior a 95%, com desativação fotocatalítica parcial posterior a 1h. A elevada atividade fotocatalítica do $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ pode ser atribuída a combinação da estrutura nanométrica que reduz a distância de difusão de cargas fotogeradas até a superfície, da elevada área superficial ($137\text{m}^2/\text{g}$) que aumenta a possibilidade de reação entre os radicais reativos e as moléculas de NO_x e, principalmente, pelas ligações $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$ superficiais que maximizam e estabilizam a fotogeração dos pares e^+/h^- .

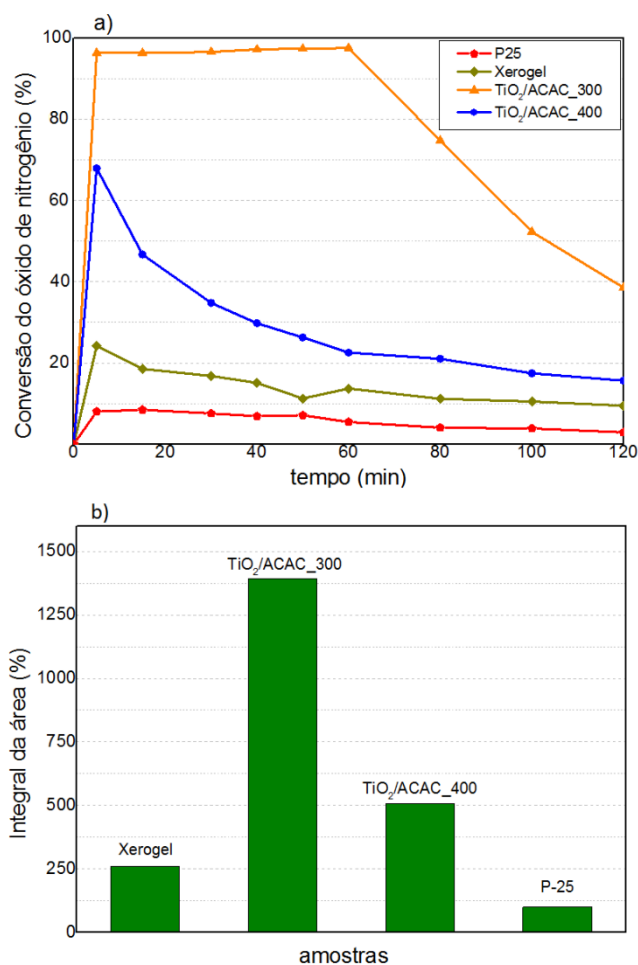


Figura 4.3.3: a) Conversão por foto-oxidação do gás NO em função do tempo e b) Histograma da integral da área de NO degradado para as amostras de TiO₂/ACAC_300 e TiO₂/ACAC_400

O TiO₂/ACAC_400 mesmo com presença pequena de ACAC apresentou fotodegradação de ~70% após 5min de irradiação e declínio exponencial da conversão de NO_x durante os 115min finais de teste. O resultado de fotodegradação do TiO₂/ACAC_400 foi superior, no entanto, ao xerogel para todo o intervalo de análise. Esses resultados podem ser explicados de forma que o excesso de ACAC fracamente ligados ao Xerogel limita o potencial da fotogeração dos pares e⁺/h⁻ (como é visto no espectro de PL, Figura 4.3.11), além do excesso de ACAC reduzir o contato entre as espécies (H₂O e O₂) e NO_x com os pares e⁺/h⁻ fotogerados. Por outro lado, a desativação acentuada do TiO₂/ACAC_400 ocorre devido à baixa quantidade de ligações TiO₂-ACAC e pela adsorção de espécies mineralizadas de NO³⁻ (7), durante o processo de foto-oxidação do gás NO, na superfície das nanopartículas.

4.4. Conclusões

O estudo foi capaz de sintetizar nanopartículas mesoporosas de anatásio recobertas por acetilacetona com sensibilização em todo espectro visível e atividade para fotodegradação do gás NO_x. Além da presença de um eficiente complexo de transferência de carga (mecanismo LMCT) e ausência de defeitos pontuais de Ti³⁺.

A caracterização dos óxidos de titânio sintetizados pela rota sol-gel calcinados em diferentes temperaturas, tempos e condições atmosféricas revelou que a quantidade de ACAC exerce papel fundamental na maximização das propriedades fotoelétricas e na atividade fotocatalítica do TiO₂. A presença de ACAC formando ligações superficiais fortes com o TiO₂, possivelmente em monocamadas, é capaz de maximizar e estabilizar a fotogeração dos pares e⁺/h⁻ promovendo uma eficiente formação de radicais oxidantes e posterior oxidação das moléculas de NO_x. A molécula de acetilacetona apresentou-se como um excelente ligante bidentado para formação de complexos de transferência de cargas quando acoplados e calcinados em temperaturas inferiores a volatilização da ACAC total.

A utilização do xerogel calcinado a 300°C é a proposta mais promissora para a síntese de nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de ferrititanato acoplados a nanopartículas de anatásio. Está afirmação é sustentada em decorrência da otimização da temperatura, tempo e atmosfera de calcinação para o semicondutor TiO₂/ACAC_300 resultando em uma eficiente foto-oxidação do gás NO_x.

O sistema TiO₂-ACAC, baseado no mecanismo LMCT, pela primeira vez registrou elevada atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível. Sendo comprovado conforme análises realizadas de fotodegradação do gás NO_x.

É sugerido para estudos futuros, a caracterização do sistema TiO₂-ACAC através de análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Ramam capaz de investigar as interações químicas entre acetilacetona e o óxido de titânio. É sugerido também, o uso de trapeadores/sequestradores de ROS para compreender a efetividade de cada um dos ROS (OH[•] e O₂^{•-}) no processo de foto-oxidação do gás NO_x.

5

Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas por TBA^+ (componente II)

5.1.

Introdução

As nanofolhas de ferrititanato com estrutura em camadas empilhadas foram sintetizadas pela primeira vez por Jardim et al. (38) tendo como precursor areia ilmenítica, um mineral bruto e de baixo custo. A esfoliação pela via mecânico-química das nanofolhas de ferrititanato com o auxílio das moléculas de brometo de dimetiloctadecilamônio (2C18) ou de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) já foi estudada profundamente (39). O estudo revelou que a total delaminação da nanofolhas protonizadas e pilarizadas foram realizadas para uma razão de $2\text{C18}^+/\text{H}^+=5,5$ e para uma razão de $\text{TBA}^+/\text{H}^+=7,5$. Além disso, foi apresentado através da análise de TG que a volatilização majoritária dos cátions residuais de 2C18 na estrutura esfoliada ocorreu entre 400°C e 600°C , sendo de 20% enquanto para os cátions de TBA ocorreu entre 150°C e 350°C , sendo de 7,2%. A menor porcentagem de TBA^+ na estrutura e a faixa de volatilização inferior do TBA^+ em relação ao 2C18^+ indicam que a interação química do TBA^+ é menor que a interação do 2C18^+ com as nanofolhas carregadas negativamente. (39) Dessa forma, a utilização da molécula de TBAOH para a esfoliação das nanofolhas é mais indicada.

A pesquisa reportada por Habran et al. (7) foi capaz de sintetizar nanofolhas de ferrititanato esfoliadas com a utilização da razão de $\text{TBA}^+/\text{H}^+=5$, sendo a menor razão reportada para ferrititanatos com estrutura lepidocrocita protonizada. A razão 5 está compreendida no intervalo de razões ideais para total esfoliação das camadas bidimensionais de titanatos (44)(42).

Como é sabido, a dopagem de cátions metálicos de Fe^{3+} na estrutura do óxido de titânio é capaz de induzir a formação de subníveis energéticos d-d no interior da Bg do TiO_2 , sendo eles, o estado eletrônico $2T_g$ preenchido e localizado logo acima da BV do TiO_2 e o E_g vazio e localizado abaixo da BC do TiO_2 . A

presença desses subníveis energéticos intermediários promovem a redução da Bg do TiO_2 em direção a comprimentos de onda na região do violeta e do azul podendo alcançar valores de Bg de $\sim 2,6\text{eV}$ (42)(56,57). Dessa forma, é esperado que as nanofolhas de ferrititanato que possuem átomos de Fe^{3+} substituindo Ti^{4+} estrutural (58) apresentem níveis energéticos no interior da sua Bg promovendo assim a sensibilização parcial no espectro visível.

Contudo, o gráfico de Kubelka-Munk das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas revelou que a banda proibida deste material é inferior ao intervalo do espectro visível ($1,7\text{eV}$ a $3,2\text{eV}$) correspondendo a uma sensibilização em toda faixa do visível (7). Outra pesquisa reforça que as nanopartículas do tipo lepidocrocita ricas em sódio também foram capazes de absorver energia em todo espectro de luz visível, além de apresentarem um pico entre 480nm e 530nm referente à transição eletrônica d-d conforme apresentado na curva de DRS (58).

Compreendendo essas informações e sabendo que as estruturas de titanato do tipo lepidocrocita apresentam Bg em torno de $3,8\text{eV}$ (42), é proposto no presente estudo que os ferrititanatos esfoliados sejam calcinados em diferentes temperaturas e caracterizados com a finalidade de compreender a funcionalidade do TBA^+ residual em relação às propriedades óticas e fotoelétricas das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas.

5.2.

Materiais e Métodos

5.2.1.

Esfoliação das nanofolhas protonizadas

A síntese das nanofolhas em monocamadas esfoliadas ocorreu em um processo de 3 etapas.

Inicialmente foi utilizado como precursor a areia ilmenítica rica em ferro e titânio para a síntese das nanofolhas de ferrititanato ricas em sódio (Na-NF) através da rota alcalina hidrotérmica (38)(8).

Na sequência as Na-NF foram submetidas a uma rápida reação de troca ácida em temperatura ambiente, por 2h, resultando em nanofolhas de ferrititanato protonizadas $\text{H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4 \times 0,17 \text{H}_2\text{O}$ (denotadas como p-NF) (8)(39)(7).

Esta etapa garante posteriormente a completa esfoliação das nanofolhas do tipo lepidocrocita, uma vez que, as Na-NF apresentaram esfoliação parcial através da rota mecânico-química (39).

A última etapa de síntese das nanofolhas ocorreu através da rota mecânico-química com a utilização do hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH), molécula que confere o aumento do espaçamento intercamadas, com pureza $\geq 98\%$, adquirido junto a Sigma-Aldrich. A razão molar de $[TBA^+] / [H^+]$ utilizada na síntese foi igual a 5, dessa forma, 1g de p-NF foi dispersa em 50mL de água deionizada sob agitação magnética, por 1h. Em paralelo, foi preparada uma solução de 0,27 g de TABOH em 50mL de água deionizada a 60°C, por 30 min. Logo em seguida, a solução de TBA^+ foi adicionada a dispersão de p-NF e a solução resultante foi mantida sob agitação vigorosa, em temperatura ambiente, através do dispersor Ultra-Turrax IKA 25T a 3600 rpm, por 5h. Posteriormente, as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas foram centrifugadas a 5800 rpm, por 20min. O material sólido decantado foi separado em placas de Petri e seco em temperatura ambiente por ~48h. As nanofolhas de ferrititanato completamente esfoliadas e secas foram nomeadas como NF/ TBA^+ . A Figura 5.2.1 adaptada, esquematiza a etapa de esfoliação das p-NF até a obtenção das NF/ TBA^+ . (8)

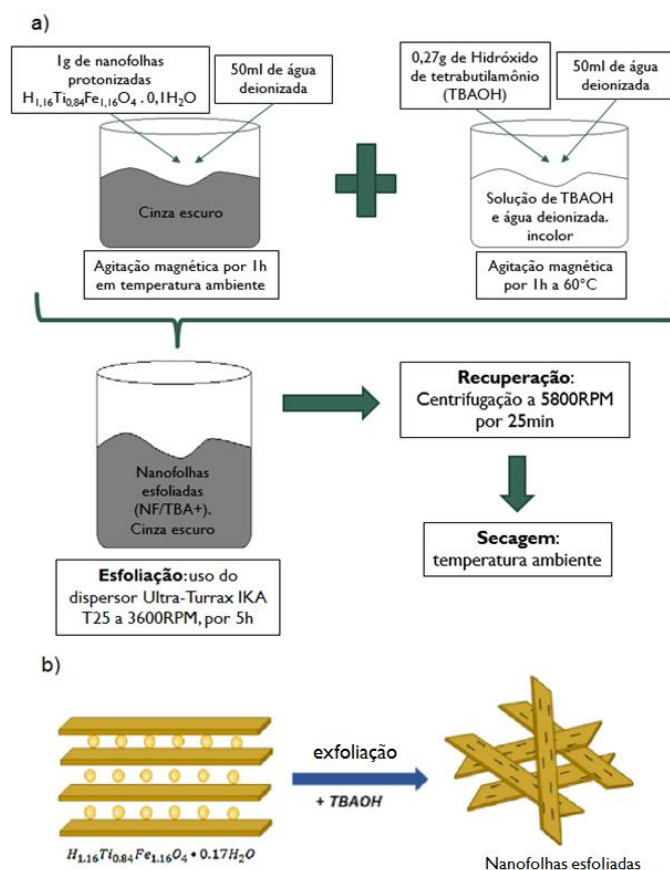


Figura 5.2.1: a) Modelo esquemático da etapa final de esfoliação das nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita e b) esquema da estrutura formada após a esfoliação das nanofolhas de ferrititanato. (7)

Duas alíquotas das amostras de NF/TBA⁺ foram tratadas termicamente por um período de 2h ao ar. Um lote foi calcinado a 300°C, enquanto o outro foi calcinado a 500°C, e as amostras foram nomeadas como NF/TBA_300 e NF_500, respectivamente.

5.2.2. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização das distintas amostras de nanofolhas foram a análise por DRX com varredura de 5° a 40° em intervalos de 0,015° com registros de 1s por passo e as análises de TG e de DSC, utilizando-se o mesmo equipamento descrito na seção 4.2.2.

As propriedades ópticas e fotoelétricas foram caracterizadas pelas análises de DRS e de PL, também sob as mesmas condições descritas previamente na

seção 4.2.2. As análises de DRS foram realizadas em duplicatas para aumento da confiabilidade dos resultados

5.3. Resultados e Discussões

5.3.1. Estudo da estrutura

O padrão de DRX (Figura 5.3.1) da amostra de NF/TBA⁺ revelou a ausência da linha de difração (020) característica da ordenação tridimensional das camadas bidimensionais das nanofolhas de ferrititanato protonizadas, confirmando os resultados reportados anteriormente (39)(7). A NF/TBA_300 também não apresentou linha de difração (020) em 2theta=10° (Figura 5.3.2) evidenciando a estabilidade das nanofolhas esfoliadas na temperatura de 300°C. A NF/TBA⁺ e a NF/TBA_300 também apresentaram linhas características de baixa intensidade da fase hematita (PDF 01 89-0599).

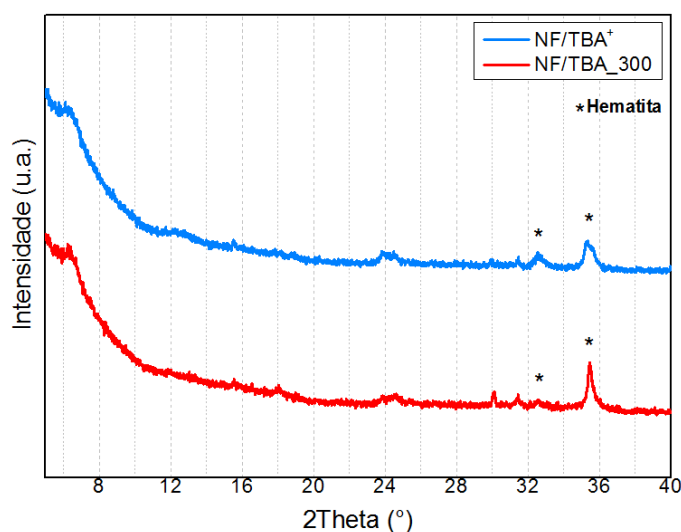


Figura 5.3.1: Difratogramas das amostras NF/TBA⁺ e NF/TBA_300.

As amostras NF/TBA⁺, NF/TBA_300 e NF/TBA_500 foram caracterizadas pelas análises de TG e de DSC. A primeira derivada da curva de TG em relação a temperatura (DTG) e a curva de TGA revelaram para a amostra de NF/TBA⁺ (Figura 5.3.2) três mecanismos distintos de perda de massa. O primeiro mecanismo está associado a evaporação de água adsorvida em temperaturas inferiores a 150°C. O segundo e o terceiro mecanismo correspondem a volatilização dos cátions de TBA⁺ ligados as nanofolhas de ferrititanato, além de

uma possível desidroxilação no segundo evento. O segundo evento entre 150°C e 350°C corresponde as ligações mais fracas de TBA^+ com as nanofolhas nas regiões externas aos poros formados pela aglomeração das nanofolhas esfoliadas. O terceiro mecanismo ocorre entre as temperaturas de 350°C e 500°C identificando a volatilização do TBA^+ fortemente ligado às nanofolhas no interior dos poros. A perda total de massa na região de 150°C a 500°C (majoritária da volatilização de TBA^+) foi de 6,4%.

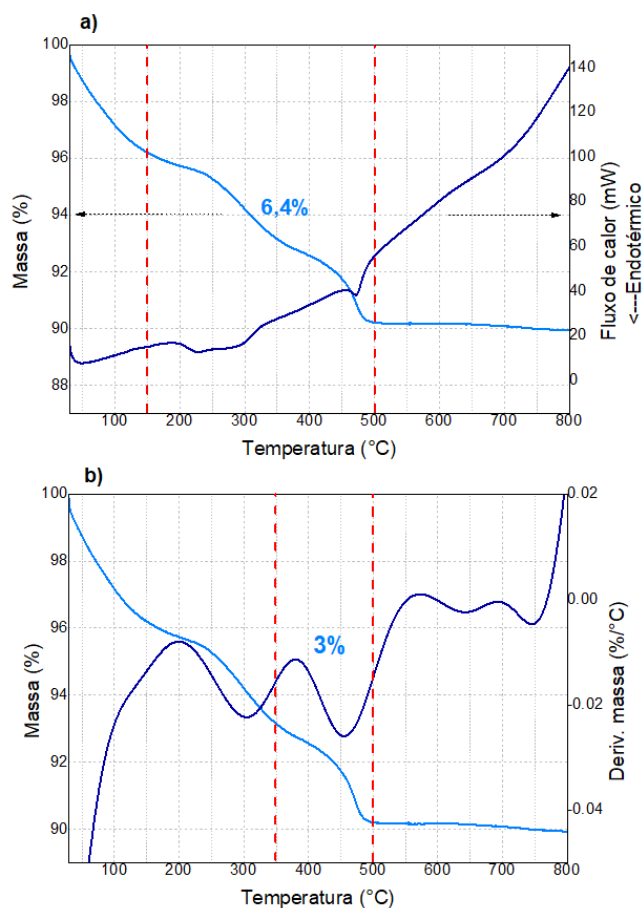


Figura 5.3.2: NF/TBA⁺. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. Linhas vermelhas tracejadas: a) intervalo entre 150°C e 500°C indicativo da volatilização de TBA⁺ e provável dehidroxilação e b) intervalo entre 350°C e 500°C indicativo da volatilização de TBA⁺ interagindo fortemente com as nanofolhas de ferrititanato.

As curvas de TG, DSC e DTG (Figura 5.3.3) revelam para a NF/TBA₃₀₀ dois mecanismos de perda de massa distintos, sendo um deles referente perda de água em temperatura inferior a 150°C e o outro, majoritário, de 4,1% entre o intervalo de 350° a 500°C associado a volatilização dos cátions TBA^+ fortemente ligados às nanofolhas esfoliadas e desordenadas como apresentado nas NF/TBA⁺ e observado pelo pico endotérmico em torno de 470°C na Figura 5.3.3.

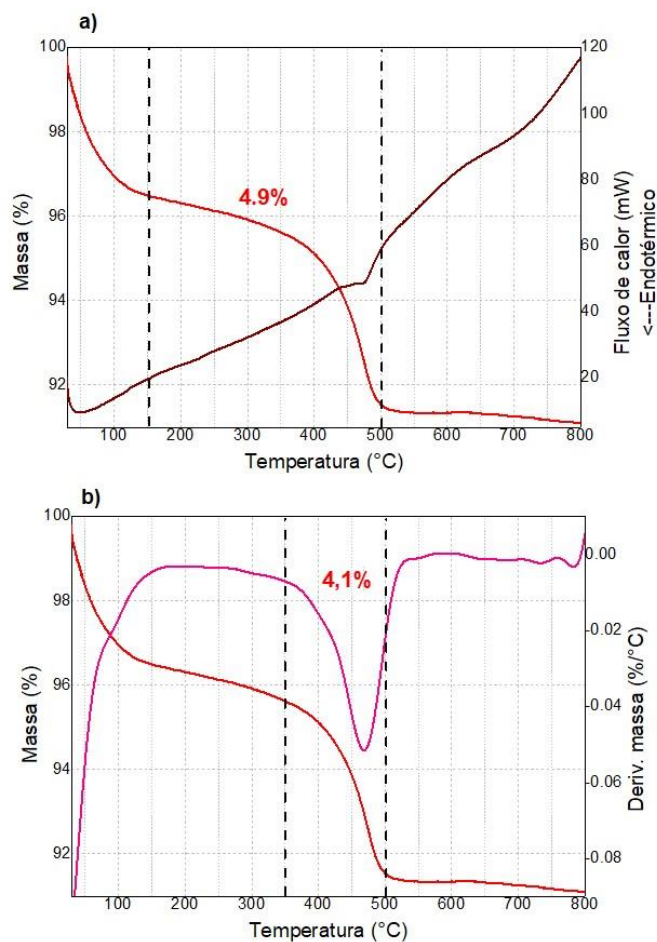


Figura 5.3.3: NF/TBA_300. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. Linhas vermelhas tracejadas: a) intervalo entre 150°C e 500°C indicativo da volatilização de TBA⁺ e provável dehidroxilação e b) intervalo entre 350°C e 500°C indicativo da volatilização de TBA⁺ interagindo fortemente com as nanofolhas de ferrititanato.

A curva de TG da amostra NF/TBA_500 (Figura 5.3.4) não apresentou perda de massa no intervalo de análise, indicando que a calcinação a 500°C é capaz de volatilizar todo TBA⁺ presente anteriormente na estrutura das NF/TBA⁺. A Figura 5.3.4 apresenta as curvas de TG de todas as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas com a identificação da % de perda de massa de TBA⁺ e desidroxilação na faixa de 150°C a 500°C.

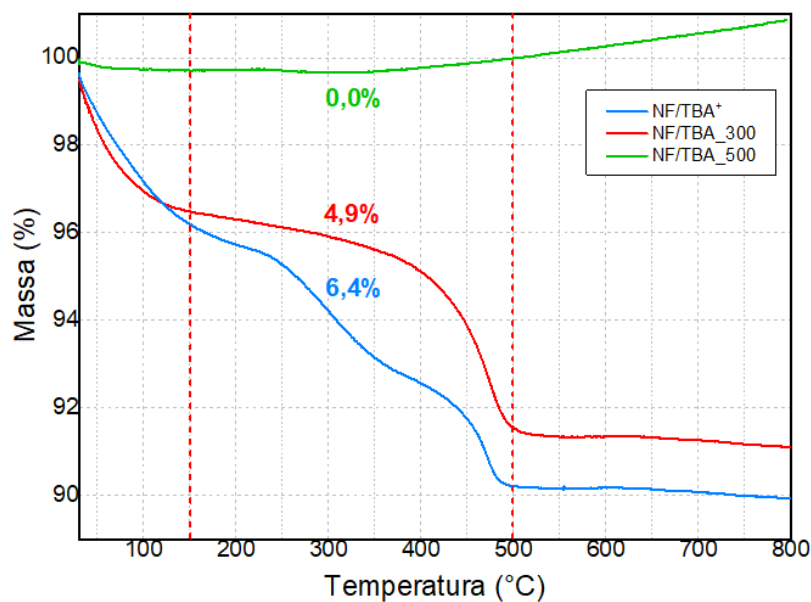


Figura 5.3.4: Curvas de TG das amostras de NF/TBA⁺, NF/TBA_300 e NF/TBA_500. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de provável volatilização do TBA⁺.

5.3.2.

Estudo das propriedades ópticas e fotoelétricas

A Figura 5.3.5 mostra as imagens dos pós das amostras NF/TBA⁺, NF/TBA_300 e NF/TBA_500 que apresentam elevada absorção em todo o espectro visível. As curvas de DRS e o gráfico da função de Kubelka-Munk considerando transição eletrônica indireta são apresentados na Figura 5.3.6.

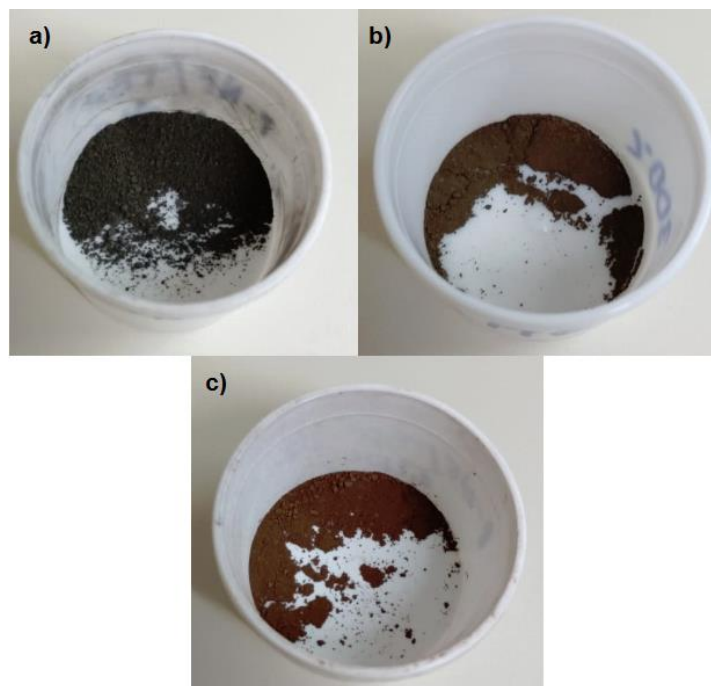


Figura 5.3.5: Amostras de a) NF/TBA+, b) NF/TBA_300 e c) NF/TBA_500.

A NF/TBA⁺ apresentou uma coloração preta, absorvância uniforme acima de 90%, ao longo da faixa espectral visível, e Bg médio de 1,15eV ($\pm 0,035$ eV) (Figura 5.3.6). A NF/TBA_300 apresentou leve diminuição na intensidade da absorvância em comprimentos superiores a 500nm, coloração marrom e Bg médio de 1,34eV ($\pm 0,01$ eV) (Figura 5.3.6). Por fim, NF/TBA_500 apresentou coloração marrom avermelhado, redução da intensidade de absorvância em comprimentos de onda superiores a 550nm e Bg médio de 1,57eV ($\pm 0,01$ eV).

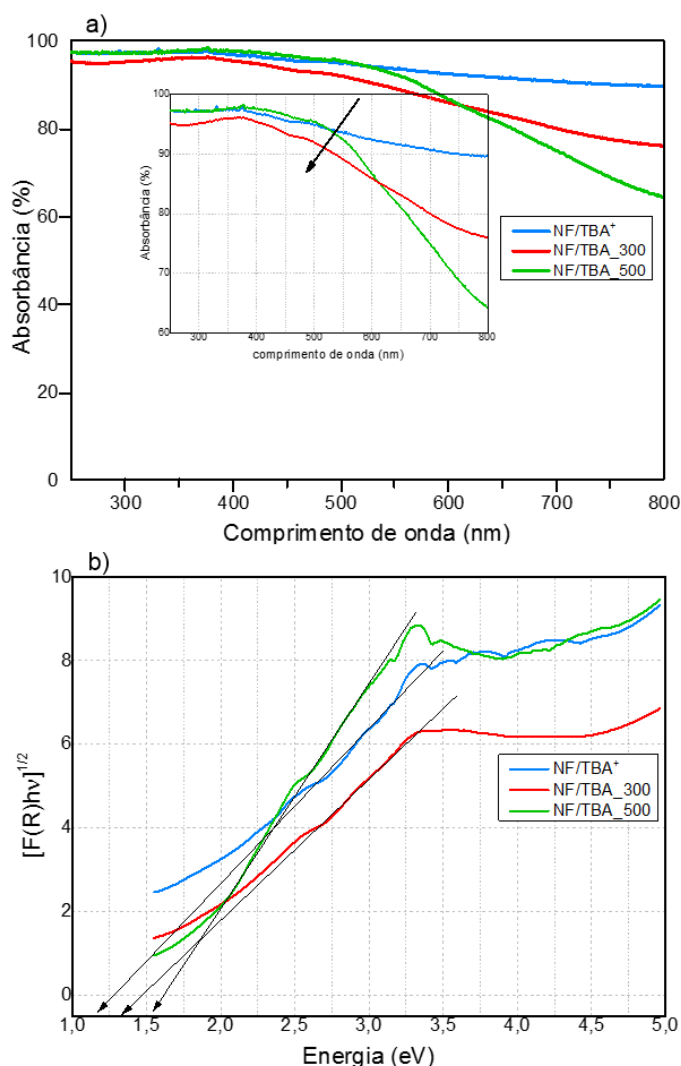


Figura 5.3.6: a) Curvas de DRS e b) gráficos de Kubelka-Munk das nanofolhas NF/TBA⁺, NF/TBA₃₀₀ e NF/TBA₅₀₀.

Os resultados de DRS e o aumento da Bg torna evidente que a presença de TBA⁺ impacta positivamente a absorção de luz visível por parte das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas. Desta forma, pode ser proposto que os elétrons da HOMO do TBA⁺ são excitados para BC das nanofolhas de ferrititanato, uma vez que, as moléculas de TBAOH são incolores sendo, consequentemente, incapazes de absorver energia no espectro de luz visível.

Contudo, foi revelado que não são os cátions de TBA⁺ que causam a sensibilização no espectro visível, devido ao fato da NF/TBA₅₀₀ ser isenta da TBA⁺ e também apresentar sensibilização no espectro visível. Por outro lado, a existência da fase hematita, confirmada pelo padrão de DRX, é capaz de absorver luz visível (Bg=2,1eV) (19). Sendo assim, a hematita é responsável por uma

parcela importante da absorção no espectro visível por parte das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas.

Outra informação relevante extraída da Figura 5.3.6 foi a presença de um ombro suave entre 460nm (2,7eV) e 530nm (2,3eV) presente nas amostras de NF/TBA⁺, NF/TBA_300 e NF/TBA_500 indicativo da transição eletrônica dos subníveis d-d do metal de transição Fe³⁺. (58,59)

Os espectros apresentados pela análise de PL para as NF/TBA⁺ e NF/TBA_300 (Figura 5.3.7) revelaram que ambas as amostras possuem emissão pouco intensa de fótons na região do visível, principalmente em comprimentos de ondas superiores a 500nm. Contudo, as nanofolhas esfoliadas assim como as nanopartículas de TiO₂ (observado na Figura 4.3.11) apresentaram uma banda de emissão, na região do violeta e azul, centrada em 440nm (2,8eV), sendo referente ao desdobramento do subnível energético 3d do Fe³⁺ (metal de transição) provocando a recombinação dos pares e⁻/h⁺ entre os subníveis E_g e 2T_g do Fe³⁺. No entanto, emissão centrada em 440nm, também pode ser atribuída a presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina dos semicondutores à base de titânio, como por exemplo vacâncias de oxigênio (V_O•) e titânio trivalente (57)(17).

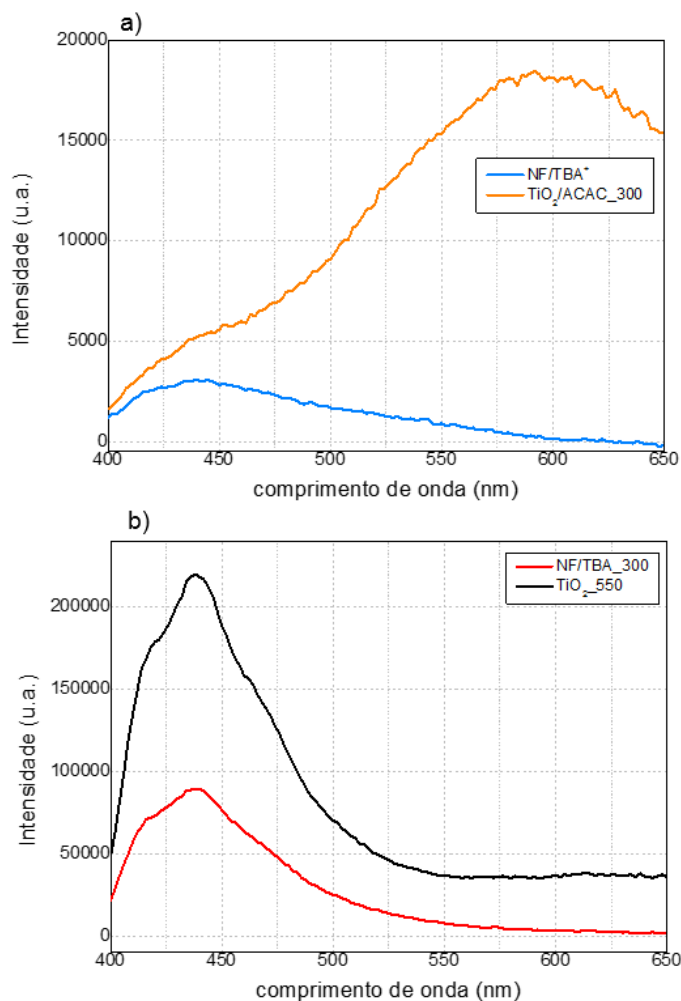


Figura 5.3.7: Análise de fotoluminescência das nanofolhas a) NF/TBA+ e b) NF/TBA_300.

Outro aspecto importante observado, ao contrário do esperado, foi que não houve emissão devido a presença de hematita ($B_g=2,1\text{eV}$) (19) detectada na análise de DRX podendo ser explicada pela injeção dos elétrons da BC da hematita para a o subnível E_g do Fe^{3+} .

Desta forma, pode-se compreender as rotas de separação de cargas dos pares e^-/h^+ existentes nas nanofolhas. As transferência de cargas envolvem os níveis energéticos (BV e BC) das nanofolhas de ferrititanato, o desdobramento dos subníveis d-d do Fe^{3+} ($2T_g \rightarrow E_g$), os níveis energéticos da hematita e possivelmente a HOMO do TBA^+ .

5.4. Conclusões

A quantidade de íons de TBA^+ remanescente nas nanofolhas esfoliadas após as diferentes condições de calcinação evidenciaram que os íons de TBA^+ contribuem para absorção em comprimentos de ondas na região do visível entre 550nm a 750nm contribuindo para a fotogeração de pares e^-/h^+ .

As propriedades estruturais, óticas e fotoelétricas observadas para as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas por TBA^+ são indicativos consistentes para compreensão da utilização ou não utilização dessas amostras como hóspedes para a síntese de nanohíbridos pilarizados, uma vez que, foram evidenciados diferentes mecanismos de absorção no espectro de luz visível devido à presença íons de Fe^{3+} (subníveis d-d), íons de TBA^+ e hematita.

Dessa forma, é esperado que as nanofolhas quando utilizadas como um dos componentes de nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita e um complexo de transferência de cargas possam agir positivamente ou negativamente nas aplicações fotocatalíticas

O impacto positivo pode ocorrer pela existência de um eficiente mecanismo de separação de cargas proporcionado pelo subnível energético E_g do Fe^{3+} capaz de reduzir a taxa de recombinação e^-/h^+ e pela presença da fase hematita ser capaz de formar espécies altamente oxidantes (OH^*) na sua BV quando expostas a luz visível. Contudo, as nanofolhas esfoliadas podem prejudicar a atividade fotocatalítica por apresentarem mais possibilidades de rotas de transferência de elétrons diminuindo o tempo de interação dos ROS com as moléculas no ambiente que devem ser fotodegradadas; nesse entendimento, os subníveis d-d do Fe^{3+} e a BC e a BV da hematita agem apenas como centros de recombinação e trapeadores de elétrons inibindo a formação de O_2^* .

Por fim, a avaliação do presente estudo com relação as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas propõem como trabalhos futuros, a realização da análise de adsorção e dessorção de N_2 e a medição da foto-oxidação dos gases NO_x sob luz visível para as amostras de NF/TBA_300 e NF/TBA_500, a fim de melhor compreender a funcionalidade fotocatalítica das nanofolhas de ferrititanato. É sugerido também o recobrimento de óxidos de titânio, previamente sintetizados, com os íons de TBA^+ para confirmação da capacidade de sensibilização no espectro visível observado pela presença de TBA^+ .

6.

Nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e de nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona

6.1.

Introdução

Atualmente, o desenvolvimento de semicondutores com elevada atividade fotocatalítica não está limitado à síntese de materiais com apenas uma única fase ou morfologia (60)(42). A síntese de heterojunções entre semicondutores busca ultrapassar algumas das principais barreiras para viabilização comercial da fotocatalise através do aumento da área superficial, eficiente absorção do espectro solar e redução da taxa de recombinação entre elétrons livres e buracos (e^-/h^+). (7)(8)(19)(36)

Estudos desenvolvidos recentemente por Habran et al. (7)(8) obtiveram sucesso na síntese de um novo nanohíbrido sensível à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplados a um complexo de transferência de cargas (CTC) de TiO_2 -ACAC. Os nanohíbridos foram sintetizados através de duas rotas de química branda distintas. Uma das sínteses utilizou como componente para obtenção do CTC o sol de TiO_2 (dispersão aquosa de titânio para a síntese de nanopartículas de anatásio pela rota sol-gel) e a outra síntese utilizou o xerogel de TiO_2 (pó nanométrico de anatásio resultante da síntese sol-gel após secagem a $100^\circ C$ por $\sim 12h$). Ambos os precursores do CTC foram acoplados as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas para a síntese de dois nanohíbridos distintos. Os nanohíbridos sintetizados pela mistura do sol de TiO_2 com às nanofolhas de ferrititanato esfoliadas foi nomeado como HM-2 e o sintetizado pela mistura do xerogel de TiO_2 foi nomeado como HM-1.

Em decorrência das distintas metodologias de síntese os resultados obtidos para a foto-oxidação dos gases poluentes NO_x sob irradiação de luz visível foram diferentes. O HM-1 obteve conversão de 40% durante um intervalo de 40 min

antes da desativação gradativa do fotocatalisador, enquanto o HM-2 apresentou conversão inferior a 10% para o mesmo intervalo de tempo.

Habran (8) também sintetizou, via mistura física, um nanohíbrido à base de ferrititanato em camadas bidimensionais e um CTC de TiO₂-ACAC denominado como MF com capacidade de conversão dos gases NO_x 7,5 vezes maior, no espectro visível, que o fotocatalisador padrão P25 (TiO₂).

As respostas fotocatalíticas para esses nanohíbridos citados acima demonstram que esta é uma linha de pesquisa promissora. Contudo, as razões molares de Ti nas nanopartículas de TiO₂-ACAC (CTC) em relação as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas não foram as mesmas para os nanohíbridos sintetizados por diferentes rotas, sendo de 19 para HM-1, 26 para HM-2 e 9 para MF. Dessa forma, não obteve-se uma explicação conclusiva para as diferenças de desempenho fotocatalítico encontrados.

Posto isso, Habran et al. (7) propuseram, para trabalhos futuros, a síntese destes nanohíbridos com diferentes razões $R_{Ti} = \frac{[Ti]_{\text{anatásio}}}{[Ti]_{\text{nanofolhas}}}$ de forma sistemática a fim de caracterizar, comparar e compreender as respostas fotocatalíticas das distintas rotas de síntese e das diferentes razões R_{Ti}.

O presente estudo optou pela síntese dos nanohíbridos conforme as rotas de mistura física e química branda modificada (realizada para HM-1). Cada rota foi estudada para as razões molares R_{Ti} iguais a 10, 5 e 2. As caracterizações realizadas buscam compreender a influência das diferentes rotas de síntese e das diferentes razões de R_{Ti} sobre as propriedades estruturais, óticas e fotoelétricas dos nanohíbridos e assim propor uma explicação para as diferenças no grau de foto-oxidação do gás NO_x.

6.2.

Materiais e Métodos

6.2.1.

Síntese dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e de nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona

Os nanohíbridos sensíveis à luz visível foram sintetizados a partir do acoplamento entre as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas secas e as

nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona (Xerogel) (7)(8). As amostras foram obtidas pela rota de mistura física e pela rota de química branda, os nanohíbridos sintetizados foram nomeados como MF e HM-1, respectivamente. As amostras MF e HM-1 foram sintetizadas com razões molares R_{Ti} iguais a 10, 5 e 2. Os nanohíbridos com $R_{Ti}=10$ foram nomeados como MF R10 e HM-1 R10, os com $R_{Ti}=5$ de MF R5 e HM-1 R5 e os com $R_{Ti}=2$ de MF R2 e HM-1 R2.

A mistura física consiste em misturar os componentes secos em um grau de ágata, por 40min e posteriormente levar o composto final um tratamento térmico a 300°C, por 2h.

Por outro lado, a rota de química branda, foi realizada em meio aquoso para prover maior interação entre os componentes dos nanohíbridos durante sua síntese. As NF/TBA⁺ sofrem uma nova dispersão para garantir a desaglomeração das nanofolhas esfoliadas durante 5h sendo agitadas pelo dispersor Ultra-Turrax IKA 25T a 3600 rpm em meio aquoso com a utilização de água deionizada. Separadamente as nanopartículas de Xerogel são dispersas em água deionizada sob agitação magnética, por 30min. Após as 5h, a dispersão de NF/TBA⁺ é colocada em um novo recipiente e mantida sob agitação magnética. Logo em seguida, a dispersão de TiO₂/ACAC é adicionada lentamente, gota a gota, na dispersão de NF/TBA⁺. A solução final é mantida a 60°C sob agitação magnética vigorosa, por 24h para proporcionar uma possível restauração da estrutura pilarizada. Foi estabelecido para a solução final, contendo nanofolhas e nanopartículas, uma concentração de sólidos (g/g) de 1%. Posteriormente, o nanohíbrido é decantado através de centrifugação a 5800rpm, por 30min, com o auxílio de uma solução de 1:1 v/v de água deionizada e de etanol, pureza $\geq 99,8\%$ (Sigam-Aldrich), secos em temperatura ambiente e por fim, são calcinados a 300°C, por 2h.

A Tabela 6.2.1 abaixo reúne as diferentes massas de NF/TBA⁺ e Xerogel utilizadas para síntese de cada um dos nanohíbridos com suas respectivas razões R_{Ti} . Os cálculos para obtenção destas massas que garantem R_{Ti} de 10, 5 e 2 são descritas no apêndice A.

Tabela 6.2.1: Quantidades em massa de NF/TBA⁺ e Xerogel para obtenção de nanohíbridos com razões molares de [Ti]anatásio/[Ti]nanofolhas iguais a 10, 5 e 2.

Nanohíbridos	Razão molar (R _{Ti})	Massa (mg)	
		Xerogel	NF/TBA ⁺
HM-1_R2	2	500	505
MF_R2			
HM-1_R5	5	715	289
MF_R5			
HM-1_R10	10	840	170
MF_R10			

6.2.2. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização empregadas para avaliar as estruturas cristalinas dos nanohíbridos foram a análise de DRX em intervalos de 2θ variando de 5° a 80° , em passos de $0,02^\circ$ com 2s de aquisição dos dados e a análise de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) onde as amostras em pó foram fixadas entre duas folhas de Kapton e avaliadas durante 6h sob vácuo com objetivo de adquirir informações em ângulos de difração (2θ) inferiores a 3° . O equipamento utilizado na análise de DRX foi o mesmo apresentado na seção 4.2 enquanto na análise de SAXS foi utilizado um Nanostar SAXS da Bruker, equipado com detecto Vantec 2000 operando com radiação de Cu K α a 40kV e 35 mA. Os dados resultantes do SAXS foram corrigidos pelo espalhamento do Kapton e tratados com o Software Sasview.

Os nanohíbridos também foram analisados por TG, DSC e adsorção-desorção (fisissorção) de N₂ através da mesma metodologia e equipamentos descritos no seção 4.2.2 para melhor caracterização da morfologia dos semicondutores.

A caracterizações óticas e fotoelétricas foram realizadas pela análise de DRS e de PL sob as mesmas condições apresentadas na seção 4.2.2.

Os nanohíbridos HM-1 R10, HM-1 R5 e MF R10 tiveram seus potenciais fotocatalíticos analisados conforme descrito na seção 4.2.3. Os outros nanohíbridos não foram avaliados em decorrência de problemas técnicos relativos a intemperes climáticas que afetaram o laboratório de fotocatalise localizados na PUC-Rio.

6.3.

Resultados e Discussões

6.3.1.

Estudo da estrutura

Os padrões de DRX de todos os nanohíbridos (Figura 6.3.1 e Figura 6.3.2) sintetizados evidenciaram a presença das linhas de difração referente a fase anatásio (PDF 01 89-4921) (7) e referente a estrutura das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas conforme reportado anteriormente por Marinkovic et al. (39). O padrão de DRX apresentou-se como indicativo da existência de nanopartículas de anatásio (componente I) decorando as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas (componente II) sem a restauração da estrutura em camadas (pilarizadas), com a distância de periodicidade observável por DRX alto ângulo, além da presença da fase hematita confirmada pela linha de difração em 2θ igual a $32,6^\circ$ e a $35,6^\circ$.(7)

A Figura 6.3.1 apresenta os difratogramas das amostras MF, $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ e NF/TBA₃₀₀ podendo ser observado que a diminuição da R_{Ti} (aumento da massa de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas na síntese das heterojunções) promove a intensificação das linhas características da hematita e as linhas de difração no intervalo de 2θ variando de 30° a 35° , referentes ao componente II (nanofolhas de ferrititanato esfoliadas).

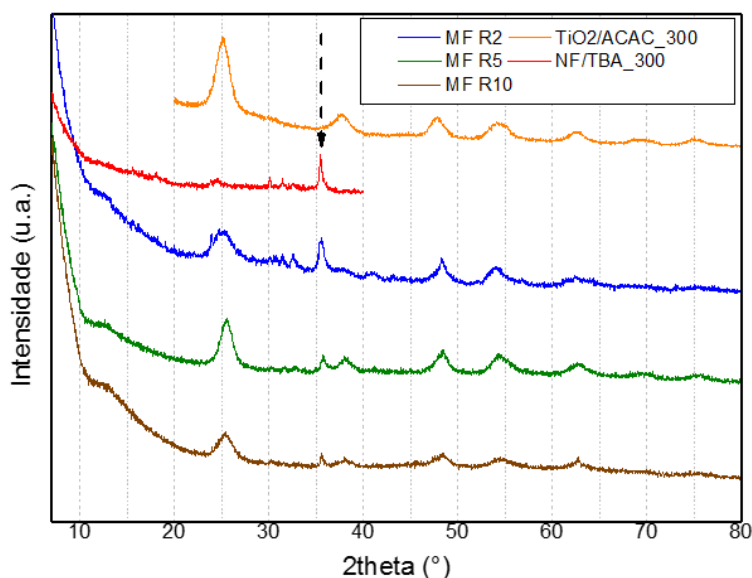


Figura 6.3.1: Padrão de DRX das amostras MF R10, MF R5, MF R2, TiO₂/ACAC_300 e NF/TBA_300. A seta em $2\theta=35,6^\circ$ indica a linha característica da fase hematita

A Figura 6.3.2 mostra os padrões de DRX das amostras HM-1, TiO₂/ACAC_300 e NF/TBA_300. A análise de DRX dos nanohíbridos HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2, assim como nos difratogramas dos nanohíbridos MF, evidenciam a intensificação das linhas características das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas em 2θ igual a 30° , $31,5^\circ$, $32,6^\circ$ e $35,6^\circ$. Para os nanohíbridos com mesma R_{Ti} é observado que não existe diferenciação do padrão de DRX, uma vez que, a relação da intensidade das linhas de difração da fase anatásio em relação a intensidade das linhas características das nanofolhas de ferrititanato se mantém as mesmas.

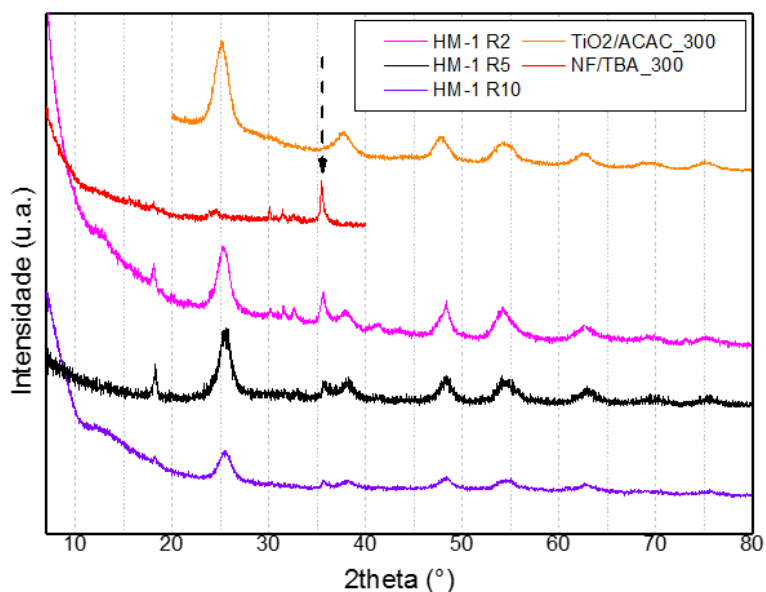


Figura 6.3.2: Padrão de DRX das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, TiO₂/ACAC_300 e NF/TBA_300. A seta em $2\theta=35,6^\circ$ indica a linha característica da fase hematita

Os nanohíbridos podem ser adicionalmente caracterizados pela análise de SAXS, posto que, é uma análise capaz de adquirir difrações de raios-x em baixos ângulos, revelando a existência de distâncias intercamadas em $2\theta < 3^\circ$ para determinados materiais. A análise de SAXS (Figura 6.3.3 e Figura 6.3.4) realizada nos nanohíbridos revelou que todos apresentam intercamadas com dimensões menores que 10nm.

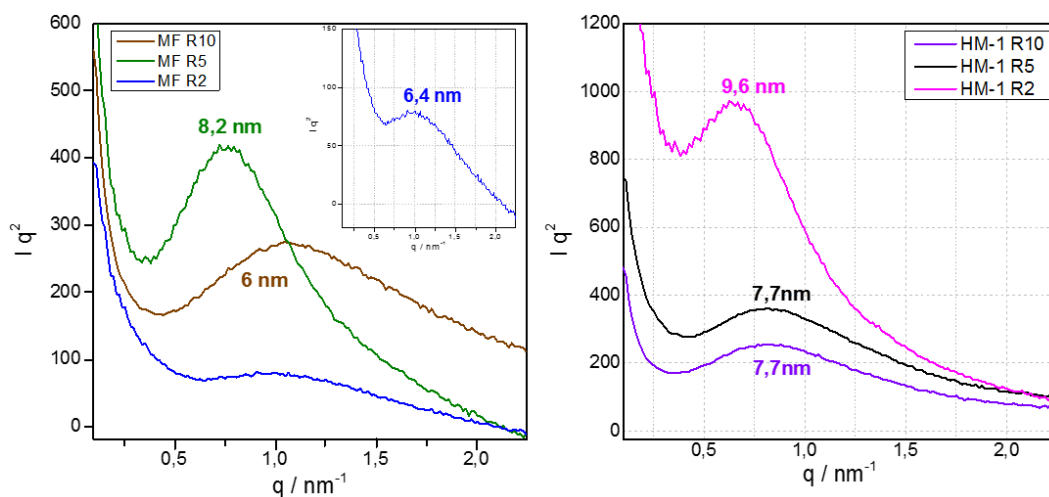


Figura 6.3.3: Análise de SAXS das amostras a) MF R10, MF R5 e MF R2 e b) HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2.

Conforme observado na Figura 6.3.3 as amostras HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2 apresentam distância intercamada de 7,8nm, 7,8nm e 9,6nm,

respectivamente. Sendo indicativo da inserção das nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ que apresentaram tamanho de cristalito de 6,6nm (conforme apresentado na seção 4.3.1) entre as camadas bidimensionais das nanofolhas, confirmando a restauração da estrutura em camadas.

Os nanohíbridos MF R10, MF R5 e MF R2 também apresentaram picos no padrão de SAXS revelando a existência de distância intercamada, sendo de 6nm, 8,2nm e 6,4nm, respectivamente. Contudo, a intensidade do espalhamento para MF R2 foi relativamente inferior aos demais nanohíbridos, sendo necessário plotar seus dados ampliados para confirmação da existência da estrutura pilarizada.

A identificação da estrutura pilarizada para as amostras MF não eram esperadas, visto que, a simples mistura dos materiais não proporcionaria interação e energia suficiente para tal restauração. No entanto, é provável que o tempo de maceração física tenha fornecido energia suficiente para a restauração da estrutura pilarizada.

Como todos os nanohíbridos apresentaram linhas de difração da fase anatásio, além de possuir espalhamento de intercamadas em baixos ângulos conclui-se que os nanohíbridos apresentam restauração parcial da estrutura pilarizada corroborando os dados apresentados por Habran et al. (7) para o nanohíbrido sintetizado com $R_{\text{Ti}}=19$.

A Figura 6.3.4 apresenta o espalhamento de todos os nanohíbridos (Fig. 6.3.4a) e do padrão de SAXS do MgO puro e cristalino (Fig. 6.3.4b), pois a evidência que óxidos cristalinos e puros não apresentam picos em baixos ângulos, elevam a confiabilidade da resposta obtida para os nanohíbridos, descartando a hipótese dos picos intercamadas serem artifícios da análise ou do equipamento.

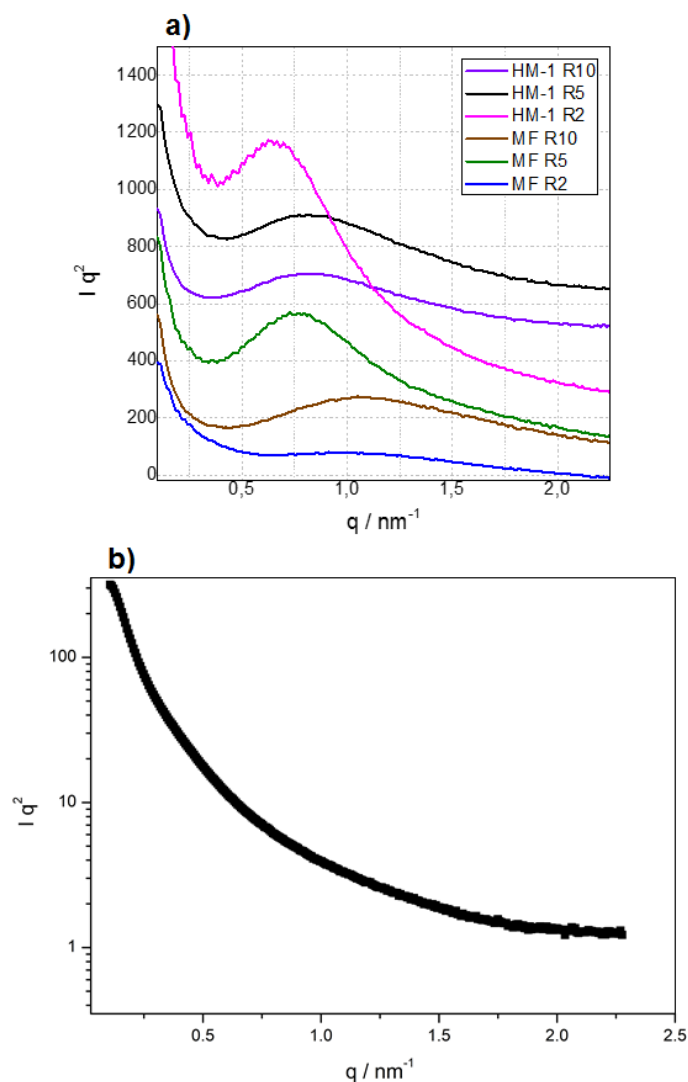


Figura 6.3.4: a) Padrões de SAXS das amostras de todos nanohíbridos e b) padrão de SAXS do MgO puro e cristalino.

As análises de TG e DSC e as curvas de DTG revelaram para as distintas rotas de sínteses e razões molares R_{Ti} dos nanohíbridos diferentes perdas de massa, indicando a desidratação em temperaturas inferiores a 150°C e volatilização de ACAC e TBA^+ em temperaturas superiores a 150°C e inferiores a 500°C .

A amostra HM-1 R10 apresentou perda de massa de 5,3% no intervalo de 150°C a 500°C referente à volatilização de ACAC e TBA^+ . A curva de DTG (Figura 6.3.5) evidenciou dois mínimos posteriormente a 150°C sendo o primeiro centrado em 328°C indicando perda de massa referente à volatilização de ACAC nas ligações TiO_2 -ACAC e um segundo em $453,4^\circ\text{C}$ refere-se a volatilização dos íons de TBA^+ fortemente ligados as nanofolhas. A curva DTG também apresentou

um ombro centrado em torno de 220°C representando outro mecanismo de perda de massa sendo referente a ligações fracas de ACAC e possível desidroxilação conforme observado na seção 4.3.1 (Figura 4.3.2)

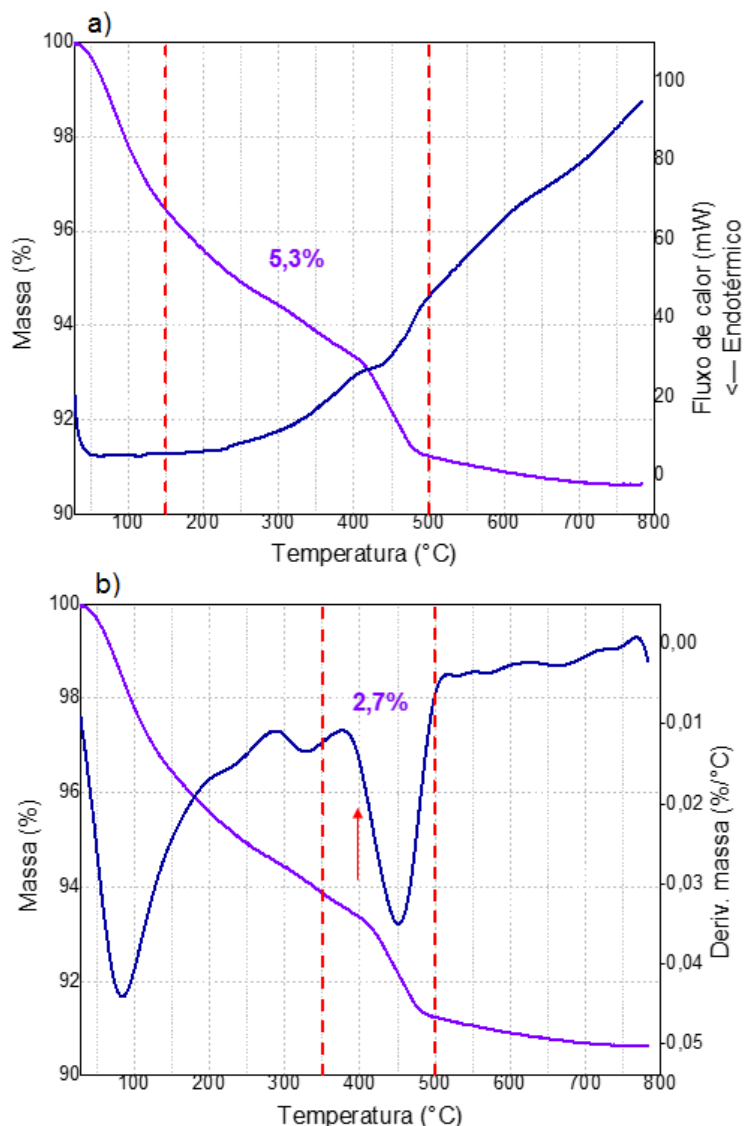


Figura 6.3.5: Figura 6.3.5: HM-1 R10. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC, TBA⁺ e uma possível desidroxilação .

As curvas de TG, DSC e DTG da amostra HM-1 R5 (Figura 6.3.6) e da amostra HM-1 R2 (Figura 6.3.7) apresentaram perda de massa mais expressiva na região entre 350°C a 500°C, sendo de 6,5% e de 7,4%, respectivamente. As curvas de DTG para ambas as amostras apresentaram mínimo centrado em ~460°C e um ombro em torno de 400°C. As curvas de DTG destes dois nanohíbridos apresentam o mesmo comportamento de perda de massa das NF/TBA_300 no intervalo de 350°C a 500°C. É observado na Figura 6.3.6 que a

amostra HM-1 R5 apresentou perda de massa entre as temperaturas de 150°C a 500°C de 8%.

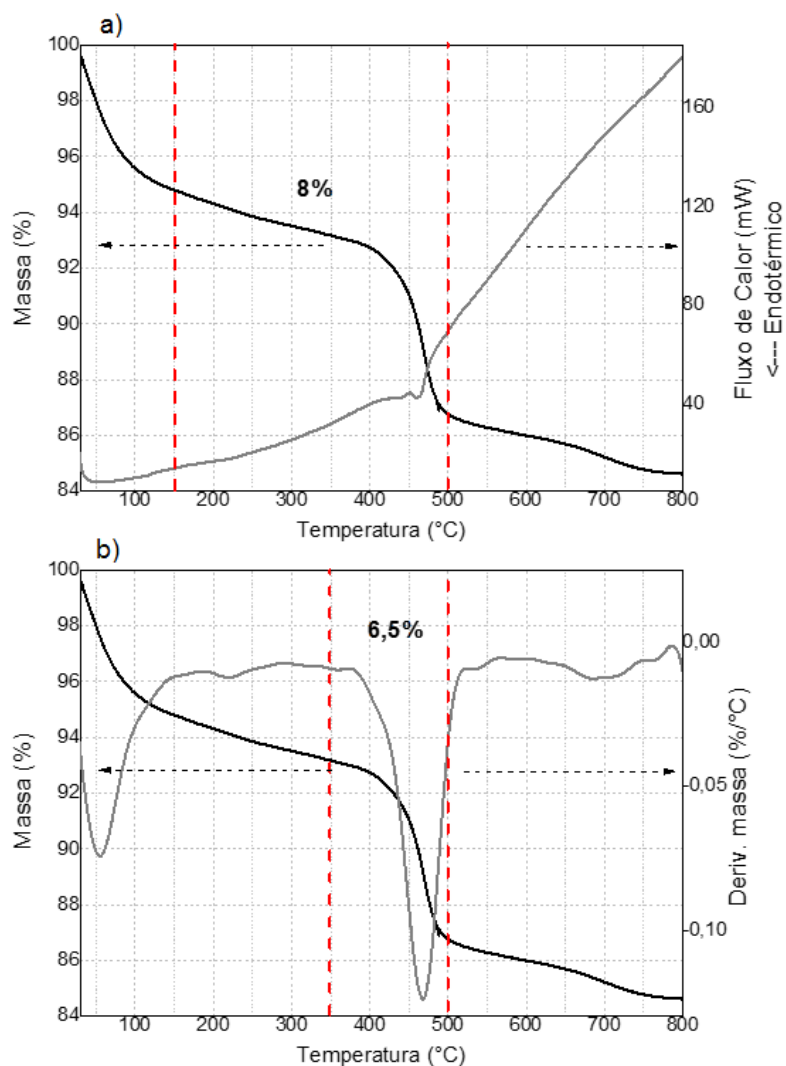


Figura 6.3.6: HM-1 R5. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺.

A análise de TG e DSC do nanohíbrido HM-1 R2 apresentou perda de massa de ACAC e de TBA⁺ (intervalo de temperatura de 150°C a 500°C) de 8,7%.

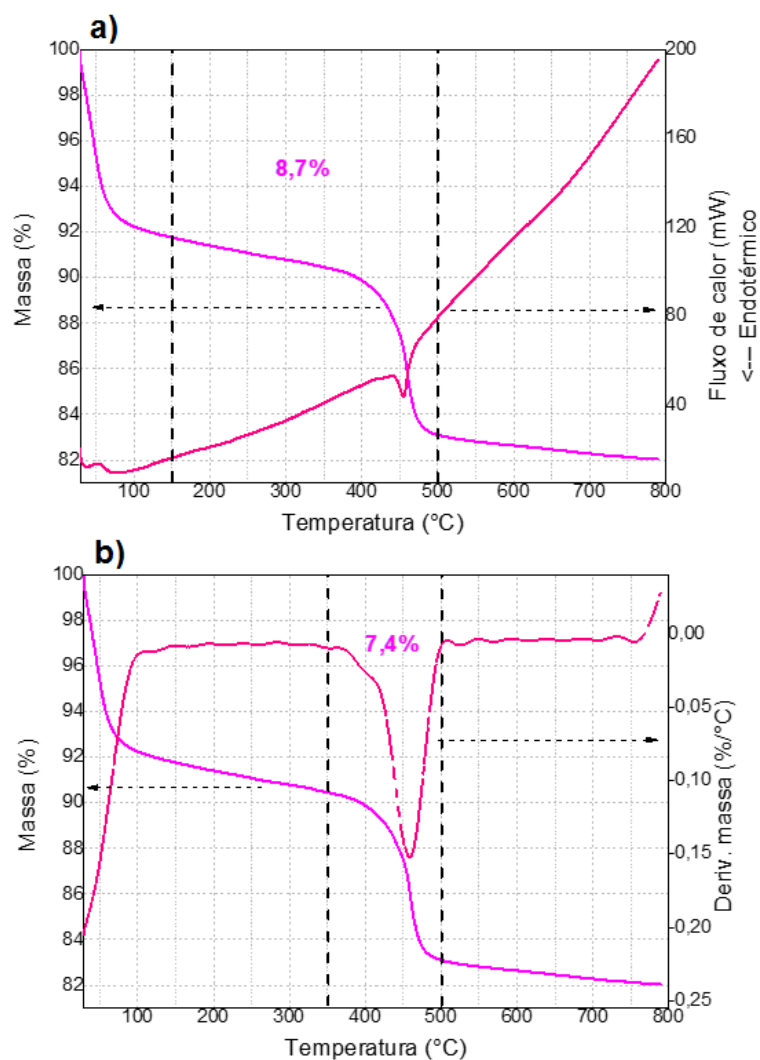


Figura 6.3.7: HM-1 R2. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas pretas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺.

Conforme, observado na caracterização das nanopartículas (seção 4.3.1) e das nanofolhas (seção 5.3.1) a soma das perdas de massa no intervalo de 150°C a 500°C dos componentes calcinados a 300°C máxima pode ser de 9,4%. Os nanohíbridos HM-1, para o mesmo intervalo, apresentaram perdas de massa inferior a essa porcentagem máxima conforme mostrado na Figura 6.3.8.

Está rota de síntese evidenciou que a maior % de perda de massa concentra-se nas mesmas temperaturas de volatilização do TBA⁺ fortemente ligado as nanofolhas de ferrititanato (350°C a 550°C). No entanto, as amostras HM-1 de razão 5 e 2 apresentaram maior % de perda de massa que as NF/TBA₃₀₀ (4,9%), sendo assim, esse acréscimo de 1,6% para HM-1 R5 e de 2,5% para HM-1 R2, relaciona-se com a presença de ACAC interagindo com o anatásio e as nanofolhas de ferrititanato no interior do volume poroso da heterojunção devido a

aglomeração desordenada das nanofolhas bidimensionais e a parcial restauração da estrutura em camadas.

Outra constatação para os nanohíbridos HM-1 foi que a redução da razão R_{Ti} propicia a síntese de materiais sem a presença das ligações fortes entre TiO_2 -ACAC, que ocorrem na faixa de 300°C a 450°C (Figura 4.3.2). Na Figura 6.3.8 são apresentadas 2 setas em 400°C evidenciando aproximadamente o início da volatilização de TBA^+ fortemente ligado às nanofolhas de ferrititanato contrastando com o fim da volatilização do ACAC fortemente ligado TiO_2 .

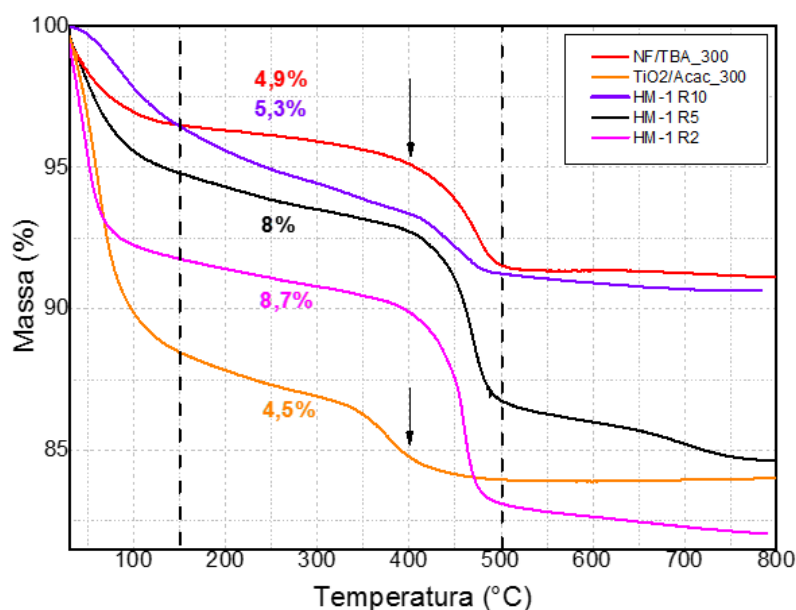


Figura 6.3.8: Curvas termogravimétricas da amostra HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, NF/TBA_300 e TiO_2 /ACAC_300. As linhas pretas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA^+ .

As curvas de TG, DSC e DTG dos nanohíbridos MF apresentaram perda de massa em temperaturas inferiores a 150°C referentes à desidratação do semiconductor e também entre 150°C e 500°C referentes a volatilização da ACAC e TBA^+ .

A MF R10 apresentou perda de massa de 5,4% na faixa de 150°C a 500°C (Figura 6.3.9). A curva de DTG (Figura 6.3.9) revelou a presença de 2 mecanismos de perda de massa distintos. O primeiro mínimo observado em 354°C relaciona-se com a volatilização da ACAC fortemente ligado ao TiO_2 e o segundo em 420°C pode ser relacionado com o ombro observado anteriormente em torno de 400°C nas NF/TBA_300 (Figura 5.3.3) indicando a volatilização de uma reduzida parcela de TBA^+ fortemente ligados as nanofolhas de ferrititanato. A MF

R10 quando comparada com à HM-1 R10 revelou que ambas possuem ACAC e TBA^+ em sua estrutura, no entanto, a perda de massa entre 150°C e 350°C sendo de 2,5% foi mais relevante na MF R10 enquanto no HM-1 R10 foi a volatilização de TBA^+ de 2,7% na faixa de 350°C e 500°C .

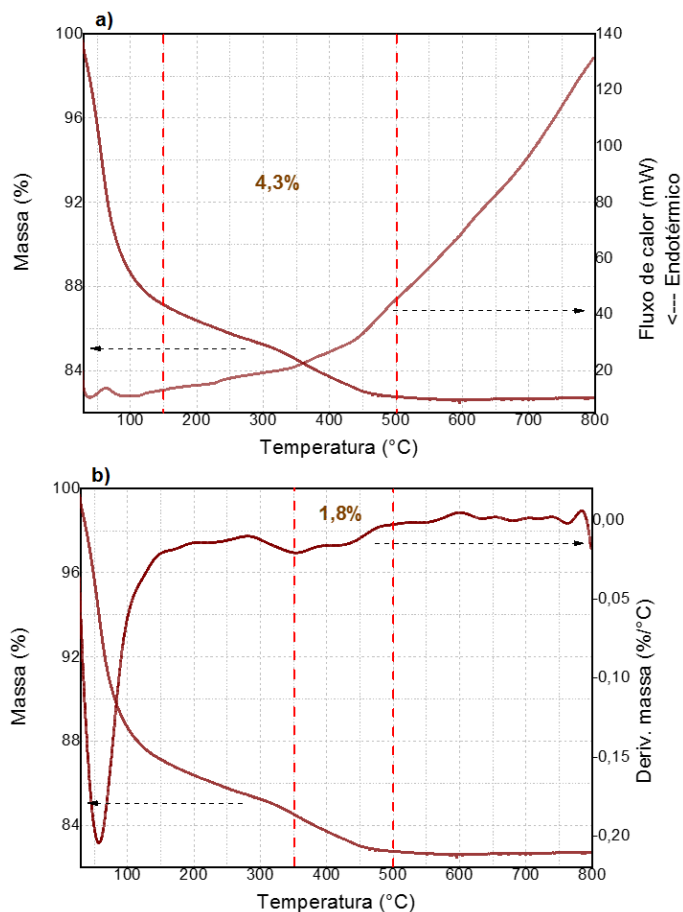


Figura 6.3.9: MF R10. a) Curva de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA^+ .

A heterojunção MF R5 indicou através de suas curvas de TG, DSC e DTG (Figura 6.3.10) que a volatilização na faixa de temperatura de 150° a 500°C foi de 2,5% sendo a menor entre todos os nanohíbridos. Esta % de perda de massa está relacionada, majoritariamente, com a volatilização do TBA^+ fortemente ligado às nanofolhas de ferrititanato.

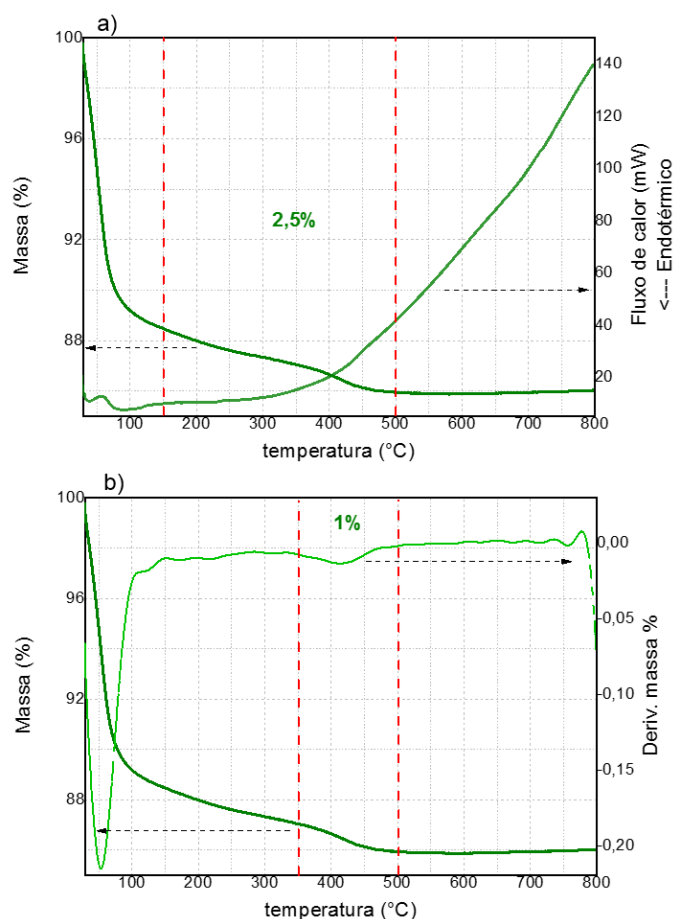


Figura 6.3.10: MF R5. a) Curvas de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺.

O nanohíbrido MF R2 apresentou para as análises de TG e DRS (Figura 6.3.12) uma perda de massa de 3,6% sendo mais expressiva entre 350°C e 500°C, sendo confirmado por um único mínimo na curva DTG, após temperaturas superiores a 150°C, situado em 420°C, exatamente como na MF R5. As MF com razões $R_{Ti}=5$ e $R_{Ti}=2$ apresentam mesmo comportamento de perda de massa.

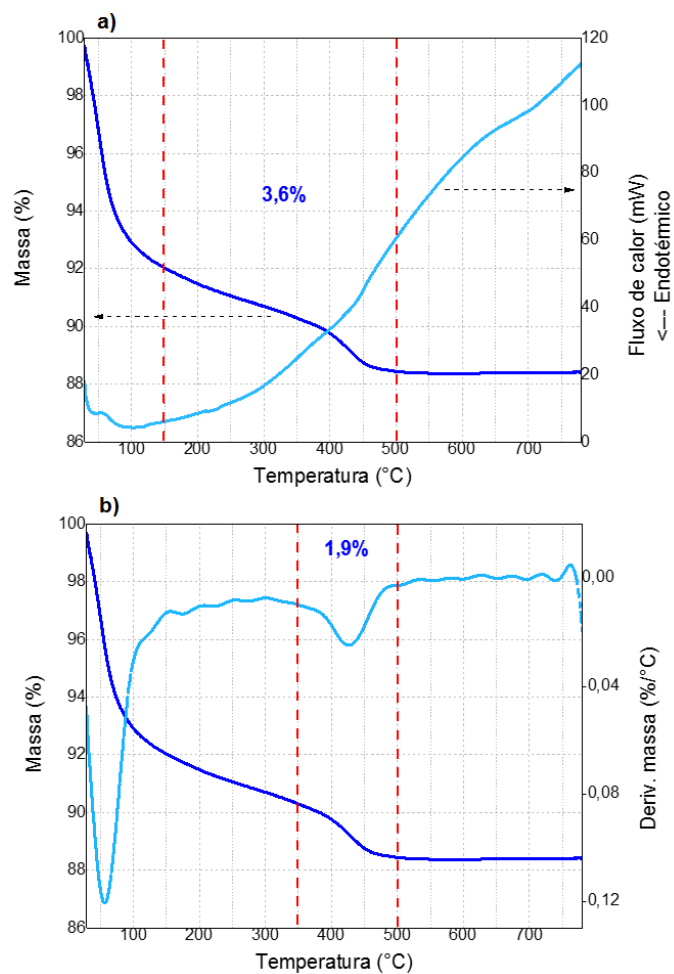


Figura 6.3.12: MF R2. a) Curvas de DSC e de TGA e b) curvas de DTG e TG. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA⁺.

A Figura 6.3.13 apresenta as curvas de termogravimetria das amostras MF, TiO₂/ACAC_300 e NF/TBA_300. É possível observar que as MF não apresentam o comportamento de perda de massa expressivo em temperaturas superiores a 450°C, diferente da NF/TBA_300 e apresentam início de volatilização mais tardio para as amostras MF R5 e MF R2 que o TiO₂/ACAC_300. Esses fatos, são fortes indícios que durante a mistura em um grau de ágata dos componentes da síntese via mistura física ocorre a volatilização de uma parte significativa das espécies ACAC e TBA⁺ da estrutura dos nanohíbridos anteriormente a calcinação a 300°C.

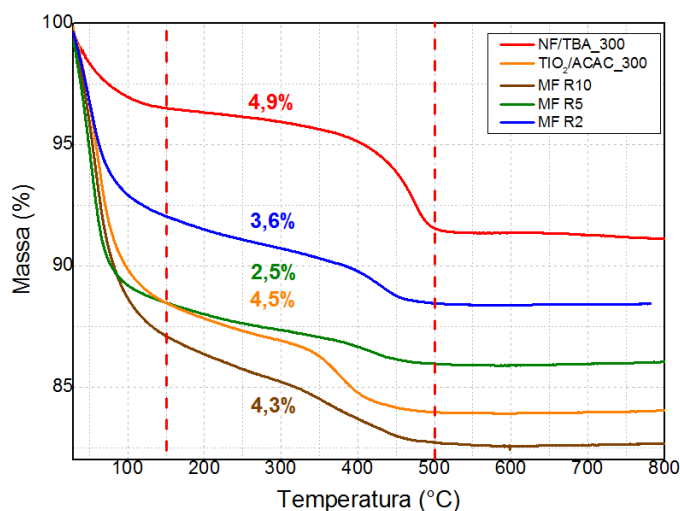


Figura 6.3.13: Curvas termogravimétricas da amostra MF R10, MF R5, MF R2, NF/TBA_300 e $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_300$. As linhas vermelhas tracejadas indicam a região de volatilização do ACAC e TBA^+ .

A partir de todas as curvas associadas a perda de massa com o aumento da temperatura para os nanohíbridos, observou-se para ambas as rotas de síntese que a redução de razão R_{Ti} e consequentemente aumento do componente II na heteroestrutura, aumentam a volatilização de TBA^+ fortemente ligado às nanofolhas (350°C a 500°C) e apenas as amostras de razão 10 apresentam volatilização de ACAC fortemente ligadas às nanopartículas (300°C a 400°C). Quando comparadas as distintas rotas de síntese foi observado que a perda de massa para a mistura física foi inferior a 4,3% indicando que durante a maceração física dos componentes provavelmente ocorre uma volatilização parcial de ACAC e TBA^+ . Por outro lado, a rota de química branda retém elevada parcela dos componentes voláteis dos precursores dos nanohíbridos, visto que, a perda de massa alcança valores de 8,7% na região de volatilização de ACAC, TBA^+ e desidroxilação.

Por fim, a caracterização textural dos nanohíbridos pôde contar com a análise por adsorção-dessorção de N_2 . Os nanohíbridos apresentaram-se como materiais mesoporosos com área superficial (S_{BET}) acima de $100\text{m}^2/\text{g}$ tendo como S_{BET} máxima $174\text{m}^2/\text{g}$ para MF R5. Nenhum deles apresentou volume microporoso e foi possível identificar a formação de um segundo diâmetro médio de poros entre 10nm a 50nm (Figuras 6.3.14b e 6.3.15b) conforme a redução na quantidade de xerogel nos nanohíbridos (redução da razão R_{Ti}). Abaixo na tabela

6.3.1 são mostrados os valores de área superficial (S_{BET}), volume mesoporoso (V_{meso}) e diâmetro médio dos poros.

Tabela 6.3.1: Propriedades texturais das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10, MF R5 e MF R2.

	HM-1 R2	HM-1 R5	HM-1 R10	MF R2	MF R5	MF R10
S_{BET} , m^2/g	103	118	152	148	174	119
V_{meso} (BJH), mL/g	0,169	0,134	0,176	0,138	0,177	0,125
Diâmetro médio de poros (BJH), nm	6,3	4,7	4,4	5,4	4,2	4,5

As isotermas dos nanohíbridos HM-1 (Figura 6.3.14) revelaram-se como uma combinação das isotermas do tipo IV(a) e do tipo II conforme classificação IUPAC (54) e de acordo com Habran et al. (7) para HM-1 com razão $R_{\text{Ti}}=19$. Para pressões relativas inferiores (P/P_0) a 0,7 as histereses foram classificadas como do tipo H2(a) característica de materiais mesoporosos com isotermas do tipo IV(a) como observado também para as nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ (Figura 4.3.6). Enquanto para P/P_0 maiores que 0,7 os nanohíbridos HM-1 R5 e HM-1 R2 apresentam histerese do tipo H3 característico de agregados de partículas planas (bidimensionais) com isoterma do tipo II. Marinkovic et al. (7) reportou para as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas (secas em temperatura ambiente) histerese do tipo H3, uma característica de materiais lamelares com poros estreitos do tipo fenda podendo esclarecer o comportamento dos nanohíbridos em P/P_0 elevados.

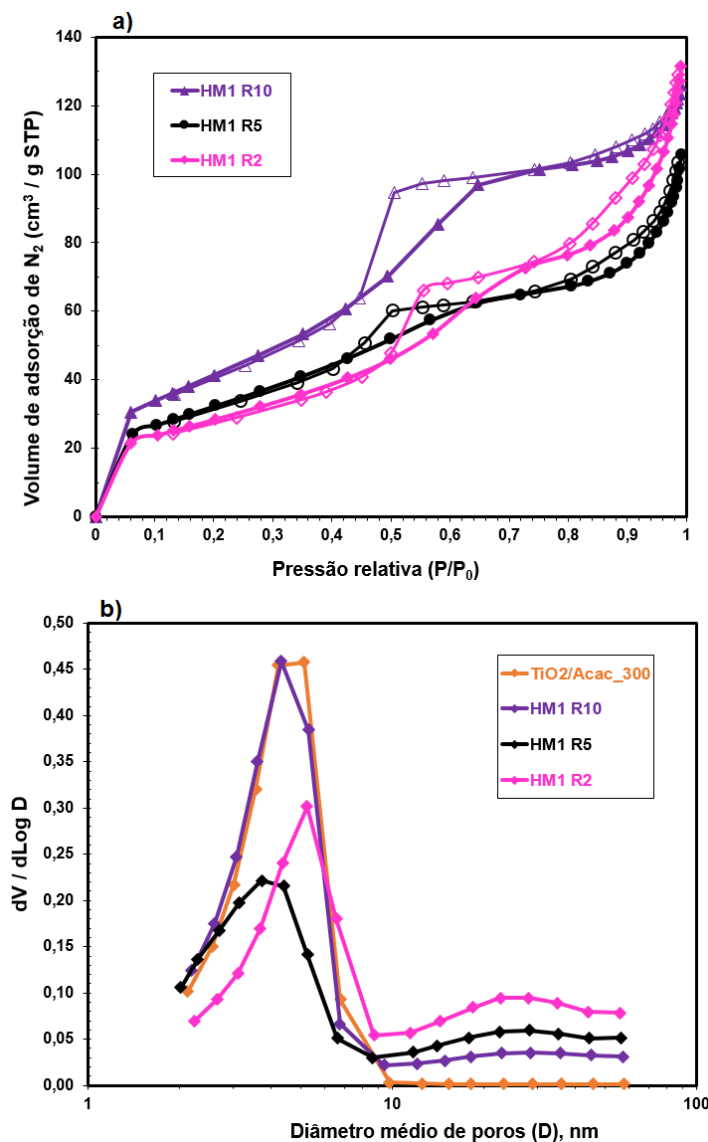


Figura 6.3.14: Nanohíbridos HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2. a) Isotermas de Fisissorção de N_2 e b) gráfico da derivada logarítmica do volume poroso pelo diâmetro médio de poros (BJH).

As isotermas dos nanohíbridos MF (Figura 6.3.15) também apresentaram-se como uma composição das isotermas do tipo IV(a) com a do tipo II conforme reportado por Habran et al. (8) para MF de razão $R_{Ti}=9$. As amostras MF R10 e MF R5 (R_{Ti} mais elevados, 10 e 5) apresentaram histerese do tipo H2(a) e as amostras MF R5 e MF R2 (R_{Ti} mais baixos, 5 e 2) apresentaram histerese do tipo H3. O comportamento reversível sem laço de histerese H3 para MF R10 e sem histerese H2(a) para MF R2 pode estar correlacionado com o aumento quantidade de nanofolhas na síntese dos nanohíbridos (redução da razão R_{Ti}) que inibem as características de adsorção e dessorção de N_2 das nanopartículas de anatásio.

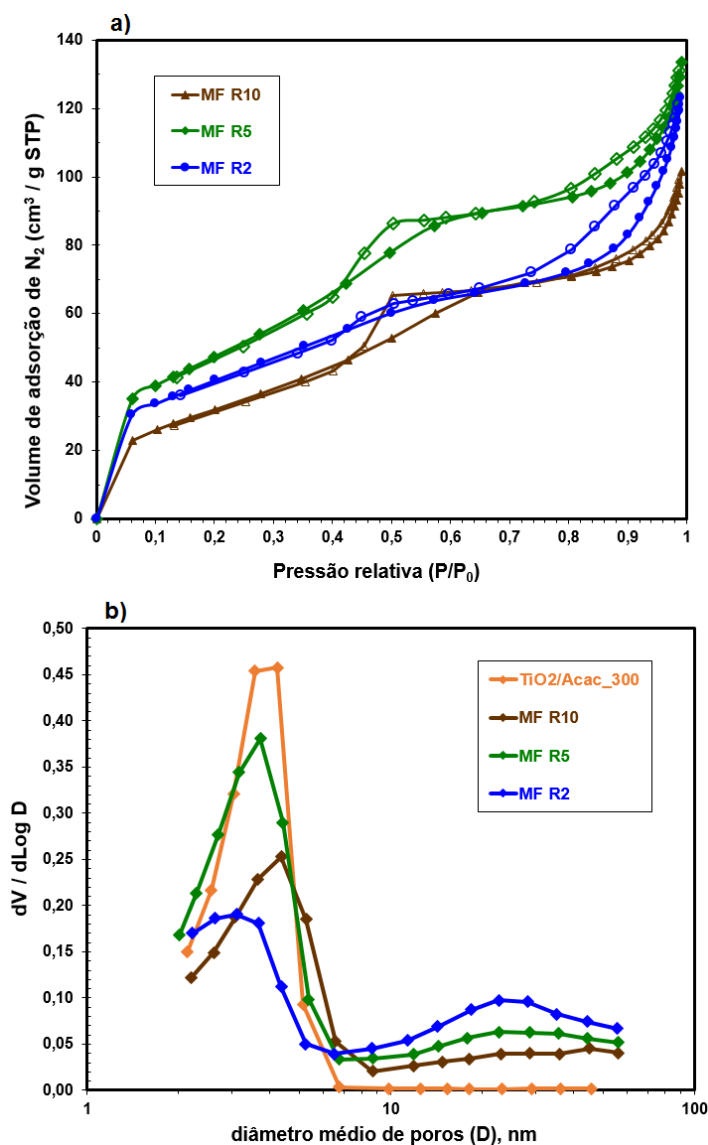


Figura 6.3.15: Nanohíbridos MF R10, MF R5 e MF R2. a) Isothermas de Fisissorção de N_2 e b) gráfico da derivada logarítmica do volume poroso pelo diâmetro médio de poros (BJH).

Todos os nanohíbridos apresentam isothermas similares, como observado nas Figuras 6.3.14 e 6.3.15, sendo elas uma composição das características das isothermas dos componentes individuais, visto que o $TiO_2/ACAC_{300}$ apresentou isoterma do tipo IV(a) com histerese do tipo H2(a) (seção 4.3.1) e as NF/TBA^+ apresentaram isothermas do tipo IV(a) com histerese do tipo H3 como reportado em (7).

6.3.2.

Estudo das propriedades óticas e fotoeletrônicas

As amostras dos nanohíbridos de razão $R_{Ti}=10$ apresentaram coloração cinza claro e com a diminuição da razão R_{Ti} (aumento da quantidade de nanofolhas) houve intensificação da absorção de luz visível deixando os nanohíbridos mais escuros e amarronzados. As imagens obtidas dos pós dos nanohíbridos não representaram bem a coloração observada macroscopicamente, dessa forma não são apresentadas neste estudo.

As análises de DRS de todos os nanohíbridos são apresentadas na Figura 6.3.16 onde é possível observar que a redução da razão R_{Ti} aumenta a absorção no espectro visível, tanto para as amostras MF, quanto para as HM-1. É revelado, também, a existência de um pico suave de absorção entre 460nm e 530nm como visto, anteriormente, nas amostras de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas na seção 5.3.2, referente à transição eletrônica dos subníveis d-d do Fe^{3+} . (57,58)

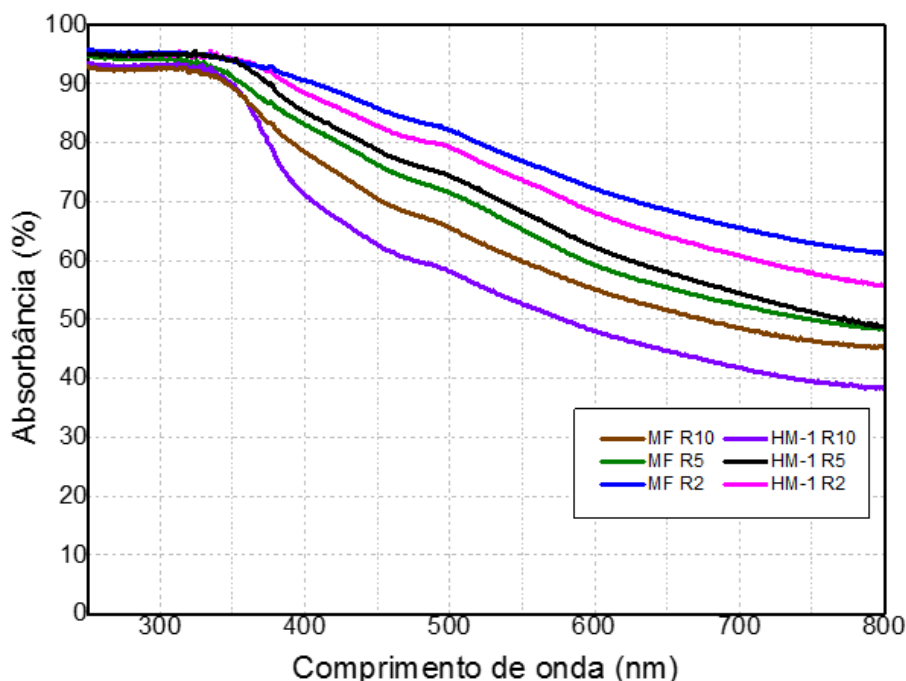


Figura 6.3.16: As curvas de DRS das amostras HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10, MF R5 e MF R2.

As amostras HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2 apresentaram B_g de 2,93eV, 2,49eV e 2,42eV, respectivamente. As curvas de Kubelka-Munk para as amostras HM-1 evidenciaram que a redução da razão R_{Ti} reduzem a banda proibida desses semicondutores esclarecendo a influência das nanofolhas e dos íons de TBA^+ na

absorção do visível. No entanto, a elevada Bg da amostra HM-1 R10, ao contrário do esperado, não aproximou-se da Bg da amostra TiO₂/ACAC_300 mesmo apresentando volatilização de ACAC entre 300°C e 400°C, de acordo com a análise de TG. Além deste fato, as Bg das amostras HM-1 R5 e HM-1 R2 revelaram-se significativamente superiores as Bg dos componentes individuais sendo de 1,34eV para as NF/TBA_300 e de 1,35eV para o TiO₂/ACAC_300. A Figura 6.3.17 apresenta as curvas da função Kubelka-Munk para todos os nanohíbridos.

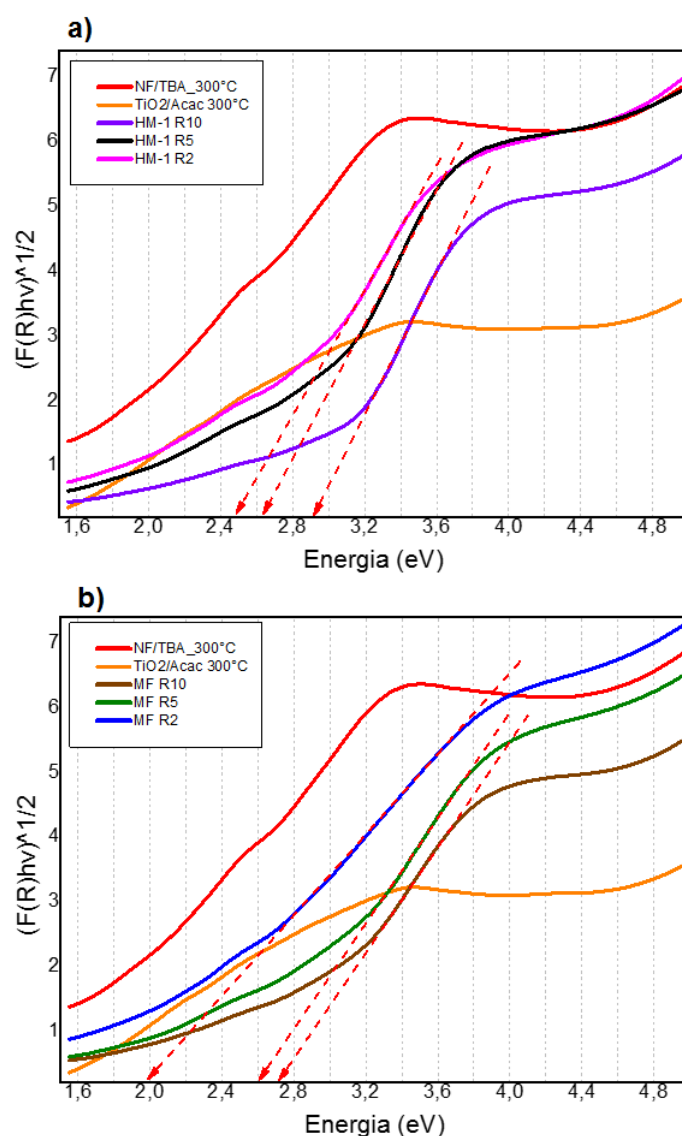


Figura 6.3.17: Gráficos de Kubelka-Munk das amostras TiO₂/ACAC_300, NF/TBA_300. a) HM-1 R10, HM-1 R5 e HM-1 R2 e b) MF R10, MF R5 e MF R2.

As amostras MF R10, MF R5 e MF R2 apresentaram Bg de 2,67eV, 2,56eV e 1,9 eV, respectivamente. Assim como proposto para as amostras HM-1,

a redução dos valores das B_g para os nanohíbridos MF ocorrem devido ao aumento da presença de nanofolhas de ferrititanato na heteroestrutura (redução da razão R_{Ti}).

É importante também relatar, observando a Figura 6.3.17, a existência de uma outra região linear, não tão evidente, nos gráficos de Kubelka-Munk entre as energias de 2,6eV a 3,2eV que resultariam em B_g em torno de 1,5eV para todos os nanohíbridos aproximando-se dos valores de B_g dos componentes individuais e confirmando a complexidade das transferências cargas para a heterojunção devido aos diferentes subníveis energéticos no interior das bandas proibidas das nanofolhas e nanopartículas como apresentado nos capítulos 4 e 5 e reportado por Habran et al. (7).

Os espectros de PL de todos os nanohíbridos (Figura 6.3.18) apresentaram uma banda de emissão em 440nm (2,8eV) como visto anteriormente nos espectros de PL das nanopartículas (seção 4.3.2) e nanofolhas (seção 5.3.2).

Este pico em 440nm pode ser explicado pela combinação de dois mecanismos de emissão de fótons. Uma das emissões pode ser provocada pela recombinação entre os subníveis d-d do Fe^{3+} na estrutura das nanofolhas de ferrititanato (57) e o outro pela presença vacâncias de oxigênio (SETOV, V_O^{\bullet}) na estrutura octaédrica (TiO_6) de Ti^{4+} e O^{2-} promovendo a formação de subníveis energéticos logo abaixo da BC da titânia sendo compensadas pela presença de vacâncias com carga efetiva negativa de titânio formando subníveis energéticos logo acima da BV da titânia (12).

A análise de PL (Figura 6.3.18) revelou que apenas o nanohíbrido MF R10 apresenta fotoluminescência significativa para comprimentos de onda maiores que 500nm. O espectro de PL da MF R10 apresenta banda de emissão centrada em 546nm ($\sim 2,3$ eV). Quando comparado com o espectro do $TiO_2/ACAC_{300}$ (2,1eV) é observado que existe um suave deslocamento do pico de emissão de $\sim 0,2$ eV para 2,3eV sendo indício que a ACAC remanescente na heterojunção com perda de massa de 1,7% entre as temperaturas de 300°C e 400°C (Figura 6.3.9), contribuem com a injeção de elétrons da HOMO do ACAC para a BC do anatásio e possivelmente para a B_g das nanofolhas de ferrititanato devido a interação da ACAC no interior do volume poroso e na estrutura pilarizada restaurada.

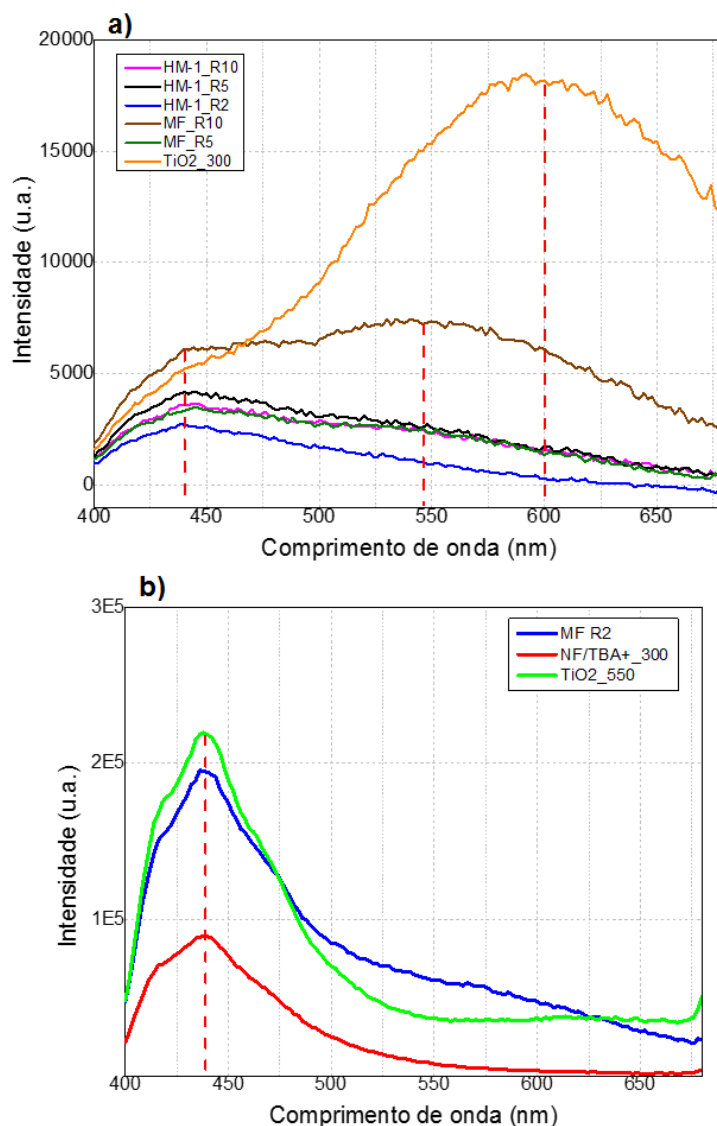


Figura 6.3.18: Espectros de fotoluminescência das amostras a) HM-1 R10, HM-1 R5, HM-1 R2, MF R10 e MF R5 e b) MF R2

As amostras MF R5 e MF R2 assim como as três amostras de HM-1 não apresentaram fotoluminescência em comprimentos de ondas maiores a 500nm. A existência de uma possível quantidade de TBA⁺ e ACAC residual nas amostras MF R5 e MF R2 não são capazes de fotogerar pares e^-/h^+ significativos para elevar a intensidade do espectro PL. Outro aspecto abordado para as nanofolhas de ferrititanato conforme seção 5.3.2 e nas referências (7) e (8) é a presença de um forte mecanismo de separação de carga caracterizado pela baixa intensidade dos espectros de PL. As rotas de separação de cargas pode ser compreendida devido a existência dos subníveis E_g do Fe^{3+} logo abaixo da BC das nanofolhas de ferrititanato, o subnível das vacâncias de oxigênio (SETOV) logo a baixo da BC

das nanopartículas de anatásio, além da presença da Bg das nanofolhas, nanopartículas e hematita.

É observado na Figura 6.3.18 também que a amostra HM-1 R10 bem como as amostras HM-1 R5 e HM-1 R2 não apresentam fotoluminescência relevante. O espectro de PL indicou que as ligações TiO_2 -ACAC na amostra HM-1 R10 (análise de TG, Figura 6.3.5) e a parcela preponderante de TBA^+ interagindo fortemente com as nanofolhas de ferrititanato (análise de TG, Figura 6.3.5), com volatilização entre 400°C e 500°C , não são suficientes para promover a intensidade significativa da curva de PL para HM-1 R10 na região do visível como para MF R10.

Os nanohíbridos HM-1 R5 e HM-1 R2 não apresentaram intensidade expressiva de PL mesmo apresentando TBA^+ e ACAC no interior da estrutura mesoporosa interagindo com as nanofolhas e com as nanopartículas (análise de TG, Figura 6.3.6 e 6.3.7) que são capazes de sensibilizar os semicondutores individuais no visível. Este fato, pode ser explicado mediante as distintas rotas de transferência de cargas posterior a excitação para a BC das nanopartículas de anatásio e para a BC das nanofolhas existentes na heterojunção.

6.3.3.

Foto-oxidação do gás NO_x

As análises de foto-oxidação do gás NO_x foram realizada para as amostras HM-1 R10, HM-1 R5 e MF R10. As outras amostras não foram submetidas a análise de fotodegradação em função de problemas técnicos com o equipamento CG/EM devido a intempéries climáticas que afetaram o laboratório de fotocatalise da PUC-Rio.

A Figura 6.3.19 sumariza os resultados de conversão de NO_x dos nanohíbridos, das nanopartículas de anatásio e do fotocatalisador padrão P25. O nanohíbrido com melhor resposta fotocatalítica foi o MF R10 com conversão 8 vezes superior ao P25, apresentando conversão inicial de 80% após 5min e conversão final de 25% após 120min. O potencial fotocatalítico da amostra MF R10 pode ser atribuído principalmente as ligações TiO_2 -ACAC (análise de TG, seção 6.3.1) capazes de promover a injeção de elétrons da HOMO do ACAC para a BC das nanopartículas de anatásio e possível da HOMO do ACAC para a BC das nanofolhas de ferrititanato, conforme observado pela curva de PL e pela

segunda região linear na curva de Kubelka-Munk (Figura 6.3.17), sendo capazes de formar radicais altamente oxidantes que por sua vez, propiciam as reações de oxidação do gás NOx.

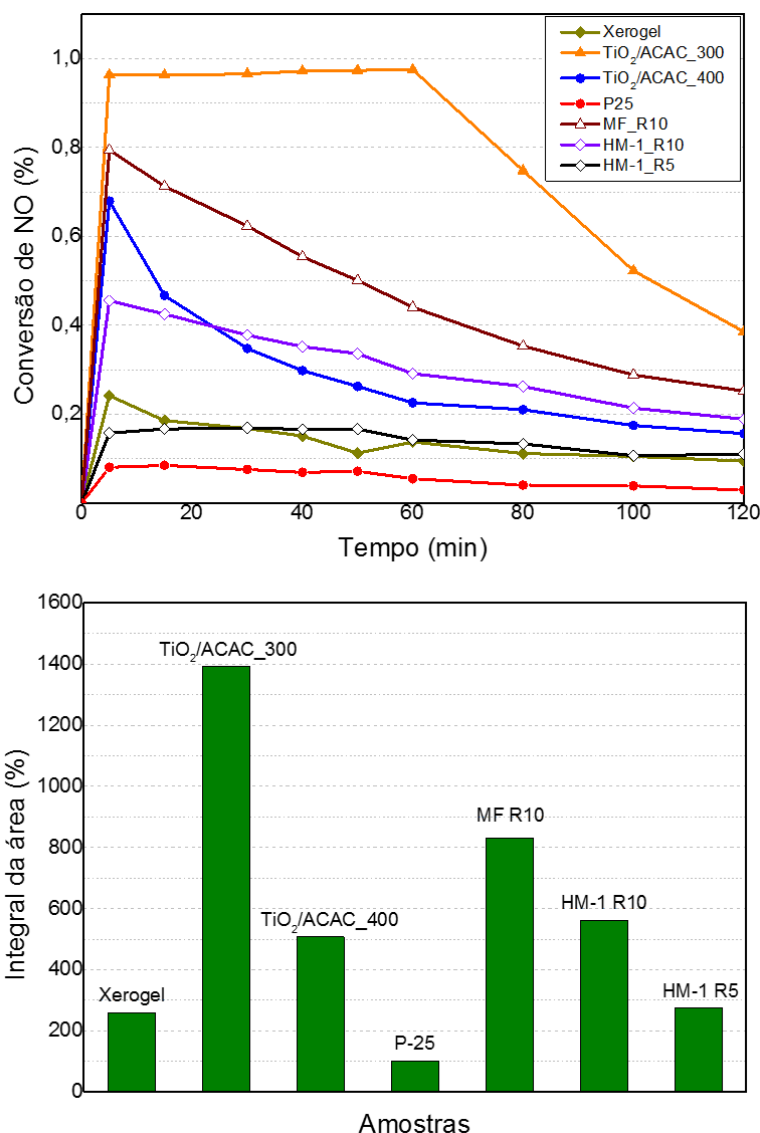


Figura 6.3.19: a) Análise de foto-oxidação do gás NO em função do tempo e b) Histograma da integral da área de NO degradado para as amostras MF R10, HM-1 R10, HM-1 R5, P25, xerogel, TiO₂/ACAC_300 e TiO₂/ACAC_400.

A atividade fotocatalítica da amostra HM-1 R10 foi em torno de 5 vezes maior que a observada para o P25 e similar ao resultado reportado por Habran et al. (7) para a o nanohíbrido HM-1 com maior razão $R_{Ti}=19$. No entanto, no presente estudo a atividade fotocatalítica de HM-1 R10 apresenta uma conversão do gás NO_x 5,5 vezes superior ao P25 enquanto para Habran et al. (7) a conversão foi 4,5 vezes superior. A diferença pode ser atribuída a banda de emissão no

visível observada através do espectro de PL para a amostra HM-1 R10 caracterizada neste trabalho.

O nanohíbrido HM-1 R5 apresentou uma atividade fotocatalítica baixa quando comparada com os demais nanohíbridos e inferior ao $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{400}$. Propõem-se que o aumento da parcela de nanofolhas no nanohíbrido acentua a possibilidade de transferência de cargas dos elétrons excitados da BC do anatásio e do ferrititanato para os SETOV do anatásio, subnível E_g do Fe^{3+} e BC da Hematita, dessa forma ocorre a diminuição da interação dos elétrons com a molécula de O_2 inibindo a formação de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e consequentemente a reações de foto-oxidação com o gás NO.

A análise de foto-oxidação do gás NO_x mostrou que o aumento da razão R_{Ti} impacta positivamente a atividade fotocatalítica dos nanohíbridos. A maior quantidade de nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$ na estrutura dos nanohíbridos resultaram em uma maior conversão do gás NO_x . A razão $R_{\text{Ti=OO}}$, referente a amostra $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$, apresentou maior atividade fotocatalítica que a razão 10 e consequentemente maior que a razão 5.

Os resultados entre as rotas de síntese mostram que a síntese através da rota de mistura física possui melhor desempenho de conversão de NO_x devido a fotogeração relevante de pares e^-/h^+ na região do visível quando comparadas com a *via* de química branda.

6.3.4. Caminho de separação de carga

As caracterizações realizadas no presente estudo convergem para uma adaptação do modelo esquemático de transferência de cargas proposto por Marinkovic et al. (7) e por Habran (8) onde é ilustrado os possíveis caminhos de separação de cargas na Figura 6.3.20. É proposto que existam dois mecanismos de sensibilização no espectro visível, um devido as ligações $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$ promovendo elétrons da HOMO do ACAC para BC do anatásio e outro devido a interação da HOMO dos íons de TBA^+ com a BC das nanofolhas de ferrititanato esfoliadas, uma vez que, foi observado a redução da absorção no espectro visível quando ocorre a redução dos íons de TBA^+ nas nanofolhas esfoliadas. Diferentemente da sensibilização do sistema $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$, não foi possível a

identificação da distância energética entre a HOMO do TBA⁺ e da BC das nanofolhas, pois não foi observar banda de emissão no espectro de PL para as diferentes amostras de nanofolhas calcinadas (caítulo 5). A existência dos mecanismos de separação de cargas, que não são efetivos para a foto-oxidação do gás NO, são atribuídos a transferência de elétrons da BC do anatásio e da BC das nanofolhas para os centros de recombinação de Fe³⁺, das vacâncias de oxigênio e para a BC da hematita que agem como trapeadores de elétrons.

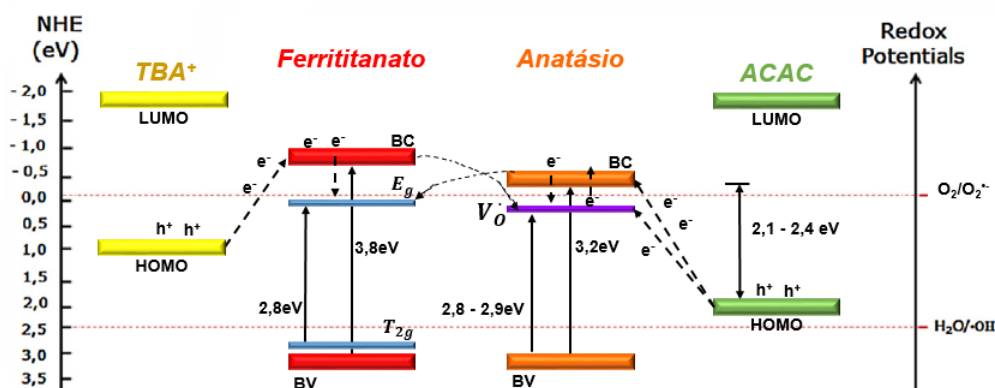


Figura 6.3.20: Modelo esquemático proposto da rota de separação de cargas, sem a presença da fase hematita, das bandas eletrônicas dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona.

6.4. Conclusões

O presente estudo obteve êxito na síntese de nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona. As caracterizações realizadas para as duas rotas de sínteses (mistura física e química branda) e as diferentes razões molares de [Ti]anatásio / [Ti]nanofolhas foram fundamentais para a compreensão estrutural e fotocatalítica dos nanohíbridos.

Os nanohíbridos sintetizados pela rota de mistura física e química branda apresentaram dimensões nanométricas, estrutura mesoporosa, restauração parcial da estrutura em camadas (pilarizada), além da presença da fase anatásio decorando as nanofolhas de ferrititanato externamente ao volume mesoporoso e área superficial elevada sendo superior a 100 m²/g.

Os nanohíbridos sintetizados pela rota de mistura física sugerem que anteriormente a calcinação a 300°C ocorre a volatilização parcial dos cátions

TBA⁺ e moléculas de acetilacetona propiciando uma maior interação entre as nanopartículas e as nanofolhas.

Por outro lado, os nanohíbridos sintetizados pela rota de química branda apresentaram elevada quantidade de íons TBA⁺ e ACAC em sua estrutura prejudicando sua resposta fotocatalítica, uma vez que, o excesso dessas espécies reduz a presença de sítios reativos para interação das espécies superficiais com os fotocatalisadores.

A comparação realizada entre as rotas de síntese para as mesmas razões R_{Ti} indicam que a mistura física apresenta melhor resposta fotocatalítica que a rota de química branda, pois a ausência de TBA⁺ e ACAC em excesso nos nanohíbridos proporciona uma maior interação entre as nanopartículas de anatásio e as nanofolhas de ferrititanato e aumentam a formação de sítios reativos. Foi observado, também, que ambas as rotas de síntese apresentam mecanismo de separação de cargas ineficientes para foto-oxidação dos gases NO_x devido à existência do subnível energético E_g do Fe³⁺, vacâncias de oxigênio com um elétron trapeado (SETOV) e a fase hematita que agem como centros de recombinação e trapeadores de elétrons.

A comparação dos resultados obtidos devido a diferentes razões R_{Ti} revelaram que as maiores intensidades do espectro de PL e da atividade fotocatalítica ocorrem devido as elevadas razões R_{Ti} , significando que maiores quantidades de nanopartículas de anatásio cristalino e consequentemente menor quantidade de nanofolhas de ferrititanato contribuem de forma positiva para funcionalização desses materiais como eficientes foto-oxidantes dos gases NO_x, uma vez que, foi evidenciado maior atividade fotocatalítica para os nanohíbridos de razão R_{Ti} igual a 10, devido à presença residual de ACAC em ambas as rotas de síntese.

A ausência das análises de fotodegradação do gás NO para as amostras MF R5, MF R2 e HM-1 R2 sugerem como estudos futuros a complementação dessas caracterizações. Também são propostos estudos futuros referentes à síntese de nanohíbridos com razões R_{Ti} maiores que 10 para a rota de mistura física que possa causar maximização de ligações químicas TiO₂-ACAC e possíveis ligações ACAC e as nanofolhas de ferrititanato.

7

Conclusões e trabalhos futuros

A síntese de nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona calcinadas a diferentes temperaturas e analisadas por diferentes técnicas de caracterização foram capazes avaliar o efeito do ACAC na atividade de foto-oxidação dos gases NO_x revelando os seguintes aspectos:

- A amostra de $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ apresentou elevada área superficial sendo de $137\text{m}^2/\text{g}$ e de igual ao xerogel de TiO_2 sendo de $132\text{m}^2/\text{g}$.
- A calcinação da amostra de xerogel a 300°C foi capaz de reduzir a Bg de $\sim 2,4\text{eV}$ para $1,5\text{eV}$ absorvendo todo espectro de luz visível.
- O ACAC foi responsável pela sensibilização das nanopartículas de anatásio através da injeção de elétrons da sua HOMO diretamente para a BC do anatásio e para os níveis eletrônicos logo abaixo da BC do TiO_2 causados por SETOV ($\text{V}_\text{O}^\bullet$).
- A amostra $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ apresentou alta fotogeração de pares e^-/h^+ e estabilização do radical altamente oxidante O_2^\bullet devido a elevada presença de ligações $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$ efetivas, isto é, ligações superficiais fortes de $\text{TiO}_2\text{-ACAC}$.
- A presença de ACAC na amostra $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ proporcionou fotodegradação do gás NO_x 13 vezes superior ao fotocatalisador padrão P25.
- A otimização da temperatura, tempo e atmosfera de calcinação para o semicondutor $\text{TiO}_2/\text{ACAC}_{300}$ são as condições indicadas para a síntese dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e um complexo de transferência de cargas.

A investigação de diferentes temperaturas de calcinação impostas as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas contribuíram para compreensão do efeito do cátion TBA^+ sobre a atividade de foto-oxidação do gás NO_x . O TBA^+ evidenciou que:

- A esfoliação pela rota mecânico-química das nanofolhas protonizadas com auxílio dos íons TBA^+ indicaram a ausência da estrutura pilarizada até a temperatura de 300°C .
- A redução da porcentagem de TBA^+ na estrutura das nanofolhas provoca a redução da absorção de comprimentos de onda superiores a 500nm , sugerindo a injeção dos elétrons da HOMO do TBA^+ para a BC das nanofolhas de ferrititanato
- O TBA^+ não é o responsável pela absorção em todo espectro visível por parte das nanofolhas.
- O estudo das nanofolhas individuais para utilização como um dos componentes dos nanohíbridos à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona foram inconclusivas. Visto que, as nanofolhas podem contribuir de forma positiva ou negativa para a atividade fotocatalítica.

O presente estudo obteve sucesso nos processos de síntese dos nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona. As duas rotas de síntese e as razões molares $[\text{Ti}]\text{anatásio} / [\text{Ti}]\text{nanofolhas}$ de 10, 5 e 2 contribuíram efetivamente para compreensão do potencial fotocatalítico dos nanohíbridos em relação a fotodegradação do gás NO_x .

As comparações entre síntese via rota de mistura física e a rota de química branda revelaram os seguintes aspectos para os nanohíbridos.

- Ambas as rotas de síntese foram capazes de sintetizar nanohíbridos mesoporosos parcialmente pilarizados e com elevada área superficial sendo superior a $100\text{m}^2/\text{g}$.
- Ambas as sínteses apresentaram Bg na região do visível podendo ser explicadas pela sensibilização óptica do ACAC com as nanopartículas de anatásio através do mecanismo LMCT,

sensibilização das nanofolhas devido a presença de TBA^+ , a fase hematita e subníveis energéticos d-d do Fe^{3+} .

- Ambas as sínteses apresentaram mecanismo de separação de cargas ineficiente para a atividade fotocatalítica, sendo evidenciado pela presença de vacâncias de oxigênio (SETOV), pela presença dos subníveis energéticos do Fe^{3+} e pela presença da fase hematita
- A mistura física apresenta maior atividade fotocatalítica em relação as duas rotas de síntese estudadas sendo mais indicada para o desenvolvimento fotocatalítico.

As variações da razão R_{Ti} (10, 5 e 2) para a mesma rota de síntese foram capazes de identificar as vantagens e desvantagens fotocatalíticas de cada razão.

- A razão $R_{\text{Ti}}=10$ evidenciou a melhor atividade de foto-oxidação dos gases NO_x dentre as razões R_{Ti} estudadas, sendo atribuída a presença de moléculas de ACAC realizando ligações TiO_2 -ACAC fortes e possível sensibilização das nanofolhas devido aos íons de TBA^+ .
- As razões R_{Ti} iguais a 5 e 2 revelaram que o aumento das nanofolhas de ferrititanato nas heterojunções prejudicam a foto-oxidação do gás NO_x devido ao aumento das rotas de separação de cargas inibindo a formação de ROS e interação com as moléculas que devem ser fotodegradadas.

Fundamentado pelas caracterizações e resultados obtidos no presente estudo são propostos como trabalhos futuros as seguintes pesquisas:

Nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona

- Síntese de complexos de transferência de cargas via rota sol-gel com razões molares iniciais de $[\text{ACAC}] / [\text{Ti}]$ inferiores a 2 com a finalidade de sintetizar xerogéis de TiO_2 -ACAC que maximizem as propriedades ópticas e fotoelétricas no espectro visível sem a utilização de tratamentos térmicos.

- Caracterização do sistema TiO_2 -ACAC através de análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman capaz de melhor investigar as interações químicas entre acetilacetona e o óxido de titânio.
- Realizar medições de atividade fotocatalítica utilizando trapeadores/sequestradores de ROS para compreender a efetividade de cada um dos ROS no processo de foto-oxidação do gás NO_x .

Nanofolhas de ferrititanato esfoliadas por TBA^+

- Realizar análise de adsorção e dessorção de N_2 e a medição da foto-oxidação dos gases NO_x para as amostras de NF/TBA_300 e NF/TBA_500, afim de melhor compreender a funcionalidade fotocatalítica das nanofolhas de ferrititanato.
- Realizar recobrimento de óxidos de titânio, previamente sintetizados, com os íons de TBA^+ para confirmação da capacidade de sensibilização no espectro visível observado pela presença de TBA^+ .
- Submeter as nanofolhas protonizadas (estrutura pilarizada) aos mesmos tratamentos térmicos exercidos sobre as nanofolhas esfoliadas por TBA^+ para garantir que variação da absorção no espectro visível, revelado para as nanofolhas esfoliadas, não seja consequência das condições calcinação.

Nanohíbridos sensíveis à luz visível à base de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e nanopartículas de anatásio conjugadas com acetilacetona

- Submeter os nanohíbridos MF R5, MF R2 e HM-1 R2 a análise de foto-oxidação do gás poluente NO complementando a caracterização realizada para nanohíbridos.
- Síntese de nanohíbridos através da rota de mistura física com razões molares de $[\text{Ti}]$ anatásio / $[\text{Ti}]$ nanofolhas superiores a 10 afim de avaliar a sinergia entre os componentes dos nanohíbridos, uma vez que, os resultados observados para a razão $R_{\text{Ti}}=10$ foram significativamente superior as razões R_{Ti} baixas (5 e 2).

- 1 Hsiang, S.; Oliva, P.; et al. The Distribution of Environmental Damages. **Review of Environmental Economics and Policy**, v. **13**, n. 1, p. 83–103, 2019.
- 2 Andrade, M. de F.; Freitas, E.D. de; et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. **159**, p. 66–82, 2017.
- 3 Zhou, H.; Qu, Y.; et al. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. **Energy and Environmental Science**, v. **5**, n. 5, p. 6732–6743, 2012.
- 4 Hunge, Y.M.; Yadav, A.A.; et al. Degradation of organic dyes using spray deposited nanocrystalline stratified WO₃/TiO₂ photoelectrodes under sunlight illumination. **Optical Materials**, v. **76**, p. 260–270, 2018.
- 5 Lu, D.; Kumar Kondamareddy, K.; et al. Highly improved visible-light-driven photocatalytic removal of Cr(VI) over yttrium doped H-Titanate nanosheets and its synergy with organic pollutant oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. **210**, n. 19, p. 775–785, 2019.
- 6 Sannino, F.; Pernice, P.; et al. Hybrid TiO₂-acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants. **RSC Advances**, v. **5**, n. 114, p. 93831–93839, 2015.
- 7 Habran, M.; Pontón, P.I.; et al. Visible light sensitive mesoporous nanohybrids of lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of NO. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. **365**, n. June, p. 133–144, 2018.
- 8 Esteban, N.M.H., Marinkovic, B., & Junior, E.M. (2017). Nanohíbrido mesoporoso sensível à luz visível preparado a partir de ferrititanato do tipo lepidocrocita acoplado a um complexo de transferência de carga e empregado na conversão fotocatalítica de um gás poluente.
- 9 Habran, M.; Krambrock, K.; et al. TiO₂ anatase nanorods with non-equilibrium crystallographic {001} facets and their coatings exhibiting high photo-oxidation of NO gas. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. **39**, n. 2, p. 231–239, 2018.
- 10 Christoforidis, K.C.; Fornasiero, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, v. **9**, n. 9, p. 1523–1544, 2017.
- 11 Norton, C.B.C.M.G. **Ceramic materials: science and engineering**. New York: 2007.
- 12 Barsoum, M.W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol and Philadelphia: Publishing, Institute of Physics, 2003.
- 13 Ullattil, S.G.; Narendranath, S.B.; et al. Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances. **Chemical Engineering Journal**, v. **343**, n. November 2017, p. 708–736, 2018.

- 14 Chen, X.; Liu, L.; et al. Supporting Material for Increase Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nonocrystals. **Science**, v. **331**, n. January, p. 746–751, 2011.
- 15 Li, Y.; Wu, X.; et al. Graphene-induced formation of visible-light-responsive SnO₂-Zn₂SnO₄ Zscheme photocatalyst with surface vacancy for the enhanced photoreactivity towards NO and acetone oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. **336**, n. November 2017, p. 200–210, 2018.
- 16 Dong, F.; Zhao, Z.; et al. An Advanced Semimetal-Organic Bi Spheres-g-C₃N₄ Nanohybrid with SPR-Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance for NO Purification. **Environmental Science and Technology**, v. **49**, n. 20, p. 12432–12440, 2015.
- 17 Aronne, A.; Fantauzzi, M.; et al. Electronic properties of TiO₂-based materials characterized by high Ti³⁺ self-doping and low recombination rate of electron-hole pairs. **RSC Advances**, v. **7**, p. 2373–2381, 2017.
- 18 Kim, D.S.; Kwak, S.Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. **323**, p. 110–118, 2007.
- 19 Ren, H.; Koshy, P.; et al. Photocatalytic materials and technologies for air purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. **325**, p. 340–366, 2017.
- 20 Amal, R. Porous titania nanosheet / nanoparticle hybrids as photoanodes for dye-sensitized solar cells. v. 5, p. 12058–12065, 2013.
- 21 Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. **238**, n. 5358, p. 38–40, 1972.
- 22 Tsang, C.H.A.; Li, K.; et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. **Environment International**, v. **125**, n. January, p. 200–228, 2019.
- 23 Ma, Q.; Zhang, H.; et al. Construction of CuS/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic decomposition and mechanism of penicillin G. **Electrochimica Acta**, v. **283**, p. 1154–1162, 2018.
- 24 Etacheri, V.; Valentin, C. Di; et al. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. **25**, p. 1–29, 2015.
- 25 Abreu, M.A.S. De; Morgado, E.; et al. The effect of anatase crystal morphology on the photocatalytic conversion of NO by TiO₂-based nanomaterials. **Central European Journal of Chemistry**, v. **10**, n. 4, p. 1183–1198, 2012.
- 26 Fujishima, A.; Zhang, X.; et al. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. **63**, n. 12, p. 515–582, 2008.
- 27 Paola, A. Di; Cufalo, G.; et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. **317**, n. 1–3, p. 366–376, 2008.
- 28 Kapilashrami, M.; Zhang, Y.; et al. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications. **Chemical Reviews**, v. **114**, n. 19, p. 9662–9707, 2014.
- 29 Scolan, E.; Marie, P. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. n. 14, p. 3217–3223, 2014.
- 30 Zhang, G.; Kim, G.; et al. Visible light driven photocatalysis mediated

via ligand-to-metal charge transfer (LMCT): An alternative approach to solar activation of titania. **Energy and Environmental Science**, v. **7**, n. 3, p. 954–966, 2014.

31 Sanchez, C.; Livage, J. CHEMICAL MODIFICATION OF ALKOXIDE PRECURSORS. v. **100**, p. 65–76, 1988.

32 Sato, T.; Masaki, K.; et al. Photocatalytic properties of CdS and CdS—ZnS mixtures incorporated into the interlayer of layered compounds. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. **58**, n. 4, p. 315–319, 1993.

33 Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; et al. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. **216**, n. 2–3, p. 179–182, 2010.

34 Scanlon, D.O.; Dunnill, C.W.; et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. **12**, n. 9, p. 798–801, 2013.

35 Mohapatra, L.; Parida, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. **4**, n. 28, p. 10744–10766, 2016.

36 Zhai, Z.; Yang, X.; et al. Novel mesoporous NiO/HTiNbO₅ nanohybrids with high visible-light photocatalytic activity and good biocompatibility. **Nanoscale**, v. **4**, n. 2, p. 547–556, 2012.

37 Reid, A.F.; Mumme, W.G.; et al. A new class of compound $M_x + A_x 3 + Ti_{2-x} O_4$ ($0.60 < x < 0.80$) typified by $Rb_x Mn_x Ti_{2-x} O_4$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. **24**, n. 9, p. 1228–1233, 1968.

38 Jardim, P.M.; Mancic, L.; et al. $Nax-yHyTi2-xFexO_{4 \cdot nH_2O}$ nanosheets with lepidocrocite-like layered structure synthesized by hydrothermal treatment of ilmenite sand. **Central European Journal of Chemistry**, v. **9**, n. 3, p. 415–421, 2011.

39 Marinkovic, B.A.; Pontón, P.I.; et al. Lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets and their full exfoliation with quaternary ammonium compounds. **Materials and Design**, v. **85**, p. 197–204, 2015.

40 Dosen, A.; Pontón, P.I.; et al. Thermally induced phase transformations of lepidocrocite-like ferrititanate nanosheets synthesized from a low cost precursor by hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. **197**, p. 138–144, 2017.

41 Sasaki, T.; Watanabe, M.; et al. Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it. **Journal of the American Chemical Society**, v. **118**, n. 35, p. 8329–8335, 1996.

42 Wang, L.; Sasaki, T. Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities. **Chemical Reviews**, v. **114**, n. 19, p. 9455–9486, 2014.

43 Sasaki, T.; Watanabe, M.; et al. Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure. **Chemistry of Materials**, v. **7**, n. 5, p. 1001–1007, 1995.

44 Sasaki, T.; Watanabe, M. Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate. **Journal of the American Chemical Society**, v. **120**, n. 19, p. 4682–4689, 1998.

45 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. **60**, n. 2,

p. 309–319, 1938.

46 Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; et al. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. **73**, n. 1, p. 373–380, 1951.

47 Byrne, M.T.; McCarthy, J.E.; et al. Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. **17**, n. 22, p. 2351–2358, 2007.

48 Harkins, W.D.; Jura, G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. **Journal of the American Chemical Society**, v. **66**, n. 8, p. 1366–1373, 1944.

49 López, R.; Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. **61**, n. 1, p. 1–7, 2012.

50 Abreu, M.A.S. de, Marinkovic, B., & Morgado Jr., E. (2010). Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO₂ e seu uso no abatimento fotocatalítico de NO_x.

51 Musić, S.; Gotić, M.; et al. Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure. **Materials Science and Engineering B**, v. **47**, n. 1, p. 33–40, 1997.

52 Carter, E.; Carley, A.F.; et al. Evidence for O₂- radical stabilization at surface oxygen vacancies on polycrystalline TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. **111**, n. 28, p. 10630–10638, 2007.

53 Li, H.; Ren, F.; et al. Endowing single-electron-trapped oxygen vacancy self-modified titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity by grafting Fe(III) nanocluster. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. **172–173**, p. 37–45, 2015.

54 Thommes, M.; Kaneko, K.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. **87**, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

55 Santara, B.; Giri, P.K.; et al. Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped TiO₂ nanoribbons. **Nanoscale**, v. **5**, n. 12, p. 5476–5488, 2013.

56 Sakai, N.; Ebina, Y.; et al. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. **126**, n. 18, p. 5851–5858, 2004.

57 Khan, H.; Swati, I.K. Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. **55**, n. 23, p. 6619–6633, 2016.

58 Costa, A.M.L.M.; Marinkovic, B.A.; et al. Fe-doped nanostructured titanates synthesized in a single step route. **Materials Characterization**, v. **99**, p. 150–159, 2015.

59 Morgado, E.; Marinkovic, B.A.; et al. Studies on Fe-modified nanostructured trititanates. **Materials Chemistry and Physics**, v. **126**, n. 1–2, p. 118–127, 2011.

60 He, R.; Cao, S.; et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. **35**, n. 7, p. 989–1007, 2014.

Apêndice A: Material suplementar ao capítulo 6

Relação em mols de [Ti] anatásio / [Ti] ferrititanato (R_{Ti})

As sínteses dos nanohíbridos através da rota de mistura física e de química branda utilizaram os mesmos precursores, sendo eles, as nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e secas e as nanopartículas de xerogel de TiO_2 . Sabendo disso, a razão R_{Ti} adotada para ambas as rotas de síntese foram as mesmas.

Conforme o xerogel apresentou uma perda de massa entre a temperatura ambiente e $550^\circ C$ de 23,4%, podemos inferir o número de mols existente no TiO_2 (anatásio) puro a partir da massa inicial de xerogel utilizada na síntese dos nanohíbridos, conforme apresentado nas equações abaixo para o exemplo do nanohíbrido de razão 10.

$$\text{massa de } TiO_2 = 840g * \left(\frac{100\% - 23,4\%}{100\%} \right) = 0,644 g \quad (A1)$$

$$\text{mols de } TiO_2 = \frac{0,644 \frac{g}{mol}}{79,9 \frac{g}{mol}} = 8,054 * 10^{-3} mol \quad (A2)$$

1 mol de TiO_2 — — — — — 1 mol de Ti

$$\text{mols de Ti (xerogel)} = \mathbf{8,054 * 10^{-3} mol} \quad (A3)$$

Contudo, para determinação da massa necessária para assegurar as razões molares propostas (10, 5 e 2) foi fixada a massa de um dos componentes e em seguida determina a massa necessária do outro. Dessa forma, o desenvolvimento do presente estudo propôs a massa do componente I (nanopartículas de anatásio) e posteriormente determinou a massa do componente II (nanofolhas de ferrititanato esfoliadas). A equação (A4) mostra a determinação do número de mols do componente II para o exemplo da equação (A3).

$$\text{Razão } R_{Ti} = \frac{\text{Ti [xerogel]}}{\text{Ti [NF/TBA}^+ \text{]}}$$

$$[\text{Ti}] \text{ NF/TBA}^+ = \frac{8,054 * 10^{-3} \text{ mol}}{10} = \mathbf{8,05 * 10^{-4} \text{ mol}} \quad (\text{A4})$$

É importante ressaltar que as referências (7) e (8) evidenciaram que os mols de TBA⁺ utilizados para delaminar a estrutura lepidocrocita protonizada são ínfimos (0,001mol) dessa forma podemos calcular a massa de NF/TBA⁺ sabendo que massa atômica das nanofolhas protonizadas (H_{1,16}Ti_{0,84}Fe_{1,16}O₄) são 170,44g/mol e que a perda de massa entre 30°C e 150°C para as NF/TBA⁺ sintetizadas no presente estudo foi de 3,6%. As equações abaixo convergem para a massa do componente II necessário para a síntese dos nanohíbridos de razão R_{Ti}=10.

$$\text{massa de Ti (NF/TBA}^+) = 4,027 * 10^{-3} \text{ mol} * \frac{47,9 \text{ g}}{\text{mol}} = \mathbf{0,039 \text{ g}} \quad (\text{A5})$$

O número de mols de nanofolhas na temperatura de 150°C é apresentado na equação (A6).

$$\text{massa (H}_{1,16}\text{Ti}_{0,84}\text{Fe}_{1,16}\text{O}_4) = \frac{0,039 \text{ g Ti} * 170,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{(0,84 * 48) \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Ti}} = \mathbf{0,163 \text{ g}} \quad (\text{A6})$$

Finalmente, a massa necessária de nanofolhas de ferrititanato esfoliadas e secas na temperatura ambiente é:

$$\text{massa de NF/TBA}^+ = 0,163 \text{ g} * \frac{100\%}{(100\% - 3,6\%)} = \mathbf{0,170 \text{ g}} \quad (\text{A7})$$

Os cálculos para as razões R_{Ti} iguais a 5 e 2 foram realizadas da mesma maneira como descrito nesse apêndice.

Apêndice B: Publicação gerada a partir desta pesquisa

O manuscrito, gerado a partir do presente estudo, foi submetido para a revista Materials Research Bulletin (Qualis: A1). O manuscrito obteve como identificação o número MRB_2019_2110.

The influence of calcination temperature on nanocrystalline sol-gel TiO₂-acetylacetone charge transfer complex and its effect on visible light NO_x photocatalytic degradation

Lucas Almeida^a, Margarita Habran^b, Rafael Santos Carvalho^c, Bruno C. Silva^d, Klaus Krambrock^d, Edison Morgado Jr.^e, Bojan A. Marinkovic^{a,*}

^a Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b ECCI, 170525, Bogotá, Colombia

^c Department of Physics, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^d Department of Physics, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

^e PETROBRAS S.A., Research & Development Centre, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brazil