

VINÍCIUS TEODORO DA SILVA

Influência da dopagem com Cu^{2+} no TiO_2 em suas propriedades fotocatalíticas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Araraquara

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

S586i Silva, Vinícius Teodoro da
Influência da dopagem com Cu^{2+} no TiO_2 em suas
propriedades fotocatalíticas / Vinícius Teodoro da Silva. –
Araraquara : [s.n.], 2017
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Leinig Antonio Perazolli

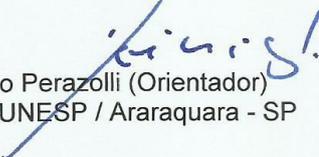
1. Fotocatálise. 2. Dióxido de titânio.
3. Semicondutores-Dopagem. 4. Cobre. 5. Filmes
semicondutores. I. Título.

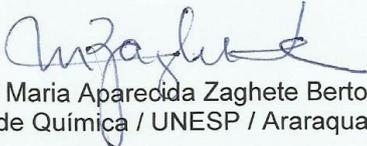
VINÍCIUS TEODORO DA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 16 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Profª Drª Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa
Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal / FATEC / Jaboticabal – SP

DADOS CURRICULARES

Vinícius Teodoro da Silva

Nascimento: 12/02/1993, Araraquara – SP

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/4019314389228891>

Nome em citações bibliográficas

- TEODORO, V.
- SILVA, V. T. da

Formação acadêmica/titulação

2015-2017

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Título: Influência da dopagem com Cu no TiO₂ em suas propriedades fotocatalíticas

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

2011-2014

Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis

Faculdade de Tecnologia “Nilo de Stéfani” – Jaboticabal, Fatec, Brasil

Título: Síntese e atividade fotocatalítica de nanotubos de titanato de sódio

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Coorientadora: Profa. Dra. Daniela Cristina Manfroi Rodrigues

Formação complementar

2016

Método de Rietveld. (Carga horária: 32h).

Universidade de Araraquara, UNIARA, Brasil.

2016

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): fundamentos e aplicações. (Carga horária: 15h).

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, IFSC-USP, Brasil.

Apresentações de trabalho

1. **TEODORO, V.**; SILVA JUNIOR, E. ; LI, M. S. ; Maria A. B. Zaghete ; Leinig A. Perazolli ; LONGO, E. . Influence of Cu-doped TiO₂ on photocatalytic activity. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
2. NOGUEIRA, M. V. ; **TEODORO, V.** ; Maria A. B. Zaghete ; SOUZA, E. M. ; José A. Varela ; Leinig A. Perazolli . W-doped TiO₂ photocatalyst. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
3. AMORESI, R. A. C. ; **TEODORO, V.** ; SIMOES, A. Z. ; CAVALHEIRO, A. A. ; Leinig A. Perazolli ; Maria A. B. Zaghete . Photocatalytic applications of nanocomposites TiO₂/SrTiO₃ obtained by Sol-Gel method. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. Carla Y. Kisen ; **TEODORO, V.** ; LONGO, E. ; Maria A. B. Zaghete ; Leinig A. Perazolli . Influence of Silver on Photocatalytic Activity of TiO₂. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
5. **TEODORO, V.**; MAIER, J. G. ; NOGUEIRA, M. V. ; AGUIAR, E. C. ; Maria A. B. Zaghete ; Elson L. da Silva ; Leinig A. Perazolli . Caracterização de filmes de TiO₂ obtidos por Tape casting. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. **TEODORO, V.**; NOGUEIRA, M. V. ; Carla Y. Kisen ; Leinig A. Perazolli ; Maria A. B. Zaghete ; Elson L. da Silva ; José A. Varela . TiO₂ photocatalysts modified with Cu. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
7. NOGUEIRA, M. V. ; **TEODORO, V.** ; Carla Y. Kisen ; KOGLER, W. ; Maria A. B. Zaghete ; José A. Varela ; Elson L. da Silva ; Leinig A. Perazolli . W-Doped TiO₂ photocatalyst. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
8. **TEODORO, V.**; RODRIGUES, D. C. M. ; Maria A. B. Zaghete ; Leinig A. Perazolli . Síntese e atividade fotocatalítica de nanotubos de titanato de sódio. 2014. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1. XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Influence of Cu-doped TiO₂ on photocatalytic activity. 2016. (Congresso).
2. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caracterização de filmes de TiO₂ obtidos por Tape casting. 2016. (Congresso).
3. VIII Encontro sobre aplicações ambientais dos Processos oxidativos avançados / II Congresso Iberoamericano de Processos oxidativos avançados. TiO₂ photocatalysts modified with Cu. 2015. (Congresso).
4. II Simpósio de Tecnologia Sucroenergética e Biocombustíveis. Síntese e atividade fotocatalítica de nanotubos de titanato de sódio. 2014. (Simpósio).

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família,
e em especial, à minha mãe,
que por todo este tempo
me ensinou o valor da vida e do amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda minha vida e bênçãos concedidas a mim, à minha família por todo apoio e toda contribuição para meu desenvolvimento pessoal, bem como, deste mestrado, ao prof. Leinig pela oportunidade, conselhos e orientação ao decorrer deste mestrado, à prof. Zaghete pelas orientações e apoio dado para o desenvolvimento do trabalho, à Luana por todo apoio e contribuições ao decorrer do mestrado, à Universidade Estadual Paulista e ao Instituto de Química pela oportunidade e excelente oferecimento de seus serviços prestados ao longo deste mestrado, ao CDMF pela disponibilização da infraestrutura e oportunidade de pesquisa, ao prof. Máximo pela disponibilidade de seu laboratório e discussões, à Capes pela bolsa concedida para o desenvolvimento deste trabalho, à Neide, Selma, Luiza, Rose, Sebastião, Maria do Carmo, prof. Mário, Sônia, Diego, Naira, Alberto, Gabriel e Zilda por todo suporte técnico e científico oferecidos nestes anos, aos amigos de laboratório: Eurípedes, Rafael, Marcelo, João, Leonélio, Glauco, Pedro Sodré, Raphael, Mateus, Pedro Suman, Fernando, Guilhermina, Sílvia, Natália, Carla, Glenda, Rodolfo, prof. Maria Lúcia, prof. Leandro, prof. Elias e prof. Arnaldo pelas conversas, cafés, discussões e apoio, agradeço também, em especial, ao Eurípedes por toda ajuda e discussões para o desenvolvimento do trabalho, e também, pela amizade nestes anos, ao Laboratório de Microscopia Avançada pela disponibilização das análises no microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM), à Maria Isabel por todo suporte dado para o desenvolvimento da dissertação, e a todos que talvez eu não tenha lembrado o nome, mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho, obrigado.

Há mais mistérios entre o Céu e a Terra do que sonha a nossa vã filosofia.

-William Shakespeare.

RESUMO

Devido à crescente industrialização e aumento populacional nos últimos anos, processos alternativos e ambientalmente limpos são pesquisados para controle no descarte de resíduos no ambiente. Dentre estes processos, a fotocatalise heterogênea tem despertado interesse científico-tecnológico devido sua potencialidade para tal aplicação. Devido a isto, a motivação deste estudo é oriunda da necessidade do entendimento das propriedades fotocatalíticas dos materiais para posteriormente aplicá-los adequadamente na degradação de compostos orgânicos. O presente estudo tem por objetivo geral a investigação da influência da dopagem com Cu^{2+} no TiO_2 nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas. Para isto, os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) com posteriores tratamentos térmicos. Para entendimento de suas propriedades, estes foram caracterizados por difração de Raios X, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoluminescência. Experimentos fotocatalíticos para avaliação das atividades fotocatalíticas dos materiais foram feitos para descoloração do corante Rodamina B. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da temperatura de tratamento, sendo estas, de 500, 600 e 700 °C, provocou a transição de fase de anatase para rutilo nos materiais. Porém, a introdução do cobre nos materiais tratados à 500 e 600 °C, promoveu a estabilização da fase anatase, enquanto que para a temperatura de 700 °C, a introdução do dopante favoreceu a transição de fase de anatase para rutilo. Para todas as temperaturas de tratamento, a introdução do dopante provocou diminuições das energias de *band gap*, e também, distorções à ordem local, as quais levaram à formação de estados de energia. Estes defeitos promoveram um *blueshift* nas bandas de emissão fotoluminescentes dos materiais com o aumento da concentração de cobre. A amostra contendo 0,5% de cobre tratada termicamente à 500 °C apresentou maior atividade fotocatalítica, permitindo aproximadamente 98,3% de descoloração da Rodamina B em 60 minutos de reação. Esta amostra foi depositada em substrato de alumínio pelo método de deposição eletroforética, obtendo-se aproximadamente 125 μm de espessura de material depositado. Este filme apresentou atividade fotocatalítica com aproximadamente 89,5% de descoloração do corante Rodamina B em 120 minutos de reação. O método Pechini foi eficiente para obtenção dos materiais a base de TiO_2 dopados com Cu^{2+} , os quais obtiveram atividade fotocatalítica para descoloração do corante Rodamina B. As técnicas de caracterização utilizadas permitiram o estudo da influência do dopante nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas dos materiais. O método de deposição eletroforética do material em substrato de alumínio foi eficiente para obtenção do filme, o qual obteve atividade fotocatalítica na descoloração do corante.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Dióxido de titânio. Dopagem.

ABSTRACT

Due to increasing industrialization and population growth in recent years, alternative and environmentally clean processes are search for control in the disposal of waste in the environment. Among these processes, the heterogeneous photocatalysis has aroused scientific and technological interest due to its potential for such application. Owing to this, the motivation of this study stems from the need of understanding the photocatalytic properties of the materials for later apply them suitably in the degradation of organic compounds. The present study has the general objective of investigating the influence of Cu^{2+} doping on TiO_2 in the structural, optical and photocatalytic properties. For this, the materials were synthesized by the polymeric precursor method (Pechini) with subsequent heat treatment. For the understanding their properties, the materials were characterized by X Ray diffraction, Raman scattering spectroscopy, optical spectroscopy in the ultraviolet and visible region, scanning electron microscopy and photoluminescence spectroscopy. Photocatalytic experiments for evaluation of photocatalytic activity of materials were made to discoloration of Rhodamine B dye. The obtained results indicated that increasing treatment temperature, being these, 500, 600 and 700 °C, led to anatase to rutile transformation in the materials. However, introduction of copper on materials treated at 500 and 600 °C promoted anatase phase stabilization, while for 700 °C, the introduction of dopant favored the anatase to rutile transition. For all treatment temperatures, introduction of dopant caused decreases in band gap energies, as well local order distortions, which led to the formation of energy states. These defects promoted a blueshift in the photoluminescent emission bands of materials with increasing copper concentration. The sample containing 0.5% of copper heat-treated at 500 °C showed higher photocatalytic activity, allowing discoloration of approximately 98.3% of Rhodamine B in 60 minutes of reaction. This sample was deposited on aluminum substrate by electrophoretic deposition method, which obtained approximately 125 μm thickness of deposited material. This film had photocatalytic activity with approximately 89.5% of discoloration of Rhodamine B in 120 minutes of reaction. The Pechini method was efficient to obtain Cu^{2+} doped TiO_2 based materials, which obtained photocatalytic activity for discoloration of the Rhodamine B dye. The characterization techniques allowed the study of the influence of the dopant on the structural, optical and photocatalytic properties of the materials. The method of electrophoretic deposition of the material on aluminum substrate was efficient to obtain the film, which obtained photocatalytic activity in the discoloration of the dye.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Titanium dioxide. Doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos mecanismos de geração do par elétron/buraco e de sua ação geral no processo fotocatalítico.....	25
Figura 2 - Célula unitária das fases do dióxido de titânio.....	30
Figura 3 - Organização espacial dos <i>clusters</i> [TiO ₆] das fases do dióxido de titânio.....	30
Figura 4 - Heteroestrutura de SrTiO ₃ e TiO ₂ para aplicação fotocatalítica.....	34
Figura 5 - Esquema representativo das dopagens tipo n e p no TiO ₂	36
Figura 6 - Representação da mobilidade eletroforética de uma partícula.....	38
Figura 7 - Mecanismo de formação da resina polimérica do metal.....	41
Figura 8 - Fluxograma de síntese dos materiais.....	43
Figura 9 - Célula fotocatalítica utilizada nos experimentos.....	47
Figura 10 - Célula eletroquímica de deposição.....	48
Figura 11 - Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO ₂ tratadas à 500 °C.....	49
Figura 12 - Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO ₂ tratadas à 600 °C.....	54
Figura 13 - Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO ₂ tratadas à 700 °C.....	56
Figura 14 - Espectros Raman das amostras de TiO ₂ tratadas à 500 °C.....	59
Figura 15 - Espectros Raman das amostras de TiO ₂ tratadas à 600 °C.....	61
Figura 16 - Espectros Raman das amostras de TiO ₂ tratadas à 700 °C.....	64
Figura 17 - Espectro de UV-Vis da amostra TiO ₂ 0,0% Cu à 500 °C.....	67
Figura 18 - Espectro de UV-Vis da amostra TiO ₂ 0,7% Cu à 500 °C.....	68
Figura 19 - Modelo para estrutura de bandas do TiO ₂ dopado com Cu ²⁺	70
Figura 20 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,0% Cu tratado à 500 °C.....	72
Figura 21 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,7% Cu tratado à 500 °C.....	73

Figura 22 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,0% Cu tratado à 600 °C.....	73
Figura 23 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,7% Cu tratado à 600 °C.....	74
Figura 24 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,0% Cu tratado à 700 °C.....	75
Figura 25 - Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO ₂ 0,7% Cu tratado à 700 °C.....	75
Figura 26 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 500 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.....	78
Figura 27 - Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 500 °C.....	81
Figura 28 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 600 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.....	83
Figura 29 - Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 600 °C.....	84
Figura 30 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 700 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.....	85
Figura 31 - Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 700 °C.....	87
Figura 32 - Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 500 °C.....	88
Figura 33 - Linearização da curva de eficiência fotocatalítica.....	92
Figura 34 - Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 600 °C.....	94
Figura 35 - Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 700 °C.....	96
Figura 36 - Micrografias obtidas por SEM do filme de TiO ₂ 0,5% Cu tratado à 500 °C com magnificação (a) 100x e (b) 200x.....	99
Figura 37 - Curva de eficiência fotocatalítica do filme de TiO ₂ 0,5% Cu 500 °C.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados estruturais e físico-químicos do dióxido de titânio.....	32
Tabela 2 - Reagentes químicos utilizados nos procedimentos experimentais.....	40
Tabela 3 - Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO ₂ tratadas à 500 °C.....	53
Tabela 4 - Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO ₂ tratadas à 600 °C.	55
Tabela 5 - Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO ₂ tratadas à 700 °C.	58
Tabela 6 - Energias de <i>band gap</i> óptico das amostras de TiO ₂ tratadas à 500 °C...	68
Tabela 7 - Energias de <i>band gap</i> óptico das amostras de TiO ₂ tratadas à 600 °C...	69
Tabela 8 - Energias de <i>band gap</i> óptico das amostras de TiO ₂ tratadas à 700 °C..	69
Tabela 9 - Medidas de área de superfície pelo método de Brunauer-Emmett-Teller.....	76
Tabela 10 - Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 500 °C.....	80
Tabela 11 - Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 600 °C.....	83
Tabela 12 - Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO ₂ tratadas termicamente à 700 °C.....	86
Tabela 13 - Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 500 °C.....	93
Tabela 14 - Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 600 °C.....	95
Tabela 15 - Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO ₂ tratados termicamente à 700 °C.....	97
Tabela 16 - Informações do experimento fotocatalítico com pó e filme do TiO ₂ 0,5% Cu 500 °C.....	101

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1	Fotocatálise heterogênea.....	21
3.1.1	Princípios da fotocatalise heterogênea.....	22
3.1.2	Fotocatálise heterogênea direta.....	25
3.1.3	Fotocatálise heterogênea indireta.....	26
3.2	Dióxido de titânio.....	28
3.3	Dopagem com metais.....	34
3.4	Deposição eletroforética.....	37
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1	Reagentes.....	40
4.2	Síntese.....	41
4.3	Caracterização.....	43
4.3.1	Difração de Raios X.....	43
4.3.2	Espectroscopia de espalhamento micro-Raman.....	44
4.3.3	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	44
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM).....	44
4.3.5	Fisissorção de nitrogênio (Método de Brunauer-Emmett-Teller).....	45
4.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	45
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	45
4.3.8	Experimentos fotocatalíticos.....	46
4.3.8.1	<i>Experimentos fotocatalíticos com pós.....</i>	<i>46</i>
4.3.8.2	<i>Experimentos fotocatalíticos com filmes.....</i>	<i>47</i>
4.3.9	Deposição eletroforética.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	Difração de Raios X.....	49
5.2	Espectroscopia de espalhamento micro-Raman.....	58
5.3	Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	66

5.4	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM).....	72
5.5	Fisissorção de nitrogênio (Método de Brunauer-Emmett-Teller).....	76
5.6	Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	78
5.7	Experimentos fotocatalíticos com pós.....	88
5.8	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	98
5.9	Experimento fotocatalítico com filme.....	99
6	CONCLUSÕES.....	102
7	SUGESTÕES PARA EXPERIMENTOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial tem sido nitidamente observado nas últimas décadas. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), em 1950, a população mundial era estimada em 2,6 bilhões de habitantes, passando por 5 bilhões em 1987, 6 bilhões em 1999 e atingindo 7,3 bilhões em 2015 (Em: <<https://nacoesunidas.org/acao/populacao-mundial/>>. Acesso em: 21 de novembro de 2016). A estimativa para os próximos anos revela continuidade deste crescimento, possivelmente alcançando uma população mundial de 8,5 bilhões de habitantes em 2030 (Em: <http://www.unric.org/pt/actualidade/31919-onu-projeta-que-populacao-mundial-chegue-aos-85-mil-milhoes-em-2030>>. Acesso em: 21 de novembro de 2016).

A situação no Brasil não é diferente, um notório aumento populacional tem sido observado nos últimos anos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), nos últimos 15 anos houve um aumento de 31 milhões na população total do país. Decorrente disto, há também um aumento na industrialização, consumo de produtos e geração de resíduos.

As ações filantrópicas são as principais causas de contaminação no país devido à geração e carência de rígido controle de resíduos. Tais contaminações são principalmente oriundas de refinarias de petróleo, indústrias têxteis, químicas e farmacêuticas, do setor agrícola, esgotos sanitários e resíduos domésticos (FREIRE et al., 2000). Contaminantes como fármacos, pesticidas, surfactantes, hidrocarbonetos aromáticos e corantes são usualmente encontrados em resíduos industriais.

Os resíduos da indústria têxtil compõem elevada quantidade de matéria orgânica, inorgânica, compostos de coloração, surfactantes e agentes quelantes, os quais podem provocar a eutrofização nas águas. O descarte inadequado destes resíduos nos corpos aquáticos provoca perturbações na vida deste ambiente, bem como, para os seres humanos. A eutrofização e a coloração nas águas diminuem ou até limitam a transmissão da luz neste meio, diminuindo a taxa fotossintética e ocasionando a morte de organismos (AQUINO NETO, S. et al., 2011).

Aproximadamente 100.000 corantes comerciais são conhecidos e utilizados em diversas aplicações, compreendendo uma produção anual de 700.000 toneladas. Desta produção total, aproximadamente 10.000 toneladas é destinada ao consumo

da indústria têxtil. Os descartes inapropriados de corantes nos cursos aquáticos pelas indústrias têxteis somam 100 toneladas por ano (YAGUB et al., 2014).

Os corantes compreendem uma classe de compostos orgânicos sintéticos ou naturais com determinada coloração devido a presença de grupos cromóforos em suas estruturas. Estes compostos geralmente apresentam uma estrutura molecular com anéis aromáticos, metais, cloretos, entre outros, podendo apresentar caráter catiônico, aniônico ou neutro. Tal estrutura confere a estes, estabilidade química e dificuldade para biodegradação (BALDEV et al., 2013).

Diversos distúrbios na saúde humana são relatados devido à presença de efluentes coloridos nos corpos aquáticos, tais como, náusea, hemorragia, dermatite, úlcera cutânea e da mucosa, severa irritação do trato respiratório e câncer (BALDEV et al., 2013).

Dentre várias categorias e tipos de corantes utilizados, o Rodamina B é um dos mais importantes corantes sintéticos do grupo xanteno. É amplamente utilizado na indústria têxtil no tingimento de seda, lã, couro, algodão e ágata (BALDEV et al., 2013; BARROS et al., 2006). É também utilizado como sondas moleculares no estudo de sistemas biológicos complexos, e no campo da óptica devido à sua propriedade fluorescente (RAO et al., 2016; WU et al., 2016).

Efeitos adversos à saúde são atribuídos ao Rodamina B, principalmente aos seres humanos, como mutagênicos, carcinogênicos, retardo do crescimento e danos ao fígado e supressão da resposta imunológica de células do baço. Era também utilizado como agente colorante em batons, sendo relatado a inibição da proliferação de fibroblastos dos lábios humanos causado pelo corante, afetando a função destas células (KAJI et al., 1991; NESTMANN et al., 1979; RAMÍREZ-APARICIO; SAMANIEGO-BENÍTEZ; RAMÍREZ-BON, 2016).

Devido ao uso industrial do corante Rodamina B, bem como de outros corantes, uma elevada quantidade de resíduos com coloração é gerada. A necessidade de tratamento destes resíduos é imprescindível para suas liberações ao ambiente.

Métodos químicos, físicos e biológicos existentes, permitem um tratamento parcial ou total de resíduos das atividades humanas, porém, apresentam certos inconvenientes ao processo. Os métodos físicos como adsorção em carvão ativado, flotação e coagulação, apenas permitem a transferência de fase ou separação de compostos alvos de interesse, com a necessidade de posterior tratamento do poluente. O método de incineração de resíduos sólidos apresenta elevado custo de

operação e manutenção, bem como a possibilidade de geração de compostos tóxicos, como dioxinas e furanos. O método biológico de tratamento possui baixa cinética de degradação e é limitado a compostos de baixa toxicidade (AQUINO NETO, S. et al., 2011).

Os Processos oxidativos avançados têm despertado interesse científico-tecnológico como alternativa para tratamento de efluentes líquidos e gasosos. Dentre os quais, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que nos últimos anos aumentou abruptamente em número de publicações existentes. Este processo consiste na ativação de fotocatalisadores no estado sólido, os quais promovem as reações de oxidação e redução de compostos orgânicos no estado líquido ou gasoso.

A fotocatalise heterogênea é baseada na geração de radicais hidroxila, espécies estas, altamente oxidantes ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) e não seletivas, permitindo a aplicação do processo à uma ampla variedade de compostos orgânicos e suas mineralizações a CO_2 e H_2O (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os fotocatalisadores são semicondutores de relativo baixo preço, os quais possibilitam a recuperação após o processo e alguns, a aplicação de luz visível ou solar.

Diversos semicondutores exibem propriedade fotocatalítica, tais como, WO_3 , CdS , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , entre outros. O desenvolvimento de novos materiais e modificação de materiais existentes têm sido foco de pesquisas em fotocatalise heterogênea, objetivando a melhoria da eficiência. O dióxido de titânio é considerado um dos semicondutores de maior atividade fotocatalítica devido às suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas (GUPTA; TRIPATHI, 2011). O P25 (TiO_2 Sigma-Aldrich) é um fotocatalisador comercial que possui relativa elevada atividade fotocatalítica, porém, tal atividade se limita à utilização de radiação ultravioleta (XU; AO; CHEN, 2009).

A dopagem de semicondutores com metais de transição tende a aumentar a atividade fotocatalítica devido à formação de níveis de energia entre as bandas de valência e condução, possibilitando o aumento do tempo de recombinação do elétron. Esses níveis de energia gerados contribuem também para a diminuição da energia necessária da luz para excitação do elétron, permitindo a aplicação a comprimentos de onda da luz visível (ETACHERI et al., 2015; LI, J. et al., 2016; LI; CHEN; WANG, 2009).

Com o intuito de viabilizar a aplicabilidade do processo, fotocatalisadores em forma de filmes têm sido estudados. A utilização de filmes na fotocatalise heterogênea

permite vantagens em relação a utilização de pós, tais como, facilidade na recuperação do material, não limitação da quantidade de catalisador no processo e reutilização dos filmes.

2 OBJETIVOS

Este capítulo aborda os objetivos gerais do trabalho, bem como, os objetivos específicos esperados.

2.1 Objetivo geral

A obtenção de fotocatalisadores de TiO₂ dopado com cobre e o estudo da influência da dopagem nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do TiO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese de TiO₂ dopado com Cu²⁺ a partir do método dos precursores poliméricos;
- Caracterização dos materiais obtidos por difração de Raios X, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível, microscopia eletrônica de varredura, adsorção física de nitrogênio e espectroscopia de fotoluminescência;
- Avaliação do potencial fotocatalítico dos materiais para descoloração do corante Rodamina B;
- Obtenção de filmes fotocatalíticos por deposição eletroforética.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O capítulo de revisão da literatura aborda o histórico, os conceitos e o estado da arte das pesquisas referentes a este estudo. Nele, será embasado os fundamentos da fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, modificações de dopagens e método de deposição eletroforética.

3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo reportado há anos, porém, nos últimos, tem sido ampliado bruscamente seu índice de pesquisas devido às diversas aplicabilidades e potencialidades. É incerto quem e quando iniciou seus estudos, mas tal processo é reportado desde o começo do século 20 (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2006).

Goodeve e Kitchener, em 1938, relataram um dos primeiros estudos de tal fenômeno com a fotodescoloração de corantes pelo TiO_2 utilizando radiação ultravioleta (GOODEVE; KITCHENER, 1938). Em 1956, Mashio e colaboradores reportaram a oxidação de vários solventes orgânicos, como álcoois e hidrocarbonetos, por meio da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador e radiação ultravioleta. Observaram também, a concomitante formação de H_2O_2 em condições ambientes (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2006).

Kenichi Honda e Akira Fujishima iniciaram seus estudos da fotoquímica do TiO_2 no final da década de 1960. Estes, reportaram a fotoeletrolise da água por meio de um eletrodo de TiO_2 e um contra eletrodo de platina, utilizando radiação ultravioleta. Observaram que as reações de oxidação, com geração de O_2 , ocorriam no eletrodo de TiO_2 , enquanto as reações de redução ocorriam no eletrodo de platina, com a geração de H_2 . O trabalho foi publicado em 1972 na Nature como analogia à uma fotossíntese natural (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Em 1983, Pruden e Ollis demonstraram o potencial da fotocatalise heterogênea na mineralização de compostos orgânicos, ou seja, a conversão da matéria orgânica em espécies inorgânicas, como CO_2 e H_2O . Este fenômeno foi demonstrado para a mineralização de compostos organo-clorados, os quais possuem estabilidade química devido às ligações C-Cl, como clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono e tricloroetileno (HSIAO; LEE; OLLIS, 1983; PRUDEN; OLLIS, 1983).

Os estudos pioneiros da fotocatalise heterogênea permitiram ampliar suas aplicações, uma vez que esta, permite a degradação de extensa gama de compostos orgânicos. Dentre as diversas aplicações, estudos atuais revelam seu potencial na descoloração de efluentes coloridos, descontaminação de efluentes líquidos, descontaminação do ar e solo, eliminação de microrganismos nocivos, tratamento de câncer, entre outros (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

3.1.1 Princípios da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na geração de radicais hidroxila utilizando semicondutores como fotocatalisadores, os quais são ativados pela energia da radiação eletromagnética.

Os semicondutores são materiais em que os elétrons em seus estados fundamentais ocupam níveis de energia próximos uns aos outros. Isto se deve à superposição dos orbitais atômicos de um grande número de átomos na formação do sólido, gerando assim, uma banda de níveis de energia intitulada de banda de valência. Os elétrons em seus estados excitados ocupam níveis de energia também próximos uns aos outros, sendo esta banda intitulada de banda de condução. A banda de condução tem seus níveis de energia desocupados sem que haja uma fonte de excitação. Quando elétrons são promovidos a esta, podem conduzir eletricidade devido ao comportamento de elétron livre devido ao grande número de estados desocupados na mesma (EISBERG; RESNICK, 1979).

Nos semicondutores, existe uma separação de energia entre o nível de máxima energia da banda de valência e o nível de mínima energia da banda de condução, chamada de *band gap*. Para que um elétron seja promovido da banda de valência à banda de condução, é necessário que o mesmo absorva uma energia maior ou igual à energia de *band gap*. A excitação de um elétron à banda de condução gera um buraco na banda de valência, ou seja, a ausência de um elétron.

Na fotocatalise heterogênea, os semicondutores absorvem fótons da radiação eletromagnética com energia maior ou igual à energia de *band gap*, gerando assim, o par elétron/buraco (e^-/h^+), como demonstrado na equação 1 (MONTROYA; VELÁSQUEZ; SALVADOR, 2009). Com a finalidade de demonstrar o uso de semicondutores como fotocatalisadores, bem como para sustentação do trabalho, o fotocatalisador a ser exemplificado será o TiO_2 .

Eq. (1) Geração de portadores de carga no semicondutor



No qual $h\nu$ é a energia do fóton, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética, h_f^+ o buraco fotogerado e e_f^- , o elétron fotoexcitado.

O buraco gerado na banda de valência possui caráter oxidante frente aos compostos orgânicos e também, às terminações das ligações na superfície do óxido, como hidroxilas e oxigênios, gerando espécies oxidantes.

A oxidação de moléculas de água e íons hidroxila pelos buracos leva à formação de radicais hidroxila, os quais são altamente oxidantes ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) e não seletivos, permitindo a aplicação à ampla variedade de compostos orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os elétrons fotoexcitados na banda de condução podem retornar aos níveis de energia fundamentais na banda de valência, processo este, chamado de recombinação do par elétron/buraco. Na recombinação, a diferença de energia entre os níveis é emitida na forma de fóton, como luz, ou fônon, como vibração de rede. A emissão de fótons, chamada de emissão radiativa, ocorre em maiores diferenças de energia entre os níveis, enquanto a emissão não radiativa, os fônons, ocorre em menores diferenças de energia. A recombinação do par elétron/buraco é um dos maiores desafios para a eficiência da fotocatalise heterogênea, tendo que esta, impede as reações de oxidação e redução de espécies. O uso de agentes sequestradores de elétrons no processo, como oxigênio, contribui efetivamente para a eficiência fotocatalítica, o qual aumenta o tempo de recombinação dos elétrons nos materiais. A equação 2 representa o processo de recombinação do par elétron/buraco (ETACHERI et al., 2015).

Eq. (2) Recombinação do par elétron/buraco



O elétron fotoexcitado na banda de condução pode ser capturado pelo oxigênio molecular quando adsorvido na superfície do semicondutor ($\text{O}_{2(\text{ads})}$), o qual é reduzido a radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). O oxigênio molecular dissolvido tem relevante importância no processo fotocatalítico, uma vez que este diminui a taxa de recombinação do par

elétron/buraco, aumentando o tempo disponível do buraco para as reações de oxidação, bem como, participa das reações de formação de radicais hidroxila livres em solução. As equações 3 a 7 indicam as reações de formação de radical hidroxila a partir da redução do oxigênio molecular (GALINDO; JACQUES; KALT, 2000; GAYA; ABDULLAH, 2008).

Eq. (3) Redução do oxigênio molecular pelos elétrons fotoexcitados.



Eq. (4) Protonação do radical superóxido e geração do radical hidroperoxila.



Eq. (5) Redução do radical hidroperoxila.



Eq. (6) Protonação do íon hidroperoxila e geração de peróxido de hidrogênio.



Eq. (7) Formação de radical hidroxila a partir da fotólise do peróxido de hidrogênio.



As reações de oxidação e redução pelos buracos eletrônicos e elétrons, respectivamente, ocorrem na superfície do fotocatalisador. Portanto, para que tais reações ocorram é necessário a mobilidade dos elétrons, e conseqüentemente dos buracos, para a superfície do material, antes que os mesmos se recombinem.

A figura 1 representa o mecanismo de absorção de fótons com energia $h\nu$ pelo semicondutor, gerando um buraco (+) na banda de valência (BV) e um elétron (-) livre na banda de condução (BC). A rota C representa a difusão do elétron fotoexcitado no interior da partícula à superfície. A redução de espécies adsorvidas na superfície do semicondutor, como oxigênio, é representada pela transição de A para A'. O elétron fotoexcitado pode sofrer recombinação com o buraco no interior da partícula, como mostrado na rota B, e na superfície da mesma, como na rota A. A difusão do buraco

no interior da partícula à superfície é representada na rota D, e sua ação de oxidação de espécies adsorvidas na mesma é representada pela transição de D para D⁺.

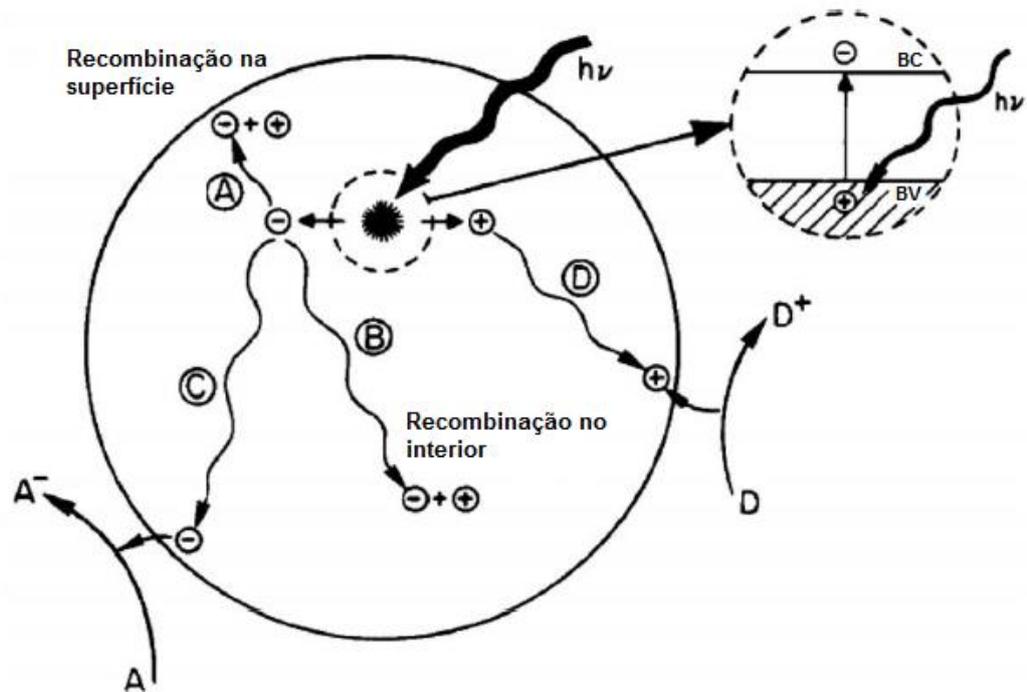


Figura 1 – Representação dos mecanismos de geração do par elétron/buraco e de sua ação geral no processo fotocatalítico.

Fonte: Adaptado de Yates, J. T. Jr. (2009)

3.1.2 Fotocatálise heterogênea direta

O mecanismo geral da fotocatalise heterogênea pode ser estudado em duas partes, sendo estes, direto e indireto, os quais ocorrem simultaneamente no processo (MONTROYA; VELÁSQUEZ; SALVADOR, 2009).

A fotocatalise heterogênea direta consiste em um processo de oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos na superfície do semicondutor pelos buracos foto gerados no mesmo. Para que tal mecanismo ocorra, é necessária considerável interação eletrônica das espécies orgânicas dissolvidas com a superfície do semicondutor, de modo a ocorrer adsorção específica destas espécies. Os compostos orgânicos podem ser adsorvidos nos íons terminais de titânio, os quais são diretamente oxidados pelos buracos na superfície (MONTROYA; VELÁSQUEZ; SALVADOR, 2009).

As equações 8 e 9 representam o mecanismo de fotocatalise heterogênea direta (VILLARREAL et al., 2004).

Eq. (8) Oxidação de espécies orgânicas adsorvidas na superfície do semicondutor pelos buracos foto gerados.



Eq. (9) Oxidação de orgânicos intermediários adsorvidos na superfície do semicondutor pelos buracos foto gerados.



3.1.3 Fotocatálise heterogênea indireta

O mecanismo de fotocatalise heterogênea indireta consiste na geração de espécies oxidantes e redutoras pelo semicondutor, as quais promovem as reações redox.

As moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor podem ser oxidadas a radicais hidroxila (HO_{ads}^*) e hídrons (H^+), pela ação dos buracos foto gerados. A dissociação de moléculas de água no meio resulta na geração e adsorção de íons hidroxila (HO_{ads}^-) na superfície do semicondutor, os quais podem ser oxidados a radicais hidroxila pelos buracos foto gerados. As equações 10 e 11 representam estes processos (GALINDO; JACQUES; KALT, 2000).

Eq. (10) Oxidação de água adsorvida na superfície do semicondutor



Eq. (11) Oxidação de íon hidroxila adsorvido na superfície do semicondutor



Os radicais hidroxila gerados a partir da oxidação de moléculas de água e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor, possuem elevada capacidade de oxidação de compostos orgânicos adsorvidos e também, dissolvidos no meio. Estes radicais podem ser desorvidos da superfície, apresentando-se livres em solução e

com capacidade de oxidação de espécies orgânicas dissolvidas (CERESA; BURLAMACCHI; VISCA, 1983; GRAY; STAFFORD, 1994). A equação 12 representa os mecanismos de oxidação de espécies orgânicas dissolvidas ou adsorvidas, pela ação dos radicais hidroxila adsorvidos ou livres em solução (HERRMANN, 2010).

Eq. (12) Oxidação de orgânicos por radicais hidroxilas



Em meios alcalino, as terminações O_s^{2-} das ligações da superfície do TiO_2 podem ser oxidadas pelos buracos foto gerados, resultando em terminações O_s^- , como indicado na equação 13. Estas terminações possuem a capacidade de oxidar espécies orgânicas adsorvidas na superfície do semicondutor, bem como, oxidar orgânicos dissolvidos na dupla camada elétrica da partícula. Em meios de pH ácidos, os hídrons gerados na oxidação e dissociação da água, bem como os provenientes de outras fontes, podem protonar as terminações O_s^{2-} da superfície do TiO_2 , resultando em ligações de terminações OH_s^- . Estas terminações podem ser oxidadas pelos buracos foto gerados, formando assim, terminações de superfície OH_s^\bullet , as quais, podem também oxidar espécies orgânicas adsorvidas ou presentes na dupla camada elétrica da partícula (MONLLOR-SATOCA et al., 2007; MONTOYA; VELÁSQUEZ; SALVADOR, 2009). As equações 13 a 17 representam os mecanismos fotocatalíticos das espécies redox que constituem a superfície do TiO_2 (MONLLOR-SATOCA et al., 2007; MONTOYA; VELÁSQUEZ; SALVADOR, 2009).

Eq. (13) Oxidação do terminal O_s^{2-} na superfície do TiO_2



Eq. (14) Oxidação de orgânicos pelo terminal O_s^-



Eq. (15) Protonação dos terminais O_s^{2-}



Eq. (16) Oxidação dos terminais OH_s^-



Eq. (17) Oxidação de orgânicos pelos terminais OH_s^-



O mecanismo de fotocatalise heterogênea indireta também compreende a formação de radicais hidroxila a partir da redução do O_2 pelos elétrons fotoexcitados, processo este, representado pelas equações 3 a 7.

Portanto, a ação dos radicais hidroxilas ocorrem simultaneamente por quatro maneiras, as quais são descritas abaixo (TURCHI; OLLIS, 1990).

- (I) Radical hidroxila adsorvido e espécies orgânicas adsorvidas.
- (II) Radical hidroxila adsorvido e espécies orgânicas dissolvidas em solução.
- (III) Radical hidroxila livre e espécies orgânicas adsorvidas.
- (IV) Radical hidroxila livre e espécies orgânicas dissolvidas em solução.

Como características desejáveis no processo geral de fotocatalise heterogênea, quanto maior a geração de buracos eletrônicos e menor o tempo de recombinação do par elétron/buraco, maior é a geração de radicais hidroxila no processo. Portanto, quanto maior a formação de radicais hidroxila, maior é a eficiência fotocatalítica do processo.

3.2 Dióxido de titânio

O interesse pelo titânio teve seu início em 1791 quando o químico e metalurgista William Gregor descobriu nas areias ferríferas, principalmente compostas por mineral ilmenita (FeTiO_3), o elemento em sua forma de óxido complexo. Quatro anos após, Martin Heinrich Klaproth observou e extraiu o dióxido de titânio de minerais rutilo (TRENGOVE, 1972). Devido às suas propriedades intrínsecas, é comercializado na forma de pó como pigmento branco desde 1916 (LAN; LU; REN, 2013).

O dióxido de titânio é conhecido e utilizado em diversas áreas de aplicações e, nas últimas décadas, tem atraído considerável interesse científico-tecnológico. Suas aplicações compreendem os usos em protetores solares, tintas, pigmentos, pastas de

dente, pomadas, entre outros (CHEN; MAO, 2007). O abrupto aumento no índice de pesquisa desde óxido se deve às possibilidades de aplicações nas áreas da fotoquímica.

As pesquisas na área de ciência dos materiais a respeito do dióxido de titânio visam a descontaminação de ar, solos e efluentes através da fotocatalise heterogênea, produção de H_2 e O_2 pela fotoeletrolise da água, conversão de energia solar em energia elétrica como dispositivo de célula solar, revestimentos auto limpantes por superhidrofilicidade fotoinduzida, detecção de gases por dispositivos sensores, tratamento de células cancerígenas, entre outros (GUPTA; TRIPATHI, 2011; HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2006; HENDERSON, 2011; LIU et al., 2010; MENG et al., 2017; YOU et al., 2016). A ampla gama de aplicações do dióxido de titânio é devido às suas propriedades particulares, como alto índice de refração, estabilidade térmica, insolúvel em água, alta resistência à corrosão, não tóxico, estabilidade química, baixo custo e às propriedades intrínsecas ópticas e eletrônicas (ABDULLAH; KAMARUDIN, 2015; CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SZCZYRBOWSKI et al., 1999).

O dióxido de titânio é um semicondutor pertencente à família dos óxidos de metais de transição. Sua estrutura é composta por um íon Ti^{4+} interagente com seis íons O^{2-} , formando assim, octaedros distorcidos de $[TiO_6]$ ou também chamados de *clusters*. O *cluster* é a menor unidade formadora da rede cristalina, sendo a menor unidade de repetição entre os cátions e os ânions ligados em uma determinada geometria. Os comprimentos e ângulos das ligações Ti–O em um *cluster* definem sua repetição e organização ao longo da rede. Diferentes modos de organização e distribuição espacial dos *clusters* ao longo da rede geram diferentes densidade de estados eletrônicos, conseqüentemente, diferentes estruturas de bandas. As propriedades dos materiais, tais como, ópticas, elétricas e fotocatalíticas são resultantes das estruturas de bandas eletrônicas dos sólidos.

As fases do dióxido de titânio comumente encontradas na natureza são anatase, rutilo e bruquita. Todas são compostas por *clusters* de $[TiO_6]$ com determinada repetição espacial ao longo da rede. Estas fases se diferenciam em seus ângulos e comprimentos de ligação entre os íons, o que confere diferenças na distribuição dos *clusters* tridimensionalmente organizados. Portanto, as três fases citadas do dióxido de titânio possuem diferentes propriedades elétricas, ópticas, fotocatalíticas, entre outras. A diferença das propriedades entre as fases se deve à

diferentes densidades, tamanhos de partículas de estabilidade e estrutura de bandas, sendo esta última, responsável por diferentes transições eletrônicas, mobilidades eletrônicas e tempo de recombinação.

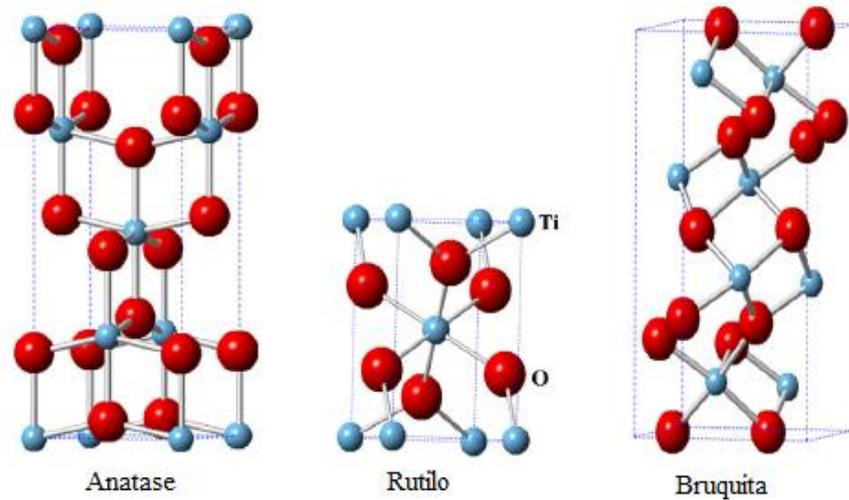


Figura 2 – Célula unitária das fases do dióxido de titânio.

Fonte: Etacheri et al. (2015)

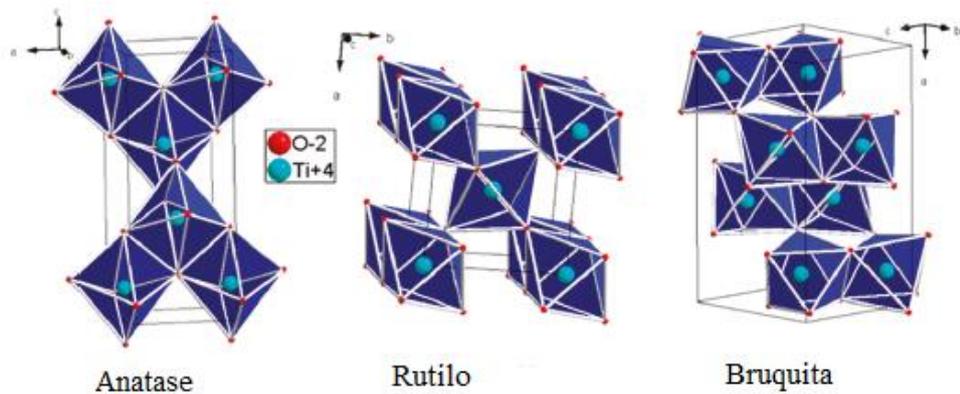


Figura 3 – Organização espacial dos *clusters* [TiO₆] das fases do dióxido de titânio.

Fonte: Dambournet, Belharouak e Amine. (2010)

A fase anatase do dióxido de titânio apresenta sistema cristalino tetragonal, a qual é composta por *clusters* de [TiO₆] com maiores distorções em seus ângulos de ligação (FAHMI et al., 1993). Esta característica confere à fase menor grau de compactação, portanto, menor densidade e maior volume da célula unitária (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Na fase anatase, cada octaedro compartilha quatro arestas com octaedros adjacentes distribuídos tridimensionalmente pela rede (PAULING, 1929).

A estabilidade termodinâmica desta fase ocorre geralmente para tamanhos de partículas esféricas com aproximadamente 14 nm de diâmetro e em temperaturas abaixo de 600 °C, sendo uma fase metaestável (HANAOR; SORRELL, 2011; ZHANG; BANFIELD, 1998). O *band gap* experimental da fase anatase é de aproximadamente 3,2 eV, permitindo a absorção de radiação eletromagnética com comprimentos de onda menores que aproximadamente 387 nm.

A fase bruquita apresenta sistema cristalino ortorrômbico formado por *clusters* [TiO₆], a qual possui o maior volume de célula unitária entre as três fases citadas do dióxido de titânio (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Em sua estrutura, cada octaedro compartilha três arestas com octaedros adjacentes distribuídos tridimensionalmente pela rede (PAULING, 1929). Assim como a anatase, a bruquita é uma fase metaestável, e sua estabilidade termodinâmica é encontrada em tamanhos de partículas entre 11 a 35 nm (ZHANG; BANFIELD, 2000a). O *band gap* experimental desta fase é de aproximadamente 2,96 eV, permitindo a absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda menores que aproximadamente 419 nm (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Devido às condições específicas necessárias para obtenção da fase bruquita e à maior facilidade de obtenção das fases anatase e rutilo, estas últimas, são mais comumente utilizadas nos processos fotocatalíticos (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010; STENGL; KRÁLOVÁ, 2011; ZHAO, H. et al., 2013).

A fase rutilo apresenta sistema cristalino tetragonal e é composta pela organização de *clusters* [TiO₆]. Nesta estrutura, cada octaedro compartilha duas arestas com octaedros adjacentes distribuídos tridimensionalmente pela rede (PAULING, 1929). Os octaedros desta fase possuem menores distorções, ou seja, ângulos de ligações mais próximos de 90° em relação às fases anatase e bruquita (FAHMI et al., 1993). Estas características estruturais do rutilo levam a uma maior compactação da célula unitária, portanto, maior densidade da mesma (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Esta é a fase mais estável do dióxido de titânio, sendo a mais facilmente encontrada na natureza, a qual possui maior estabilidade termodinâmica em tamanhos de partículas acima de 35 nm (HANAOR; SORRELL, 2011; ZHANG; BANFIELD, 2000a). As fases anatase e bruquita podem ser totalmente transformadas em rutilo apenas com tratamento térmico em temperaturas em torno, ou acima de 600 °C (HU; TSAI; HUANG, 2003; SHANNON; PASK, 1965; ZHANG; BANFIELD, 2000a; ZHU, S-C.; XIE; LIU, 2015). A fase rutilo possui um *band gap* de

aproximadamente 3,02 eV, permitindo absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda menores que aproximadamente 410 nm (GUPTA; TRIPATHI, 2011).

Tabela 1 – Dados estruturais e físico-químicos do dióxido de titânio.

Propriedade	Anatase	Rutilo	Bruquita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Parâmetros de rede / Å	$a = 3,784$ $b = 9,515$	$a = 4,594$ $b = 2,958$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,145$
Grupo espacial	D_{4h}^{19} I4 ₁ /amd	D_{4h}^{14} P4 ₂ /mnm	D_{2h}^{15} Pbca
Densidade / g cm⁻³	3,79	4,13	3,99
Comprimento de ligação Ti–O / Å	1,937 (4) 1,965 (2)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,87 ~ 2,04
Ângulo de ligação O–Ti–O / °	77,7 92,6	81,2 90,0	77,0 ~ 105

Fonte: Diebold. (2003) e Mo e Ching. (1995)

Embora o tamanho de partícula e a temperatura sejam fatores relevantes na estabilidade da fase anatase, outros fatores apresentam grande influência em tal fenômeno. As propriedades físico-químicas e a concentração de impurezas, condições e métodos de síntese, natureza da atmosfera de tratamento térmico e concentração de defeitos são parâmetros de relevante importância na estabilidade da fase anatase (BARNARD; ZAPOL, 2004; CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; RATH et al., 2009; SHANNON; PASK, 1965).

Yang e colaboradores relataram a influência dos reagentes e da condição de síntese na cristalinidade das fases, bem como, na temperatura de transição de anatase para rutilo (YANG; MEI; FERREIRA, 2000). Ahonen e colaboradores observaram a transição de fase de anatase para rutilo em 700 °C para calcinação em ar atmosférico, porém, em atmosfera de nitrogênio, tal transição foi observada em 900 °C (AHONEN et al., 1999). Arbiol e colaboradores observaram o aumento da

temperatura de transição de fase de anatase para rutilo, com a adição de baixas concentrações de nióbio como modificador do dióxido de titânio (ARBIOL et al., 2002).

No dióxido de titânio, para as três fases citadas, os elétrons no estado fundamental ocupam a banda de valência, a qual é composta basicamente pelos estados eletrônicos dos orbitais 2p do oxigênio. A banda de condução, naturalmente desocupada, é composta pelos estados eletrônicos dos orbitais 3d ($t_{2g} + e_g$) do titânio (DASHORA et al., 2014)(KOBAYASHI; HIGASHIMOTO, 2015). Estas bandas de estados eletrônicos são separadas por um *gap* de energia, o qual difere para cada estrutura das fases devido às diferentes posições atômicas, o que confere variações nas superposições dos orbitais atômicos na formação do sólido (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; EISBERG; RESNICK, 1979)

A fase anatase do dióxido de titânio é reconhecida como a de maior atividade fotocatalítica em relação às outras citadas. Este comportamento é atribuído às características intrínsecas de tal fase, tais como, maior mobilidade de portadores de cargas (elétron/buraco) para a superfície, maior área de superfície devido à estabilidade da fase em menores tamanhos de partículas e ao *band gap* indireto. Este tipo de *band gap* é caracterizado por possuir o estado de máxima energia da banda de valência e o mínimo de energia da banda de condução em diferentes zonas de Brillouin (regiões de simetria) do cristal. Com isto, é necessário a liberação de fônon no cristal para ajuste do momento vetor em mesma região da zona de Brillouin, para posterior recombinação do par elétron/buraco, permitindo assim, maior tempo de recombinação (ETACHERI et al., 2015; GUPTA; TRIPATHI, 2011; HENDERSON, 2011; LUTTRELL et al., 2014). A maior atividade fotocatalítica da fase também é atribuída à maior capacidade de aprisionamento de elétrons na superfície e maior capacidade de produção de radicais hidroxila (HENDERSON, 2011; ZHANG; NOSAKA, 2014).

Na fotocatalise heterogênea, o uso do dióxido de titânio como fotocatalisador tem permitido diversas possibilidades de aplicações, tais como, a degradação de corantes azo, pesticidas, hormônios e inativação de bactérias (AFFAM; CHAUDHURI, 2013; AGUEDACH et al., 2008; KORÖSI et al., 2016; PAZOKI; PARSA; FARHADPOUR, 2016). É reportado também a redução de CO₂ a compostos de maior valor agregado, como metano, ácido fórmico, formaldeído e metanol (LOW; CHENG; YU, 2017; XIONG et al., 2017). Outra aplicação de relevância é o tratamento de

células cancerígenas a partir do processo fotocatalítico com dióxido de titânio (LIU et al., 2010).

3.3 Dopagem com metais

A modificação de materiais para melhoramento do desempenho das suas propriedades têm sido alvo de pesquisas. Estas modificações contribuem tecnologicamente à indústria, bem como, para a ciência dos materiais no estudo e entendimento dos mecanismos elétricos, ópticos, eletrônicos, entre outros, dos materiais.

Diversos tipos de modificações são observados nos materiais aplicados à fotocatalise heterogênea, tais como, formação de heteroestruturas, *core-shell*, funcionalização de superfície com partículas metálicas, íons inorgânicos e moléculas orgânicas, e dopagem com ânions e cátions (ETACHERI et al., 2015). As modificações de materiais para aplicação em fotocatalise heterogênea desenvolvida pelo grupo de pesquisa, as quais são motivações para continuação dos estudos, tiveram início na pesquisa de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$. O material desenvolvido obteve elevada atividade fotocatalítica para descoloração de corantes (PERAZOLLI et al., 2010). A figura 4 ilustra um exemplo de modificação de materiais do tipo formação de heteroestruturas.

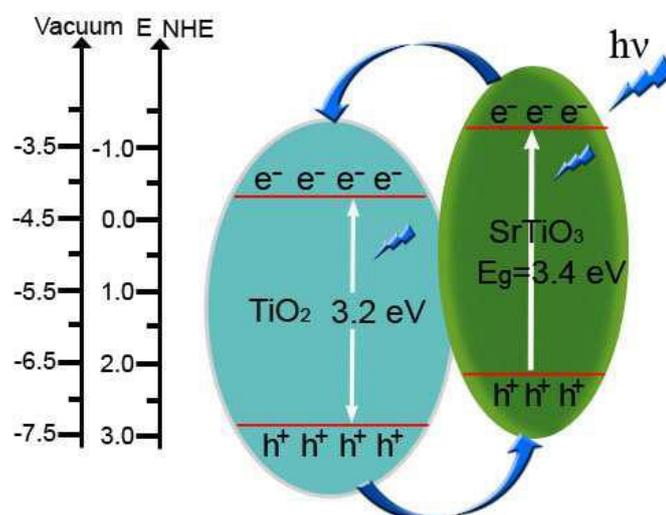


Figura 4 – Heteroestrutura de SrTiO_3 e TiO_2 para aplicação fotocatalítica.

Fonte: Guo e Yin. (2015)

A dopagem consiste na introdução de íons estrangeiros na estrutura de um determinado material a fim de melhorar suas propriedades. Estes íons dopantes podem permanecer na estrutura de forma intersticial ou substitucional. A forma intersticial de um dopante consiste na permanência deste em espaços vagos na célula unitária, ou seja, entre *clusters* do material. A forma substitucional consiste na substituição do íon matriz do material pelo íon dopante, porém, mantendo-se a fase do material. A introdução de íons dopantes provoca alterações na estrutura eletrônica do material, conseqüentemente, provocando alterações em suas propriedades ópticas e eletrônicas (HENDERSON, 2011)

A dopagem com metais no TiO_2 vem sendo amplamente investigada para sua aplicação em fotocatalise heterogênea. Tal modificação pode ser caracterizada como dopagem do tipo p ou tipo n, dependendo da natureza eletrônica de valência do metal dopante e da matriz. A substituição de um cátion matriz, como o Ti^{4+} , por um cátion dopante, como o Nb^{5+} , gera um elétron excedente e fracamente ligado no *cluster*. Isto se deve ao maior número de elétrons de valência do dopante em relação ao cátion matriz, tendo que o número de elétrons de valência para a manutenção do *cluster* inicial é quatro. Este tipo de dopagem é caracterizado como tipo n, a qual gera uma densidade de estados doadores de elétrons. A substituição de um cátion matriz, como o Ti^{4+} , por um cátion dopante, como o Cr^{3+} , provoca a formação de vacância de oxigênio no *cluster* devido ao menor número de elétrons de valência disponíveis para manutenção do mesmo. Este tipo de dopagem é caracterizado como tipo p, a qual gera uma densidade de estados aceptores de elétrons. A figura 5 ilustra um esquema das dopagens tipo n e p no TiO_2 . Os metais dopantes com cinco e seis elétrons de valência resultam em um e dois elétrons excedentes, respectivamente. Estes elétrons podem ser excitados à banda de condução com maior facilidade, devido à menor energia necessária para tal transição. A vacância gerada pela dopagem com metal com três elétrons de valência pode capturar elétrons de níveis mais energéticos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; OLA; MAROTO-VALER, 2015).

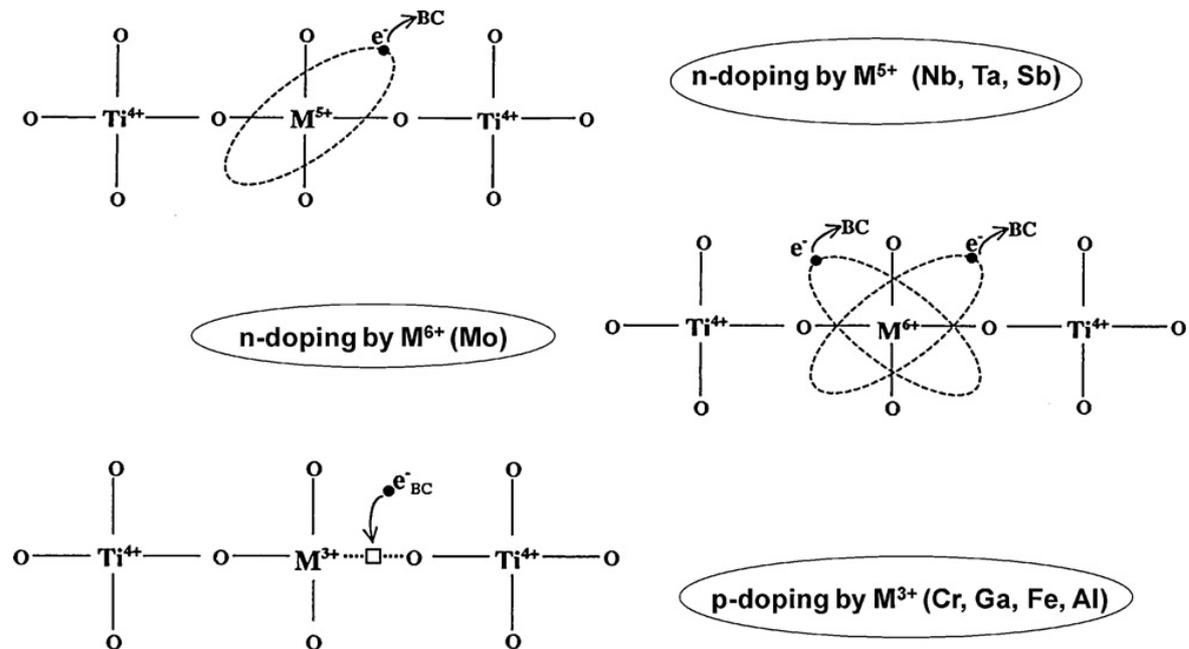


Figura 5 – Esquema representativo das dopagens tipo n e p no TiO_2 .

Fonte: Herrmann. (2010)

A introdução de íons dopantes provoca modificações estruturais dos *clusters*, as quais podem acelerar ou retardar o processo de transição de fase de determinado material. No dióxido de titânio, é observado que a formação de vacâncias de oxigênio devido às dopagens tipo p tendem a acelerar o processo de transição de fase de anatase para rutilo. Este fenômeno se deve ao fato da diminuição da energia necessária para deformação do *cluster*, bem como, do número de ligações Ti–O que precisam ser rompidas para tal deformação. As dopagens tipo n no TiO_2 tendem a retardar o processo de transição de fase de anatase para rutilo, ocasionando em maiores temperaturas para a transição. Isto se deve à diminuição da concentração de vacâncias de oxigênio intrínsecas devido aos elétrons excedentes do dopante (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010; RATH et al., 2009; SHANNON; PASK, 1965).

A dopagem com metais de transição nos semicondutores gera uma densidade de estados eletrônicos no *band gap* devido ao cátion dopante. Estes níveis de energia intermediários às bandas tendem a diminuir a energia necessária para excitação dos elétrons da banda de valência, diminuindo assim, a energia de *band gap*. Este efeito desloca a absorção do material para regiões do espectro eletromagnético no visível, possibilitando o uso do material às aplicações solares. A formação destes níveis de energia intermediários também pode acarretar no aumento do tempo de

recombinação do par elétron/buraco, uma vez que os elétrons tendem a transitar por mais níveis de energia até retornarem ao estado fundamental.

Os efeitos dos dopantes para a melhoria da atividade fotocatalítica dos materiais ainda é uma questão complexa. Porém, alguns efeitos observados podem ser relacionados à melhoria, tais como, aumento da capacidade de absorção de luz do material, aumento da área de superfície e capacidade de adsorção de espécies na superfície do catalisador, aumento da taxa de transferência de cargas na interface sólido/meio reacional, diminuição da energia de *band gap* e aumento do tempo de recombinação (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Resultados satisfatórios a respeito das dopagens em semicondutores são reportados na literatura, tanto para aumento da eficiência fotocatalítica como para aplicações à luz visível.

Zhao e colaboradores sintetizaram TiO_2 dopado com Co^{2+} e obtiveram 90% de degradação do corante Rodamina B em uma hora de reação, enquanto o P25 permitiu 45% de degradação do mesmo, ambos com experimentos sob luz azul (ZHAO, C. et al., 2015).

Cheng e colaboradores obtiveram resultados de 40% de degradação do alaranjado de metila com a dopagem de Gd^{3+} no TiO_2 , enquanto o material puro, resultou na degradação de 30% do mesmo corante, ambos em 30 minutos de reação (CHENG et al., 2016).

A introdução de Fe^{3+} em nanotubos de TiO_2 , promovida por Wang e colaboradores, permitiram a diminuição de energia de *band gap* óptico de 3,20 eV para 1,79 eV, do material puro ao material dopado. Conseqüentemente, o deslocamento da região de absorção da luz do material puro ao dopado foi de aproximadamente 387 nm a 692 nm, permitindo assim, a absorção de ampla faixa da luz visível (WANG et al., 2017).

Dashora e colaboradores reportaram a dopagem do TiO_2 com Cu^{2+} e seu deslocamento da região de absorção da luz. A absorção da luz pelo material puro ocorreu em torno de 387 nm, enquanto para o dopado, em torno de 729 nm, permitindo assim, possíveis aplicações solares deste material (DASHORA et al., 2014).

3.4 Deposição eletroforética

A obtenção de filmes para os processos fotocatalíticos heterogêneos revela-se como uma alternativa aos tratamentos convencionais de efluentes, bem como, para a

própria fotocatalise heterogênea com semicondutores na forma de pó. O uso de filmes apresenta vantagens em relação ao processo utilizando pós, tais como, facilidade de recuperação do material, não limitação da concentração de catalisador no processo e reutilização destes.

A deposição eletroforética é um dos métodos de deposição coloidal de fácil obtenção de filmes e com controle de espessura. Este processo apresenta algumas características favoráveis, como curto tempo de obtenção do filme, necessidade de um aparato simples e permite ampla variedade no formato dos substratos, como retangulares, cilíndricos, entre outros. A deposição eletroforética permite também, a obtenção de filmes de ampla variedade de materiais cerâmicos aplicados às diversas áreas. Devido a isto, este método tem sido reconhecido tanto para fins tecnológicos, como para acadêmicos, no estudo e entendimento do comportamento electrocinético das partículas dos materiais (BESRA; LIU, 2007; HARBACH; NIENBURG, 1998).

A deposição eletroforética consiste na aplicação de uma diferença de potencial em dois eletrodos condutores, os quais estão imersos em uma suspensão coloidal do material. Os materiais, por propriedades intrínsecas ou extrínsecas, como defeitos e terminações das ligações da superfície, apresentam cargas elétricas residuais na mesma. Devido a estas cargas, quando os materiais são colocados em contato com um meio líquido polar, forma-se a dupla camada elétrica na superfície do sólido devido a interação do mesmo com os íons do líquido (BESRA; LIU, 2007; BHATTACHARJEE, 2016). A figura 6 representa a dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.

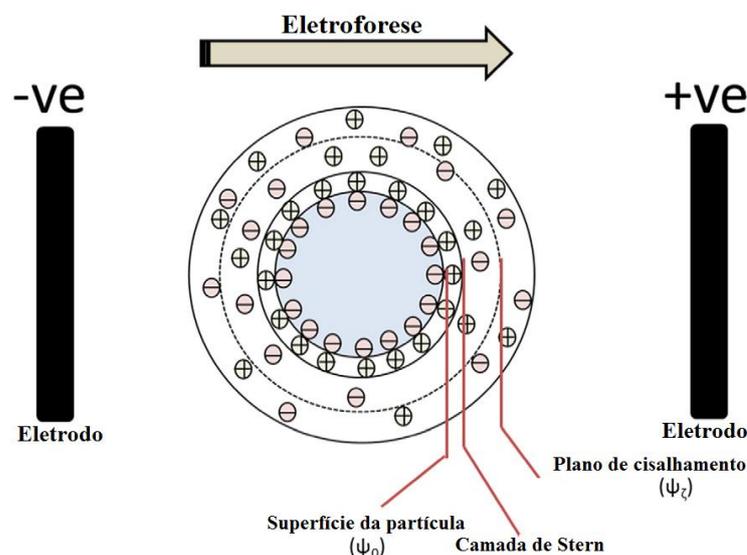


Figura 6 – Representação da mobilidade eletroforética de uma partícula.

Fonte: Adaptado de Bhattacharjee. (2016)

Como representado na figura 6, a superfície de uma partícula negativamente carregada interage com os contra-íons (positivos) do meio líquido formando a primeira camada, ou conhecida como camada de Stern. A segunda camada formada é chamada de camada difusa, a qual é composta por íons positivos e negativos do meio líquido. O limite da camada difusa é chamado de plano de cisalhamento. A dupla camada elétrica é composta pela camada de Stern e a camada difusa. O potencial elétrico no plano de cisalhamento é chamado de potencial zeta, o qual contribui efetivamente para a estabilidade coloidal, bem como, para a mobilidade das partículas pelo meio (BHATTACHARJEE, 2016).

A mobilidade eletroforética é a quantidade de movimento de uma partícula em um meio líquido devido a aplicação de um campo elétrico. O fenômeno da deposição eletroforética é baseado na mobilidade eletroforética dos materiais em direção a um eletrodo. Esta mobilidade depende de alguns fatores, como potencial zeta da partícula, constante dielétrica e viscosidade do meio líquido (BESRA; LIU, 2007). O movimento das partículas a um eletrodo depende da natureza de sua carga de superfície. Partículas negativamente carregadas são direcionadas ao eletrodo com potencial positivo e partículas positivamente carregadas, ao eletrodo com potencial negativo. A magnitude da carga de superfície de uma partícula e a força do campo elétrico aplicado são fatores cruciais para a velocidade da partícula em um meio (CABANAS-POLO; BOCCACCINI, 2015).

A deposição eletroforética apresenta características favoráveis para a obtenção de filmes cerâmicos, como a não ocorrência de reações químicas entre o eletrodo e as partículas, mantendo-se a fase, morfologia e carga de superfície dos materiais depositados (BESRA; LIU, 2007). Esta técnica tem sido utilizada para diversas aplicações, tais como, membranas de zeólitas nanométricas (SHAN et al., 2004), filmes espessos de sílica (HASEGAWA et al., 1999), revestimentos de hidroxiapatita em substratos metálicos para aplicações biomédicas (ELIAZ et al., 2005), materiais luminescentes (YUM et al., 2003), filmes supercondutores (SARKAR et al., 1991), sensores de gás (DOUGAMI; TAKADA, 2003), materiais piezoelétricos (TASSEL; RANDALL, 1999), filmes de nanotubos de carbono (DU; HELDBRANT; PAN, 2002), entre outras.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo aborda os reagentes utilizados na parte experimental, os procedimentos de síntese dos materiais, as técnicas utilizadas para caracterizações dos mesmos, os testes de atividade fotocatalítica e a deposição dos materiais para obtenção dos filmes.

4.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados para a síntese dos pós de TiO₂ puros e dopados com cobre, para testes fotocatalíticos e obtenção dos filmes foram de grau analítico. Estes, estão listados e especificados na tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza / %
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Alfa Aesar	95
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,5
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Synth	99
Nitrato de cobre (II)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Synth	99
Rodamina B (P.A.)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	Synth	--
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	Synth	99,5
Iodo ressublimado	I ₂	Qhemis	99,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Síntese

O procedimento utilizado para obtenção dos materiais foi o método dos precursores poliméricos, ou também conhecido por método Pechini (PECHINI, 1967). Neste método, íons metálicos provenientes da dissociação de sais, alcóxidos ou outros precursores, ligam-se em ácidos policarboxílicos, o ácido cítrico. Este ácido atua como um quelante para os íons metálicos, formando o quelato do metal. Após a formação do citrato do metal, promove-se uma reação de poliesterificação com um poliálcool, o etilenoglicol, gerando assim, uma resina polimérica do metal. O mecanismo de formação da resina polimérica do metal é representado na figura 7.

O método Pechini é um método de síntese química que permite homogeneidade na distribuição de soluções sólidas, os dopantes, e também, controle da composição química do material resultante. O método permite também a obtenção de materiais em escala nanométrica, os quais apresentam propriedades diferenciadas em relação aos materiais em maiores grandezas de tamanho.

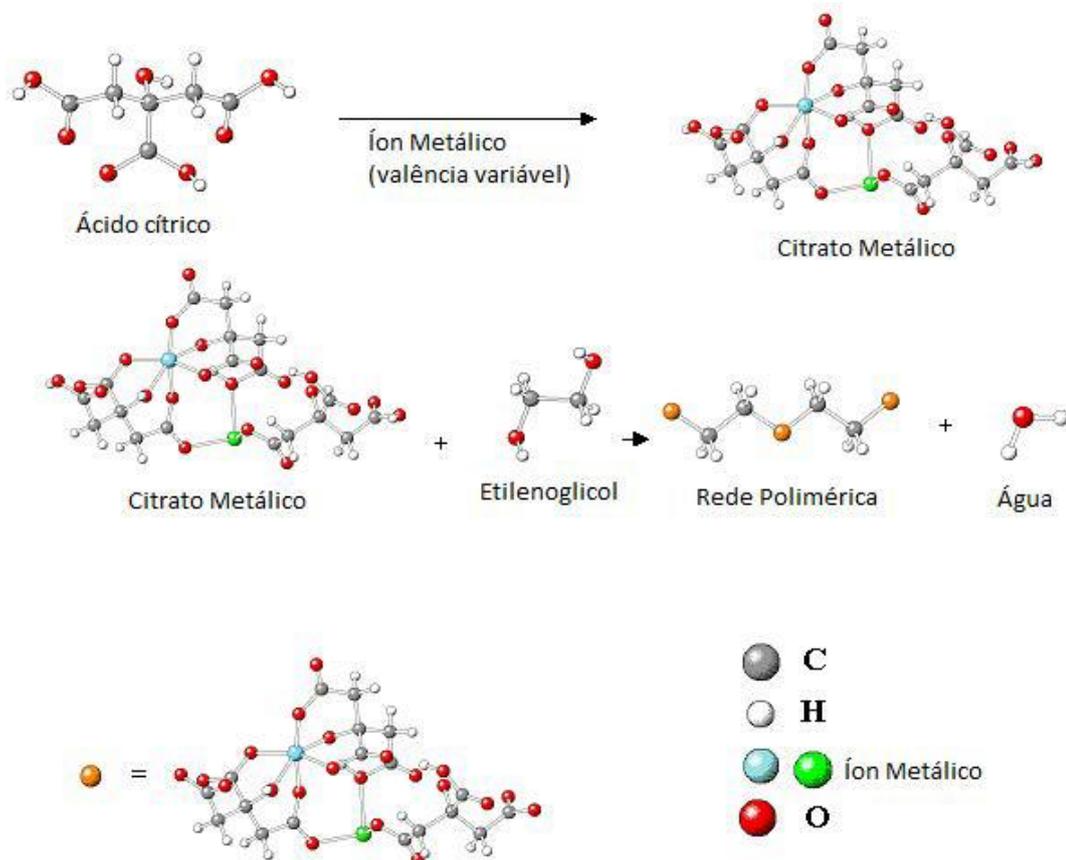


Figura 7 – Mecanismo de formação da resina polimérica do metal.

Fonte: Rodrigues, (2014)

Para a obtenção do precursor polimérico de titânio, etilenoglicol foi aquecido à 70 °C durante 40 minutos para diminuição da viscosidade. Então, isopropóxido de titânio foi adicionado ao etilenoglicol e manteve-se a temperatura durante 30 min, sob constante agitação. Por fim, ácido cítrico foi adicionado à mistura e aumentou-se a temperatura para 110 °C durante 2 horas e sob constante agitação, para complexação dos cátions metálicos, poliesterificação e remoção de água. A remoção de água no processo é de significativa importância, uma vez que o isopropóxido de titânio é altamente higroscópico, e, caso alguma desta espécie ainda não tenha sido complexada, a mesma pode ser hidrolisada a $Ti(OH)_4$. As resinas poliméricas de titânio foram feitas nas proporções de 1:4:16, em mol, de isopropóxido de titânio, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

Após a obtenção da resina polimérica, esta, foi padronizada por meio de gravimetria. Para isto, em três cadinhos de platina, aproximadamente 1 g de solução polimérica foi adicionado em cada. As dispersões nos cadinhos passaram por tratamento térmico em mufla à 600 °C, durante 5 horas. Esta calcinação foi empregada para remoção da matéria orgânica e formação do sólido, o dióxido de titânio. Com isto, observou-se a massa de dióxido de titânio e através de cálculos estequiométricos, a massa de titânio contida em um grama de solução polimérica. Fez-se uma média entre os valores dos três cadinhos calcinados para obtenção do valor da padronização da solução.

Sabendo-se a quantidade de dióxido de titânio gerado por grama de dispersão, aqueceu-se uma quantidade de solução a fim de obter 3 g de dióxido de titânio, para cada amostra. O aquecimento foi conduzido em chapa de aquecimento à 220 °C, sob constante agitação, até aumento da viscosidade e diminuição do volume da resina. Após isto, a dispersão passou por tratamento térmico em mufla à 380 °C por 4 horas, para a formação do sólido inicial, chamado de *puff*. O *puff* é o estágio inicial da formação do sólido, o qual contém quantidades significativas de matéria orgânica e dióxido de titânio amorfo. Este sólido resultante foi macerado e passou por tratamento térmico novamente à 400 °C durante 10 horas, para remoção da matéria orgânica residual.

Os tratamentos térmicos finais dos materiais foram feitos após a etapa de remoção de matéria orgânica. Estes, foram efetuados com a finalidade de cristalização do material, ou seja, um ordenamento da estrutura em determinada fase. A fim de observar a transição de fase cristalográfica no TiO_2 , os materiais foram

calcinados em três temperaturas diferentes, sendo estas, 500 °C, 600 °C e 700 °C por 4 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Por fim, macerou-se os materiais após os tratamentos térmicos finais.

Para a dopagem do TiO₂ com cobre, adicionou-se quantidades estequiométricas de nitrato de cobre na resina polimérica de titânio, a fim de se obter 0,3%, 0,5% e 0,7% em mol de Cu/Ti. Estas resinas passaram pelos mesmos processos de tratamentos térmicos e maceração descritos anteriormente. A dopagem em diferentes concentrações de cobre foi efetuada com a finalidade de estudar a influência deste metal nas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do TiO₂.

A figura 8 ilustra o fluxograma da obtenção dos materiais na forma de pó.

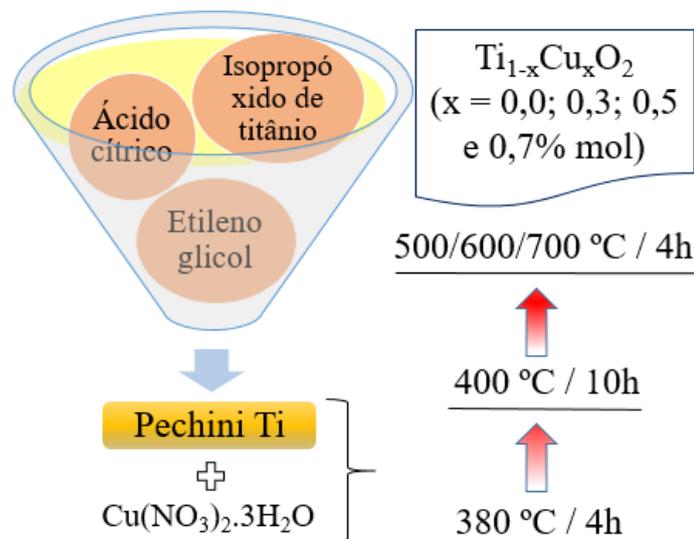


Figura 8 – Fluxograma de síntese dos materiais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Caracterização

Este item é dedicado às técnicas de caracterização dos materiais.

4.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X foi empregada para determinação das fases cristalográficas dos materiais, bem como, para verificação da influência da

temperatura e presença de cobre nas propriedades estruturais a longo alcance dos mesmos. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku-Rotalex modelo Dmax/2500PC, com radiação Cu K α (1,5406 Å) e monocromador de grafite. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões de difração reportados nas fichas cristalográficas do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.3.2 Espectroscopia de espalhamento micro-Raman

A espectroscopia de espalhamento micro-Raman foi utilizada a fim de se obter informações estruturais do ordenamento a curto alcance, ou ordem local dos materiais. Esta técnica é complementar à difração de Raios X e permite avaliar os modos vibracionais ativos no Raman, os quais são característicos para cada fase cristalográfica. O equipamento utilizado foi um espectrômetro micro-Raman LabRAM iHR550 (Horiba Jobin Yvon), utilizando um laser de 514 nm como fonte de radiação.

4.3.3 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível permite obter informações das transições eletrônicas entre as estruturas de bandas de energia dos materiais, bem como, verificar a formação de níveis de energia intermediários no *band gap*. Por meio de tratamentos de dados obtidos nesta técnica, é possível determinar o valor de energia do *band gap* óptico dos materiais a partir do método de Kubelka-Munk e as aproximações de Wood e Tauc (WOOD; STRENS, 1979; WOOD; TAUC, 1972). As medidas foram feitas em um espectrofotômetro UV/Vis/NIR Lambda 1050, da Perkin Elmer, com varredura de 800 a 200 nm e largura da banda espectral de 1 nm.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM)

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi empregada para obter informações das morfologias dos materiais na forma de pós, tais como, forma e tamanho de partículas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de

varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), JEOL modelo 7500F, operado com feixe de elétrons incidentes de 5 kV.

4.3.5 Fisissorção de nitrogênio (Método de Brunauer-Emmett-Teller)

As medidas de adsorção física de nitrogênio foram utilizadas para informações das áreas de superfície dos materiais a partir do método de adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para isto, utilizou-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010.

4.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência permite obter informações sobre o comportamento de recombinação dos elétrons, os quais são excitados a níveis mais energéticos e transitam por estados intermediários de energia até retornarem aos níveis fundamentais. Com esta técnica, é possível relacionar defeitos e impurezas no material a partir da energia do fóton emitido, o qual é originado no decaimento de um elétron de um estado excitado a um estado de menor energia.

As medidas foram feitas à temperatura ambiente com um monocromador da Thermo Jarrell Ash de 27 cms, acoplado à uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R955. Um laser de criptônio Innova 200 da Coherent com comprimento de onda de 350 nm e potência de saída de aproximadamente 500 mW foi utilizado como fonte de excitação. Para melhor entendimento dos espectros, estes, foram ajustados e deconvoluídos com o software PeakFit.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura convencional foi utilizada para determinação da espessura dos materiais depositados nos substratos. Para isto, utilizou-se um microscópio eletrônico Topcon modelo SM300, operando com feixe de elétrons incidentes de 10 kV.

4.3.8 Experimentos fotocatalíticos

Neste item será detalhado as condições experimentais dos testes de atividade fotocatalítica dos materiais na forma de pó e na forma de filme.

4.3.8.1 Experimentos fotocatalíticos com pós

Os experimentos para testes das atividades fotocatalíticas dos materiais foram feitos para descoloração de uma solução do corante Rodamina B. As condições utilizadas nos experimentos foram padronizadas em $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de fotocatalisador e solução do corante Rodamina B $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, dissolvido em água deionizada.

A célula fotocatalítica empregada opera com capacidade de volume de 700 mL. Para tal, dispersou-se 70 mg de material em 700 mL de solução de Rodamina B. A suspensão permaneceu por 20 minutos em equipamento ultrassônico para dispersão das partículas e para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção das moléculas do corante e de água na superfície do catalisador. Após isto, tirou-se uma alíquota inicial e o experimento foi conduzido sob constante agitação e aeração para saturação do O_2 dissolvido, e à temperatura ambiente. Todos os testes fotocatalíticos foram feitos sob irradiação de lâmpada germicida ultravioleta (Osram, Puritec HNS 11 W 2G7) com máximo de emissão no comprimento de onda de 254 nm ($\lambda = 254 \text{ nm}$), potência nominal de 11 W e potência de saída de 3,6 W.

Para análise da eficiência de descoloração, alíquotas de 5 mL foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação. Estas alíquotas foram estocadas em tubos Falcon e centrifugadas a 3600 rpm por 15 minutos para separação do fotocatalisador na suspensão, com o intuito de evitar efeitos de espalhamento de luz pelos sólidos nas medidas de eficiência fotocatalítica. Após isto, retirou-se o sobrenadante para as medidas de quantificação da eficiência.

As análises de eficiência fotocatalítica foram feitas de acordo com a lei de Beer-Lambert, a partir de medidas de absorvância em um espectrofotômetro Femto Cirrus 80PR. Para as medidas, utilizou-se cubeta de plástico com caminho óptico de 1 cm. As absorvâncias das alíquotas foram medidas para o comprimento de onda de 554 nm, sendo o comprimento de onda de máxima absorção do corante Rodamina B. A célula fotocatalítica utilizada nos experimentos é mostrada na figura 9.



Figura 9 – Célula fotocatalítica utilizada nos experimentos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.8.2 Experimentos fotocatalíticos com filmes

Os experimentos para testes do potencial fotocatalítico dos filmes foram feitos na mesma célula fotocatalítica apresentada na figura 7, a qual foi utilizada para os processos com pós. A solução de Rodamina B utilizada foi de mesma molaridade em relação aos processos com pós, sendo esta, 10^{-5} mol L⁻¹, e o volume utilizado de 700 mL.

Para os testes de atividade fotocatalítica, utilizou-se três filmes de fotocatalisadores. Estes, foram imersos na solução de Rodamina B e protegidos da incidência de luz durante 20 minutos, sob constante agitação e aeração. A lâmpada utilizada neste processo foi ultravioleta germicida, a qual foi descrita no item 4.3.7.1. As alíquotas retiradas para as medidas de absorvância foram nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para as análises dessas alíquotas, repetiu-se o procedimento para os processos utilizando materiais em pós.

4.3.9 Deposição eletroforética

O material na forma de pó que apresentou maior eficiência fotocatalítica para descoloração do corante Rodamina B, foi depositado na forma de filme espesso pelo método de deposição eletroforética. As condições de obtenção do filme foram

variadas e otimizadas para maior homogeneidade no recobrimento das camadas no substrato.

O material foi depositado sob substrato metálico de alumínio com dimensões de 2x1 cm. Para preparo do substrato, lixou-se o mesmo com lixa 400 durante 5 minutos em movimento circular, e em seguida, em lixa 800 durante 5 minutos, com o mesmo movimento. Para evitar oxidação do substrato durante o processo de lixamento, lixou-se o mesmo sob álcool isopropílico, utilizando lixa d'água. Em seguida, o substrato ficou imerso em álcool isopropílico até o momento da limpeza, antes da deposição. A limpeza do substrato foi feita mergulhando-o em solução aquosa de Extran 50% (v/v) e em seguida, retirou-se e o mesmo foi enxaguado com abundância de água deionizada. Após o processo de limpeza, o substrato ficou imerso em álcool isopropílico até o momento de deposição.

Para a deposição, dissolveu-se 25 mg de iodo em 20 mL de álcool isopropílico para aumento da condutividade iônica do meio líquido. Então, 100 mg de fotocatalisador foi adicionado à solução para formação da suspensão, e dispersou-se a mesma em sonificador de ponteira durante 80 segundos. O substrato e um contra-eletródo de aço inoxidável foram imersos na suspensão do material com uma separação de 1 cm, e aplicou-se uma diferença de potencial de 2 kV com corrente de 6,5 mA, durante 15 segundos de deposição. O equipamento utilizado para a deposição eletroforética foi uma fonte FUG Elektronik GmbH. Após a deposição, o filme passou por tratamento térmico em mufla à 400 °C por uma hora, para remoção de orgânicos residuais e iodo no material. A célula eletroquímica de deposição utilizada é mostrada na figura 10.



Figura 10 – Célula eletroquímica de deposição.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado os resultados experimentais obtidos e as discussões a respeito destes. Será apresentado também comparações destes resultados com resultados da literatura obtidos por diferentes pesquisadores.

5.1 Difração de Raios X

Neste item, será discutido a influência da dopagem do TiO_2 com Cu^{2+} nas propriedades estruturais a longa distância, bem como, dos efeitos da temperatura de tratamento térmico em tais propriedades. Para fins avaliativos da introdução de cobre, os difratogramas obtidos pela difração de Raios X foram plotados por temperatura de tratamento térmico, ou seja, todas as amostras, do puro à maior concentração de cobre tratados em mesma temperatura. A figura 11 ilustra os resultados da difração de Raios X para as amostras tratadas à 500 °C.

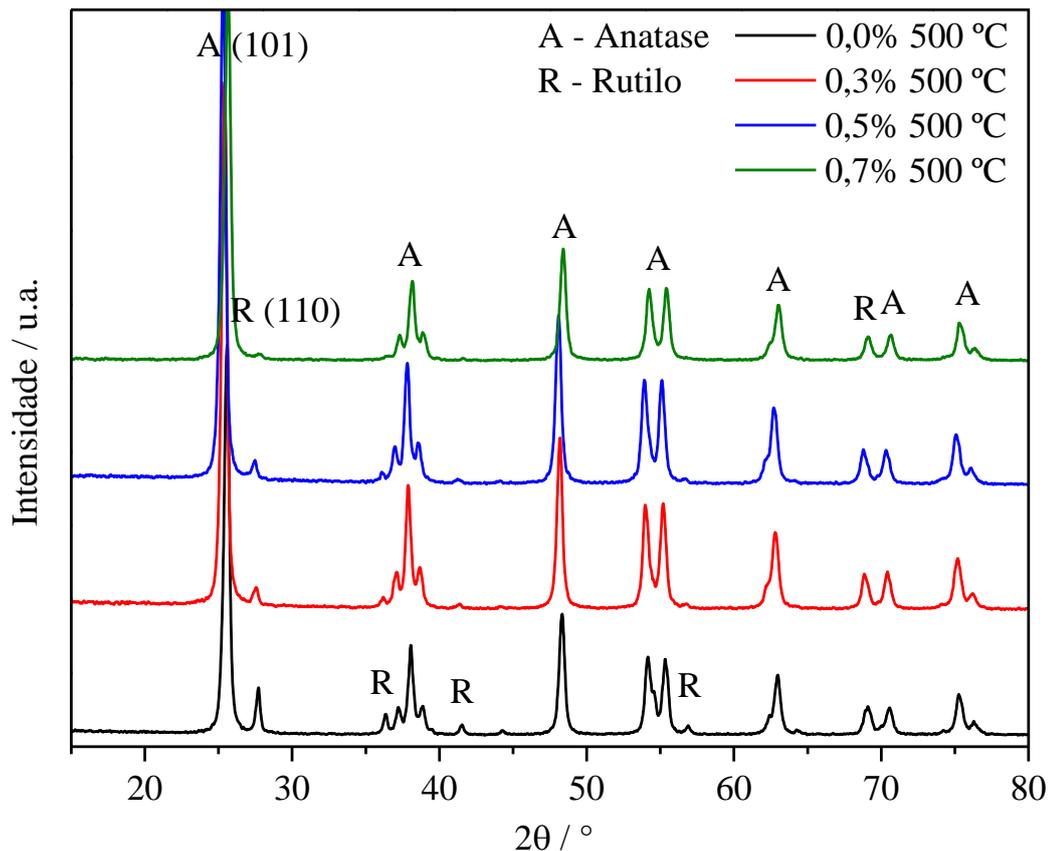


Figura 11 – Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO_2 tratadas à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesta temperatura, todos os materiais apresentaram mistura de fases de anatase e rutilo, sendo a primeira em maior proporção para todas as concentrações. A predominância da fase anatase para as amostras se deve à sua estabilidade termodinâmica nesta temperatura (HE; LIN, 2007; KANG et al., 2009). Geralmente, a primeira fase a ser formada no TiO_2 a partir do material amorfo é a anatase. Isto se deve à sua maior facilidade de rearranjo dos octaedros a se ordenarem a longo alcance na fase anatase devido à uma construção molecular menos restrita nesta fase, a qual apresenta octaedros de $[\text{TiO}_6]$ com maiores distorções em seus ângulos de ligação em relação ao rutilo (FAHMI et al., 1993; HANAOR; SORRELL, 2011). De um ponto de vista termodinâmico, a cristalização nesta fase ocorre mais rapidamente devido a menor energia livre de superfície e menor entalpia de formação desde polimorfo, apresentando estabilidade termodinâmica para temperaturas em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FAHMI et al., 1993; HANAOR; SORRELL, 2011; HE; LIN, 2007).

De acordo com os difratogramas, não foi possível observar a presença de picos relacionados aos padrões de difração das fases do óxido do dopante, seja Cu_2O ou CuO , bem como, também não foi detectada a formação de outra fase relacionada a este metal. Isto e as modificações ocorridas nos difratogramas com a presença de cobre, as quais serão discutidas, sugere a introdução dos íons de cobre na rede do TiO_2 .

Para as amostras tratadas à $500\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se que o aumento da concentração de cobre no TiO_2 diminuiu a proporção de rutilo em relação a anatase, de acordo com as intensidades relativas dos picos de difração. Os picos de difração considerados para avaliação do comportamento estrutural a longa distância para as fases anatase e rutilo, foram os de principal contribuição quantitativa das fases. Para a fase anatase, o pico de difração utilizado foi o referente a difração pelo plano (101), o qual encontra-se em torno de $2\theta = 25,4^\circ$. Para a fase rutilo, o pico de difração considerado foi referente a difração pelo plano (110), o qual encontra-se em torno de $2\theta = 27,5^\circ$ (SPURR; MYERS, 1957).

Segundo estudos relatados na literatura, a dopagem de íons com raios iônicos relativamente grandes em relação ao cátion matriz, tendem a permanecer em posições intersticiais na célula unitária, desde que esta, possua volume livre o suficiente para suportar tal modificação (HANAOR; SORRELL, 2011; OLA; MAROTO-VALER, 2015). Para a fase anatase do TiO_2 , é energeticamente favorável que íons dopantes como Nd^{3+} e Pd^{2+} , os quais possuem considerável diferença de raio iônico

em relação ao Ti^{4+} , residam em posições intersticiais na célula unitária, uma vez que, esta fase permite a ocupação de posições intersticiais devido a volumosa célula unitária (SHAH; HUANG; NI, 2002). Choi e colaboradores relataram a introdução preferencial de íons Cu^{2+} na fase anatase do TiO_2 , ocupando posições intersticiais (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010).

Segundo os raios iônicos calculados por Shannon e Prewitt, o íon Ti^{4+} ocupando posição octaédrica possui raio de aproximadamente 0,745 Å, enquanto o íon Cu^{2+} , também ocupando posição octaédrica, possui raio de aproximadamente 0,870 Å (SHANNON; PREWITT, 1969). Devido esta diferença de raio iônico e ao volume da célula unitária, os íons Cu^{2+} ocupam preferencialmente posições intersticiais na fase anatase do TiO_2 , como relatado na literatura (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010).

Para a transição de fase de anatase para rutilo, é necessário um rearranjo a partir da deformação dos *clusters* na fase anatase, para que posteriormente, possam se reorganizar. De acordo com a literatura, a presença de cátions em posições intersticiais, como o Cu^{2+} , aumenta a energia de deformação dos *clusters* necessária para tal rearranjo, uma vez que, estes cátions, ocupam espaços livres na célula unitária e contribuem com forças interatômicas (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; HANAOR; SORRELL, 2011; HEALD; WEISS, 1972; SHANNON; PASK, 1965). Devido a isto, a temperatura de transição de fase para rutilo aumenta, por consequência da maior energia necessária para este fenômeno.

Os íons Cu^{2+} , assim como outros dopantes com maiores raios iônicos em relação ao cátion matriz, além de intersticiais, tendem a permanecer preferencialmente na superfície ou em regiões próximas a esta, fenômeno este, conhecido como segregação. A segregação de dopantes nos limites dos grãos se deve à força motriz de segregação, a qual é resultado das interações eletrostáticas entre cátions dopantes e defeitos de superfície, e energia de deformação de rede devido à diferença de raio iônico entre os cátions. Portanto, devido à essa diferença de raio iônico, os dopantes tendem a segregar na superfície dos grãos (CARBAJAL-FRANCO et al., 2010; CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; GONÇALVES; LEITE, 2014; NOWOTNY, 2012a).

Os cátions Cu^{2+} na superfície diminuem a taxa de crescimento dos grãos, estabilizando os mesmos, na fase anatase (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010; HANAOR; SORRELL, 2011; SHANNON; PASK, 1965). Esta diminuição da taxa de crescimento dos grãos pela presença de cátions dopantes

na superfície se deve a redução da energia de superfície das partículas devido a segregação dos cátions (GONÇALVES; LEITE, 2014; LEITE et al., 2002). Com isto, há uma limitação do crescimento dos grãos devido a estabilização da energia de superfície para o crescimento, e, como mencionado anteriormente, a fase anatase apresenta maior estabilidade termodinâmica para menores tamanhos de partículas (ZHANG; BANFIELD, 1998).

Como observado nos difratogramas da figura 11, a introdução de cobre no TiO₂ tratados à 500 °C promoveu a estabilização da fase anatase. Esta estabilização possivelmente se deve à introdução dos íons Cu²⁺ em sítios intersticiais e segregados na superfície das partículas (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; GONÇALVES; LEITE, 2014; HANAOR; SORRELL, 2011; HEALD; WEISS, 1972; SHANNON; PASK, 1965).

As quantificações das fases de anatase e rutilo das amostras foram feitas pelo método de Spurr e Myers, o qual é aplicável apenas para o TiO₂ contendo as fases anatase e rutilo (SPURR; MYERS, 1957). Este método, permite concordância com a quantificação pelo método de refinamento de Rietveld (DOMINGUEZ et al., 2016). A equação de Spurr e Myers é indicada na equação 18.

Eq. (18) Equação de Spurr e Myers

$$f_a = \frac{1}{\left(1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (18)$$

Sendo f_a , a porcentagem de anatase na amostra, I_R a intensidade do pico de difração pelo plano (110) do rutilo, e I_A a intensidade do pico de difração pelo plano (101) da anatase.

Para avaliação do comportamento microestrutural nos tamanhos médios de cristalito das amostras, estes, foram determinados pela equação de Scherrer, a qual é demonstrada na equação 19 (ALEXANDER; KLUG, 1950).

Eq. (19) Equação de Scherrer

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

Sendo D , o tamanho médio de cristalito (nm), k uma constante relacionada à forma das partículas (aproximadamente 0,9), λ o comprimento de onda da radiação $K\alpha$ do Cu (0,15406 nm), β a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração (rad), e θ , o ângulo de difração dos Raios X ($^\circ$).

O material com 0,0% de cobre tratado à 500 $^\circ\text{C}$ apresentou aproximadamente 87,0% da fase anatase e 13,0% da fase rutilo. Com o aumento da concentração de cobre, essa proporção de rutilo diminuiu em todas as concentrações. O material com maior concentração de cobre, sendo esta, de 0,7% mol Cu/Ti, apresentou 98,0% da fase anatase e apenas 2,0% da fase rutilo. A tabela 3 ilustra os resultados da quantificação das fases e dos tamanhos médios de cristalito das amostras tratadas à 500 $^\circ\text{C}$.

Tabela 3 – Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO_2 tratadas à 500 $^\circ\text{C}$.

500 $^\circ\text{C}$	Anatase / %	Rutilo / %	D_{anatase}	D_{rutilo}
0,0% Cu	87,0	13,0	19,2 nm	26,2 nm
0,3% Cu	95,9	4,1	19,1 nm	18,3 nm
0,5% Cu	95,5	4,5	18,7 nm	24,7 nm
0,7% Cu	98,0	2,0	17,3 nm	15,9 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

A introdução de cobre nos materiais de TiO_2 tratados termicamente à 500 $^\circ\text{C}$ promoveu a estabilização da fase anatase, como observado nos difratogramas de Raios X. Consideramos que esta estabilização se deve à introdução do dopante em posições intersticiais na fase anatase, uma vez que esta, possui volume livre entre os *clusters* [TiO_6], aumentando assim, a energia de deformação para transição de fase. Outro fator considerado é a segregação do dopante na superfície dos grãos, os quais tendem a diminuir a taxa de crescimento destes, diminuindo o tamanho de cristalito médio e estabilizando a fase anatase. De acordo com estudos da literatura, a ocupação de dopantes em posições intersticiais na estrutura cristalina da anatase e a

segregação destes na superfície dos grãos devem-se à diferença de raios iônicos entre os cátions.

Os resultados da difração de Raios X das amostras tratadas à 600 °C são ilustrados na figura 12.

Para esta temperatura, o efeito da presença de cobre no TiO₂ apresentou o mesmo comportamento das amostras tratadas à 500 °C. Com o aumento da concentração de cobre, a proporção da fase rutilo diminuiu em relação a fase anatase. Este fenômeno possivelmente se deve à introdução dos íons Cu²⁺ em posições intersticiais e principalmente, na superfície das partículas. Embora a influência do cobre nas amostras de TiO₂ tratadas à 600 °C tenham mesmo comportamento das tratadas à 500 °C, algumas diferenças são notáveis.

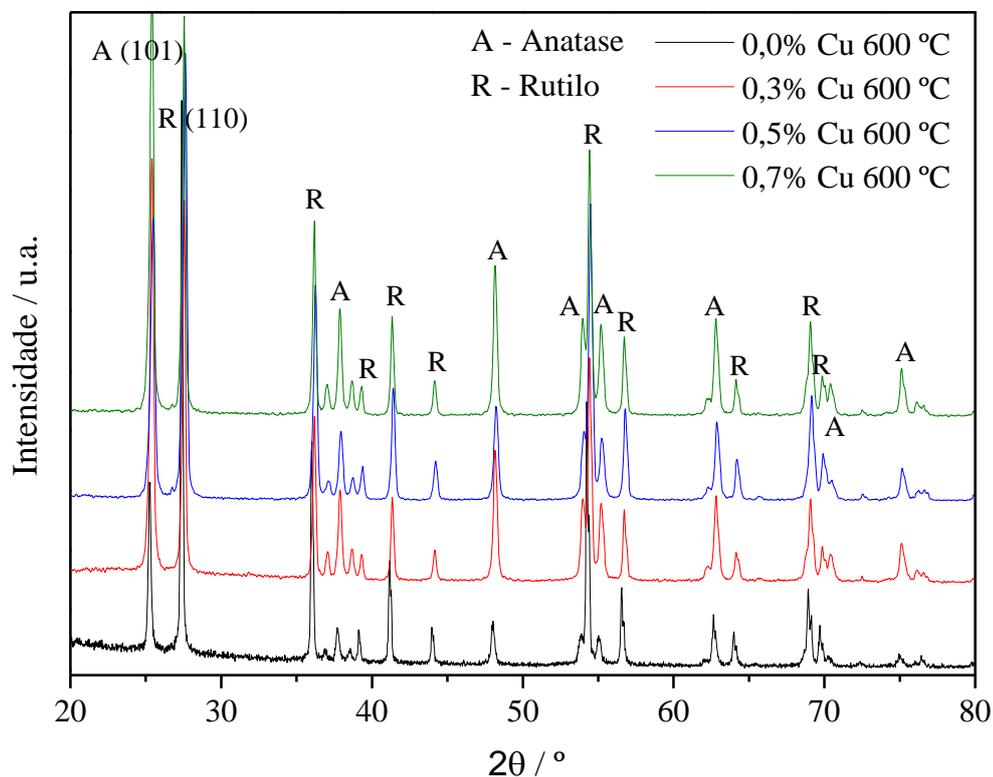


Figura 12 – Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO₂ com 0,0% e 0,3% Cu à 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento, sendo esta, 600 °C, há um aumento da energia cinética média dos íons na rede e, por conseguinte, um aumento da taxa de difusão na interface sólido-sólido das partículas (SMART; MOORE, 2005).

Com isto, houve início do fenômeno de coalescência das partículas, como observado em maiores tamanhos médios de cristalito da fase anatase (HAWA; ZACHARIAH, 2006). A amostra pura apresentou tamanho médio de cristalito da fase anatase de aproximadamente 37 nm, enquanto a dopagem com 0,7% de cobre, estabilizou a fase e diminuiu o tamanho médio de cristalito para aproximadamente 27,6 nm.

Outra variação notável nas amostras desta temperatura é o aumento da quantidade de rutilo em relação às amostras tratadas à 500 °C. Como dito anteriormente, a temperatura de transição de fase de anatase para rutilo é geralmente em torno de 500 °C à 600 °C. Com isto, a estabilidade termodinâmica da fase rutilo é maior em 600 °C do que a 500 °C, apresentando-se em maiores proporções (HU; TSAI; HUANG, 2003; KANG et al., 2009; ZHANG; BANFIELD, 1998). A tabela 4 mostra as quantificações das fases e os tamanhos médios de cristalitos das amostras tratadas à 600 °C.

Tabela 4 – Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO₂ tratadas à 600 °C.

600 °C	Anatase / %	Rutilo / %	<i>D</i>_{anatase}	<i>D</i>_{rutilo}
0,0% Cu	19,3	80,7	37,0 nm	42,3 nm
0,3% Cu	46,7	53,3	28,8 nm	35,2 nm
0,5% Cu	33,2	66,8	23,7 nm	25,3 nm
0,7% Cu	46,0	54,0	27,6 nm	33,7 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os materiais de TiO₂ tratados termicamente à 600 °C, a presença majoritária da fase rutilo foi observada devido sua estabilidade nesta temperatura. Porém, a introdução de cobre no TiO₂ promoveu um aumento da proporção da fase anatase. Consideramos que este fenômeno se deve à introdução do cobre em posições intersticiais na estrutura cristalina da anatase e à segregação destes nas superfícies dos grãos. De acordo com resultados da literatura, estes fatores tendem a aumentar a energia de deformação para transição de fase de anatase para rutilo e diminuir a energia de superfície dos grãos.

A figura 13 ilustra os resultados da difração de Raios X das amostras tratadas à 700 °C. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 700 °C, um efeito oposto ao descrito anteriormente foi observado com a dopagem com cobre no TiO₂. A medida que a concentração de cobre aumentou nas amostras, a proporção da fase anatase diminuiu e a proporção de rutilo aumentou, estabilizando apenas esta fase em maiores concentrações de cobre. Para o TiO₂ 0,0% Cu nesta temperatura, a proporção majoritária da fase rutilo foi observada, o que corrobora com a estabilidade desta fase em temperaturas acima de 600 °C (HU; TSAI; HUANG, 2003; KANG et al., 2009; ZHANG; BANFIELD, 1998).

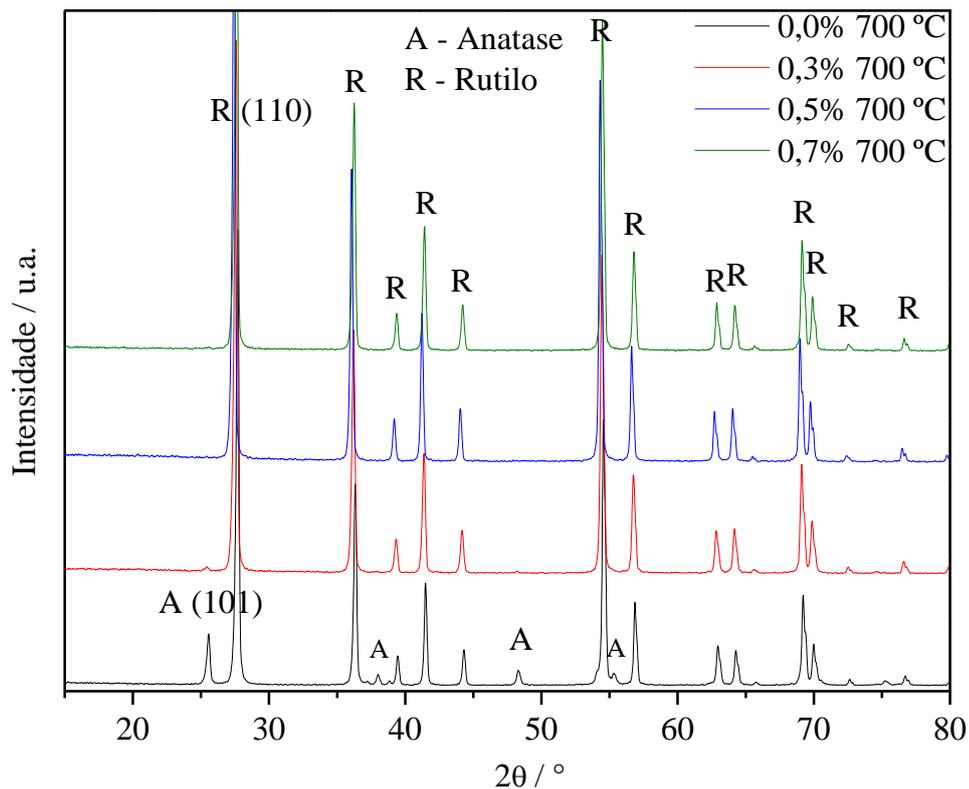


Figura 13 – Padrões de difração de Raios X das amostras de TiO₂ tratadas à 700 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como dito anteriormente, o aumento da temperatura de tratamento provoca um aumento da energia cinética média dos íons, e conseqüentemente, um aumento da taxa de difusão dos mesmos. Esta relação da influência da temperatura na difusividade de átomos é relatada na lei de Arrhenius (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005). Isto permite a desegregação dos cátions dopantes da superfície,

fenômeno este, caracterizado pela difusão dos cátions segregados na superfície para o interior dos grãos e da estrutura (NOWOTNY, 2012b).

Como descrito na literatura, a dopagem substitucional com cátions com número de elétrons de valência menor do que o número de elétrons de valência do cátion matriz gera vacâncias do ânion, no caso, oxigênio (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; HERRMANN, 2010; NÖRENBERG; HARDING, 1999).

A transição de fase de anatase para rutilo é fortemente influenciada pela concentração de vacâncias de oxigênio. A presença destas vacâncias diminui a energia de deformação da rede que precisa ser superada para rearranjo dos octaedros (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010; SHANNON; PASK, 1965). A célula unitária da fase anatase é composta por 24 ligações Ti–O, sendo que 7 destas precisam ser rompidas para o rearranjo dos *clusters* [TiO₆] a se organizarem na fase rutilo (PENN; BANFIELD, 1999; VU et al., 2012; ZHANG; BANFIELD, 1999, 2000b). Uma vez que estas vacâncias estão presentes na rede, o número de ligações Ti–O que precisam ser rompidas para a transição de fase de anatase para rutilo é menor, e conseqüentemente, a energia necessária para tal transição também é menor. Com isto, a transição de fase ocorre em menores temperaturas, acelerando tal processo (HANAOR; SORRELL, 2011; SHANNON; PASK, 1965). Este fenômeno foi também relatado na literatura por pesquisadores na dopagem com diferentes cátions, como Tian e colaboradores relataram a aceleração da transição de fase de anatase para rutilo com a formação de solução sólida substitucional de TiO₂, com diferentes metais de transição, sendo, Co²⁺, Ni²⁺ e Fe³⁺ (TIAN et al., 2013). A introdução do cobre no TiO₂ de forma substitucional para a temperatura de 700 °C foi observada também na espectroscopia de espalhamento Raman, como descrito no item 5.2.

A tabela 5 ilustra as quantificações das fases e os tamanhos médios de cristalitos das amostras tratadas à 700 °C.

Tabela 5 - Quantificação das fases e tamanhos médios de cristalitos das amostras de TiO₂ tratadas à 700 °C.

700 °C	Anatase / %	Rutilo / %	D_{anatase}	D_{rutilo}
0,0% Cu	8,1	91,9	30 nm	35,2 nm
0,3% Cu	0,6	99,4	29,9 nm	29,6 nm
0,5% Cu	0	100	–	35 nm
0,7% Cu	0	100	–	32,3 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Deste modo, consideramos que o tratamento dos materiais de TiO₂ na temperatura de 700 °C promove um aumento da energia cinética dos íons, aumentando a taxa de difusão destes. Devido à maior energia da rede, os íons de cobre tendem difundir pela estrutura e substituir os íons Ti⁴⁺, levando à formação de vacâncias de oxigênio. A presença destas vacâncias na estrutura favorece o processo de transição de fase de anatase para rutilo devido à menor energia necessária para rearranjo dos *clusters* [TiO₆]. De acordo com os resultados da difração de Raios X, a temperatura adequada para tratamento térmico dos materiais de TiO₂ é de 500 °C, tendo nesta, a presença majoritária da fase anatase, a qual é a fase mais fotoativa do TiO₂.

5.2 Espectroscopia de espalhamento micro-Raman

Neste item será discutido a influência da modificação com cobre e da temperatura nas propriedades estruturais a uma organização a curta distância.

As fases anatase e rutilo do TiO₂ possuem modos vibracionais Raman ativos, os quais são característicos de cada fase. A fase anatase possui seis destes modos, sendo estes, localizados aproximadamente com deslocamentos Raman em 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513-519 cm⁻¹ (sobreposição nos valores de deslocamento Raman por dois modos vibracionais com simetrias A_{1g} e B_{1g}), e 639 cm⁻¹ (E_g). A fase rutilo possui quatro destes modos, sendo estes, localizados em 143 cm⁻¹ (B_{1g}), 447 cm⁻¹ (E_g), 612 cm⁻¹ (A_{1g}) e 826 cm⁻¹ (B_{2g}) (RICCI et al., 2013; SAHOO;

ARORA; SRIDHARAN, 2009). Um outro espalhamento observado pela fase rutilo é localizado aproximadamente em 238 cm^{-1} , o qual é caracterizado como um espalhamento de segunda ordem devido a dois fônons ópticos (OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978; RICCI et al., 2013; SWAMY; MUDDLE; DAI, 2006).

A figura 14 ilustra os resultados da espectroscopia de espalhamento micro-Raman das amostras tratadas à 500 °C . Para esta temperatura de tratamento, as amostras apresentaram bandas de espalhamento Raman devido aos modos vibracionais relacionados às simetrias da fase anatase, sendo estas, $3 E_g$ ($\approx 144, 197$ e 639 cm^{-1}), B_{1g} ($\approx 399 \text{ cm}^{-1}$) e A_{1g} ($\approx 513 \text{ cm}^{-1}$). Bandas de espalhamento relacionadas às simetrias da fase rutilo não foram identificadas nestas amostras, possivelmente, pela presença minoritária da mesma. Também não se observou bandas de espalhamento devido a modos vibracionais relacionados às simetrias de fases do dopante, corroborando com sua introdução na rede como solução sólida, como relatado na difração de Raios X. Variações nos espectros com o aumento da concentração de cobre foram observadas nas bandas de espalhamento Raman, como, diminuição da intensidade de espalhamento das bandas, deslocamento para maiores frequências e um pequeno alargamento das bandas.

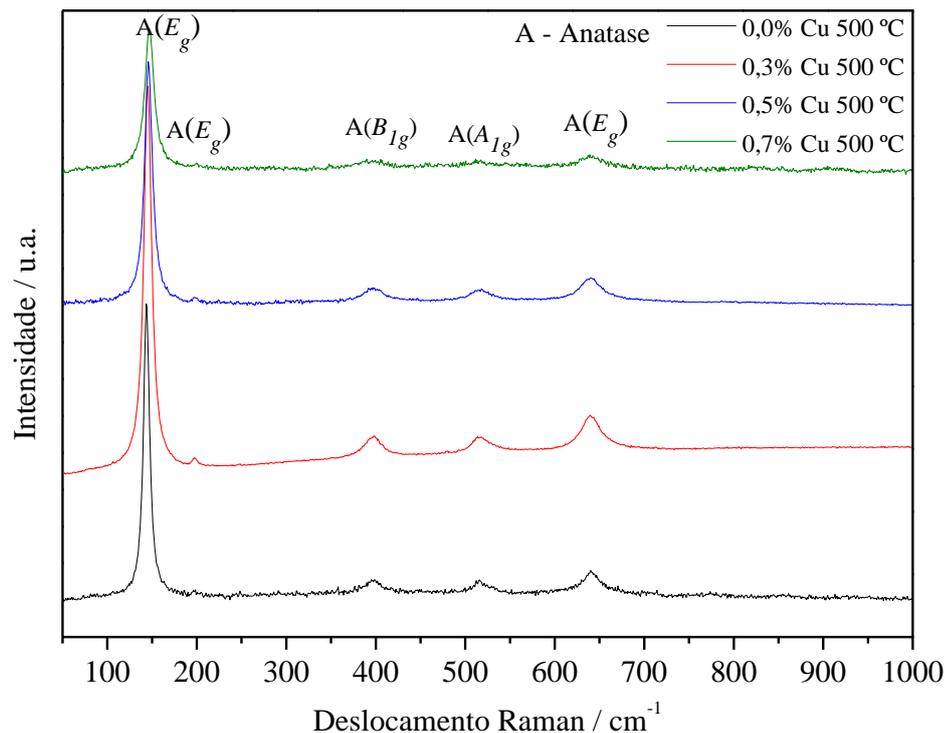


Figura 14 – Espectros Raman das amostras de TiO_2 tratadas à 500 °C .

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a literatura, alguns fatores podem influenciar o perfil das bandas de espalhamento Raman, provocando um deslocamento para menores frequências (*redshift*) ou para maiores frequências (*blueshift*), bem como, um alargamento ou estreitamento das bandas, e diminuição ou aumento da intensidade da banda de espalhamento. Tais fatores são confinamento de fônon (BASSI et al., 2005; ZHANG et al., 2000), deformação de rede (GOLUBOVIC et al., 2009; SCEPANOVIC et al., 2006), não homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula (SPANIER et al., 2001), defeitos e não estequiometria (BASSI et al., 2005; PARKER; SIEGEL, 1990).

Os deslocamentos das bandas de espalhamentos Raman para maiores frequências observados na figura 14 com a introdução e o aumento da concentração de cobre no TiO_2 , possivelmente, se deve à deformação da rede causada pela introdução dos íons Cu^{2+} na célula unitária da fase anatase (GOLUBOVIC et al., 2009; PÉREZ-LARIOS et al., 2016; SCEPANOVIC et al., 2006). Os alargamentos das bandas de espalhamento com o aumento da concentração de cobre, possivelmente, se deve à diminuição do tamanho de cristalito da fase anatase com o aumento da concentração do dopante, como observado na difração de Raios X (BASSI et al., 2005; SALIS; RICCI; ANEDDA, 2009; ZHANG et al., 2000). A diminuição das intensidades das bandas de espalhamento observadas na figura 14 para maiores concentrações de cobre, possivelmente, se deve a não estequiometria do material, corroborando com a introdução dos cátions dopantes na estrutura do TiO_2 (BASSI et al., 2005; PARKER; SIEGEL, 1990).

A amostra de TiO_2 com 0,3% Cu apresentou maior intensidade da banda de espalhamento Raman em relação às outras amostras. O material com 0,0% Cu apresentou 87,0% da fase anatase, enquanto a amostra com 0,3% Cu apresentou 95,9% desta fase. Consideramos que o aumento de aproximadamente 9% da fase anatase com o aumento de cobre para 0,3%, leva ao aumento da intensidade da banda de espalhamento Raman, devido à variação da proporção desta fase. Porém, com maiores concentrações de cobre, sendo de 0,5% e 0,7%, a proporção da fase anatase variou em menores proporções, sendo de aproximadamente 2%. Com isto, para maiores concentrações de cobre e proporções similares da fase anatase, a introdução do cobre nos materiais com 0,5% Cu e 0,7% Cu provocou diminuições nas intensidades das bandas de espalhamento Raman, como observado na figura 14. Consideramos que estas diminuições das intensidades se devem a uma quebra da

simetria local devido à introdução do dopante em maiores concentrações, corroborando com a não estequiometria do material.

As bandas de espalhamento Raman das amostras de TiO_2 tratadas à $500\text{ }^\circ\text{C}$ indicam um elevado grau de ordenamento estrutural a ordem a curta distância, porém, com a introdução de cobre no TiO_2 , esta organização da rede é perturbada. O deslocamento das bandas de espalhamento Raman observados na figura 14, do TiO_2 com 0,0% Cu ao TiO_2 com 0,7% Cu foi de $3,1\text{ cm}^{-1}$ para maiores frequências. Com isto, é possível observar uma deformação na organização a curta distância do TiO_2 com a introdução do cobre, sendo que estes defeitos geram estados de energia capazes de armadilhar elétrons. Portanto, a formação destes defeitos auxilia na atividade fotocatalítica devido ao maior tempo de recombinação dos elétrons.

A figura 15 ilustra os resultados da espectroscopia de espalhamento micro-Raman das amostras tratadas à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

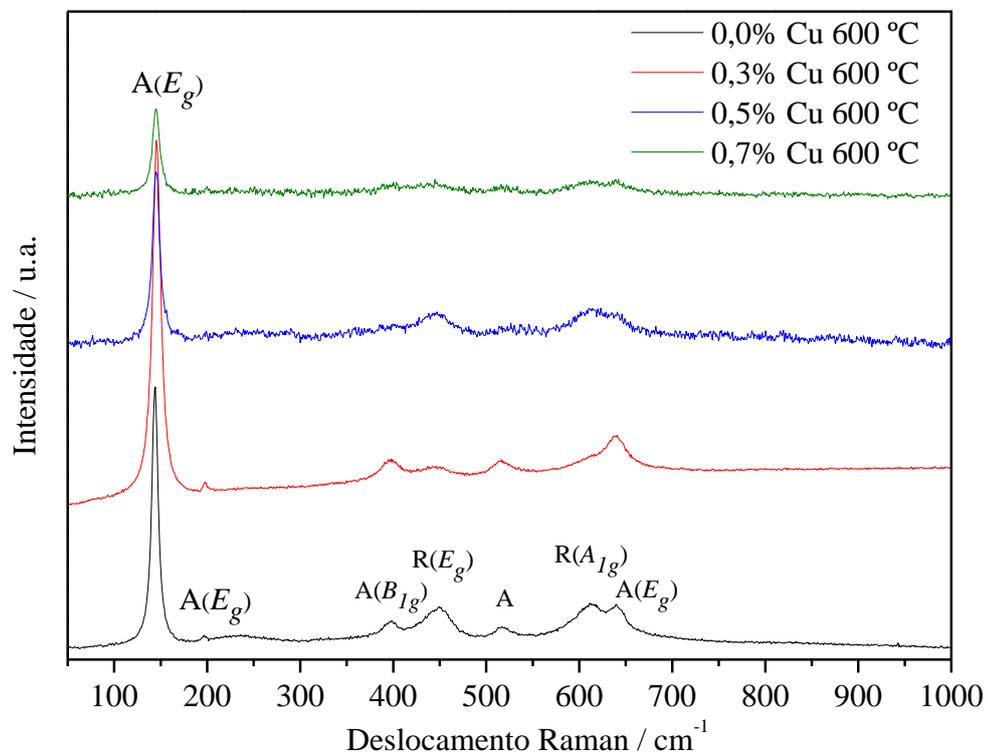


Figura 15 – Espectros Raman das amostras tratadas à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a temperatura de tratamento de $600\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se nas amostras bandas de espalhamento Raman devido aos modos vibracionais relacionados às simetrias das fases anatase e rutilo, como indicado na figura 15. Nesta temperatura,

as amostras são compostas por maiores proporções de rutilo em relação às amostras tratadas à 500 °C devido a estabilidade termodinâmica de tal fase. Os deslocamentos Raman referentes à fase anatase foram observados em, aproximadamente, 144, 197, 639 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}) e 516 cm^{-1} , o qual não foi possível determinar a simetria devido a sobreposição dos valores de deslocamento Raman pelos modos vibracionais das simetrias A_{1g} e B_{1g} . Para a fase rutilo, os deslocamentos Raman observados foram em aproximadamente 447 cm^{-1} (E_g) e 612 cm^{-1} (A_{1g}).

Para maiores concentrações de cobre no TiO_2 , uma diminuição das intensidades das bandas de espalhamento Raman e um *blueshift* foram observados, sendo este, 0,83 cm^{-1} , do material com 0,0% Cu ao com 0,7% Cu. Consideramos que estes fenômenos devem-se aos mesmos descritos para as amostras tratadas à 500 °C, os quais são relacionados à não estequiometria do material e à deformação da rede causada pela introdução dos íons Cu^{2+} na célula unitária (BASSI et al., 2005; GOLUBOVIC et al., 2009; PARKER; SIEGEL, 1990; PÉREZ-LARIOS et al., 2016; SCEPANOVIC et al., 2006). Na amostra com maior concentração de cobre, as intensidades das bandas de espalhamento Raman foram reduzidas de modo a ficar perceptível apenas a banda localizada em 144 cm^{-1} (E_g), referente à fase anatase. A introdução dos íons Cu^{2+} possivelmente provoca uma perturbação na organização local das fases anatase e rutilo, diminuindo suas cristalinidades com uma ordem a curto alcance.

A amostra com 0,3% Cu também apresentou maior intensidade da banda de espalhamento Raman em relação às outras amostras, como observado na figura 15. Consideramos que isto se deve ao aumento da proporção da fase anatase na amostra com 0,0% Cu para a com 0,3% Cu, sendo este aumento de aproximadamente 27,4% desta fase. Embora as amostras com 0,5% Cu e 0,7% Cu tenham maiores proporções de anatase em relação ao material com 0,0% Cu, estas maiores concentrações de cobre levam a uma quebra da simetria local do TiO_2 , o que acarreta em diminuições das intensidades das bandas de espalhamento Raman.

As bandas de espalhamento Raman das amostras de TiO_2 tratadas à 600 °C, observadas na figura 15, indicam uma quebra da organização a curta distância com a dopagem do Cu no TiO_2 . Assim como nas amostras tratadas à 500 °C, na temperatura de 600 °C, as deformações estruturais causadas pela introdução do cobre no TiO_2 levam à formação de estados de energia capazes de armadilhar elétrons. Estes

estados contribuem positivamente para a atividade fotocatalítica devido ao aumento do tempo de recombinação dos elétrons.

A figura 16 ilustra os resultados da espectroscopia de espalhamento micro-Raman das amostras tratadas à 700 °C. Para estas amostras, as bandas de espalhamento observadas foram predominantemente relacionadas à fase rutilo, o que corrobora com a estabilidade termodinâmica desta fase em temperaturas acima de 600 °C. O modo vibracional com simetria E_g da fase anatase, localizado em aproximadamente 144 cm^{-1} , foi identificado nas amostras para esta temperatura. Porém, com o aumento da concentração de cobre, as intensidades das bandas de espalhamento devido a este modo foram reduzidas. Isto corrobora com os resultados da difração de Raios X e a quantificação das fases, sendo que, o aumento da concentração de cobre nos materiais provocou a diminuição da proporção de anatase nas amostras desta temperatura. Esta banda de espalhamento da anatase (144 cm^{-1} , E_g) possui por característica alta intensidade, o que permitiu sua detecção nas medidas, apesar da proporção minoritária de tal fase (NAUMENKO et al., 2012; PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967).

Os modos vibracionais da fase rutilo identificados foram localizados em, aproximadamente, 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) e em torno de $234\text{-}243\text{ cm}^{-1}$, sendo este, referente ao espalhamento Raman de segunda ordem (OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978; RICCI et al., 2013; SWAMY; MUDDLE; DAI, 2006).

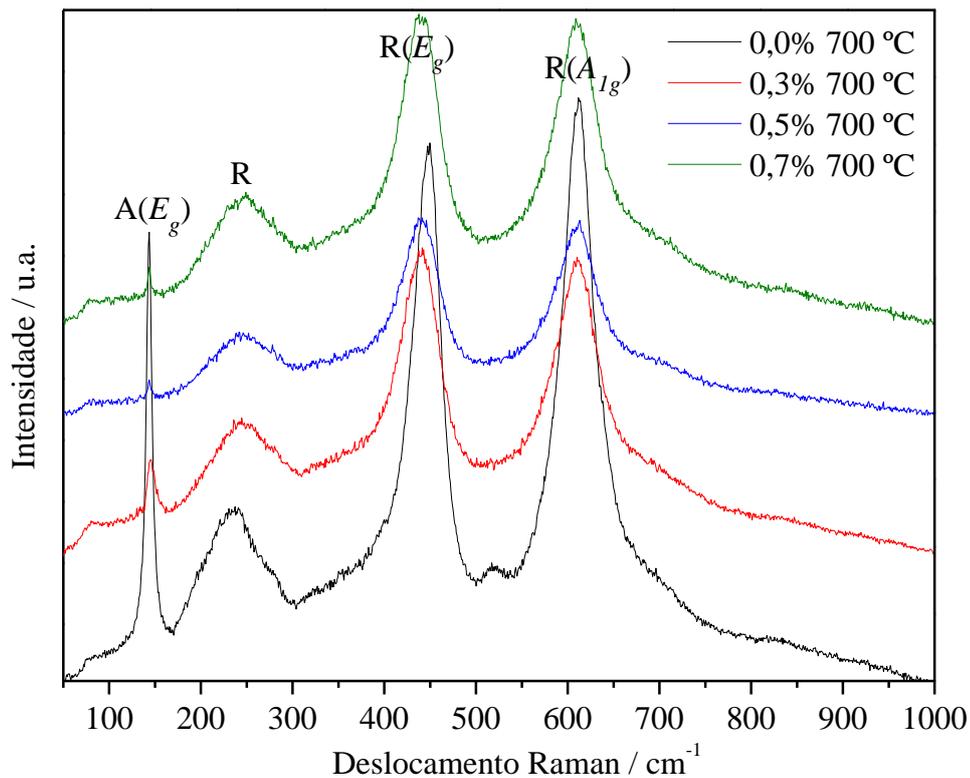


Figura 16 – Espectros Raman das amostras de TiO₂ tratadas à 700 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da concentração de cobre, um deslocamento para menores frequências (*redshift*) foi observado para as bandas de espalhamento Raman devido aos modos vibracionais com simetria E_g da fase rutilo, inicialmente localizado em 447 cm⁻¹. Este deslocamento foi de aproximadamente 7 cm⁻¹, das bandas de espalhamento Raman da amostra com 0,0% Cu para a com 0,7% Cu. Como descrito anteriormente na difração de Raios X, consideramos que para a temperatura de 700 °C, os íons Cu²⁺ substituíram íons Ti⁴⁺, levando à formação de vacâncias de oxigênio na rede devido à não isovalência dos cátions.

Apesar da diferença de raio iônico entre os cátions (0,745 Å Ti⁴⁺, 0,870 Å Cu²⁺) as formações de vacâncias de oxigênio na rede tendem a gerar uma contração da célula unitária. Esta contração da rede provoca uma perturbação nas ligações da vizinhança, provocando variações no modo vibracional E_g da fase rutilo (447 cm⁻¹), o qual é caracterizado pelo movimento libracional fora de fase dos átomos de oxigênio ao longo do eixo c (PARKER; SIEGEL, 1990). Devido à contração, uma assimetria deslocada para valores negativos da curva de dispersão de fônons é gerada, a qual

desloca as frequências dos fônons para menores valores, sendo o *redshift* (SUN, 2014).

Efeitos similares aos observados para a dopagem substitucional com cátions com menores números de elétrons de valência no TiO₂ são relatados. Tripathi e colaboradores promoveram a dopagem substitucional do TiO₂ com Ni²⁺, sendo que, os materiais dopados apresentaram um *redshift* de aproximadamente 10 cm⁻¹ nas bandas de espalhamento Raman (TRIPATHI et al., 2015). Zhu e colaboradores relataram um *redshift* nas bandas de espalhamento Raman do TiO₂ de aproximadamente 4 cm⁻¹, devido a dopagem substitucional de íons Ti⁴⁺ por íons Eu³⁺ (ZHU, C. et al., 2015). Garlisi e colaboradores sintetizaram TiO₂ dopado com Cu²⁺ e obtiveram *redshift* de aproximadamente 2 cm⁻¹ nas bandas de espalhamento Raman devido à substituição dos cátions (GARLISI et al., 2016). Os resultados obtidos da espectroscopia de espalhamento Raman para a dopagem com cobre neste trabalho indicaram um *redshift* de aproximadamente 7 cm⁻¹ das bandas. Estes resultados corroboram com a introdução do cobre de forma substitucional na estrutura do TiO₂ para a temperatura de 700 °C. A diminuição das intensidades das bandas de espalhamento Raman observadas com o aumento da concentração de cobre, possivelmente, se deve a não estequiometria nos materiais devido aos cátions dopantes e às vacâncias de oxigênio formadas (BASSI et al., 2005; PARKER; SIEGEL, 1990).

Os resultados da espectroscopia de espalhamento micro-Raman indicaram que para as temperaturas de tratamento de 500 °C e 600 °C, a introdução do cobre na estrutura do TiO₂ levou a deformações da rede, sendo que estas, geram estados de energia nos materiais, atuando como armadilhadores de elétrons e aumentando o tempo de recombinação destes. Este fenômeno é corroborado pela espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível e na espectroscopia de fotoluminescência, como descrito nos itens 5.3 e 5.6, respectivamente. Os resultados de espectroscopia de espalhamento micro-Raman das amostras de TiO₂ tratadas à 700 °C indicaram que a introdução do cobre na estrutura do TiO₂ leva à formação de vacâncias de oxigênio, o que corrobora com a introdução de forma substitucional, como relatado na difração de Raios X (item 5.1). Com isto, observou-se que a introdução do cobre para esta temperatura favorece o processo de formação do rutilo, diminuindo assim, a atividade fotocatalítica dos materiais.

5.3 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível permitiu obter informações a respeito das estruturas de bandas eletrônicas dos materiais devido à absorção da radiação eletromagnética. Para a maioria dos semicondutores, a absorção da radiação é pequena em regiões de baixa energia do espectro visível e alta absorção em regiões de maior energia do espectro visível e ultravioleta. Isto se deve à diferença de energia entre as bandas eletrônicas nos materiais, o *band gap*. Uma característica notável, a qual permite obter informações sobre as estruturas de bandas dos materiais, é uma região intermediária à de baixa e alta absorção da radiação. Esta região é observada por um decaimento exponencial da absorção, denominado de cauda de Urbach (URBACH, 1953). O perfil do espectro UV-Vis, bem como, a inclinação do decaimento exponencial, são influenciados pelas densidades de estados eletrônicos de energia existentes no *band gap*.

Uma interpretação dos dados dos espectros de UV-Vis permite estimar a energia do *band gap* óptico dos materiais. O método de Kubelka-Munk correlaciona a refletância difusa com a absorbância dos materiais, de acordo com a equação 20 (WOOD; STRENS, 1979). Este método pode ser utilizado para estimar a energia de *band gap* dos semicondutores, sendo amplamente utilizado para determinação desta energia para o TiO₂ (TRIPATHI et al., 2015; WANG et al., 2017; ZHAO et al., 2015).

Eq. (20) Equação de Kubelka-Munk

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (20)$$

Sendo R, a refletância do material. A utilização do método de Kubelka-Munk com o método de Wood e Tauc permite estimar a energia do *band gap* óptico dos materiais, de acordo com a equação 21 (WOOD; TAUC, 1972).

Eq. (21) Equação de Wood e Tauc

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (21)$$

Sendo, α a absorbância, $h\nu$ a energia do fóton (h a constante de Planck e ν a frequência da onda eletromagnética), E_{gap} a energia de *band gap*, e n , uma constante

relacionada ao tipo de transição eletrônica. Esta constante assume valor de 0,5 para transições indiretas permitidas e 2 para transições diretas permitidas, sendo estas transições características de semicondutores com *band gap* indireto e direto, respectivamente (NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009).

A figura 17 e 18 ilustram, respectivamente, os espectros de UV-Vis com o método de Kubelka-Munk das amostras de TiO₂ com 0,0% Cu e com 0,7% Cu, tratados à 500 °C.

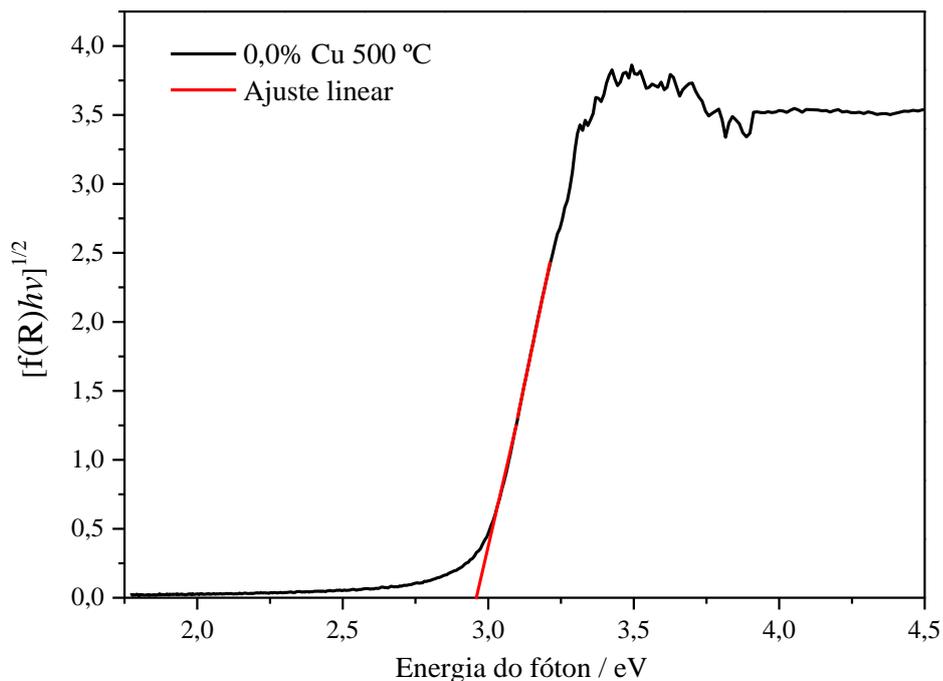


Figura 17 – Espectro de UV-Vis da amostra TiO₂ 0,0% Cu à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

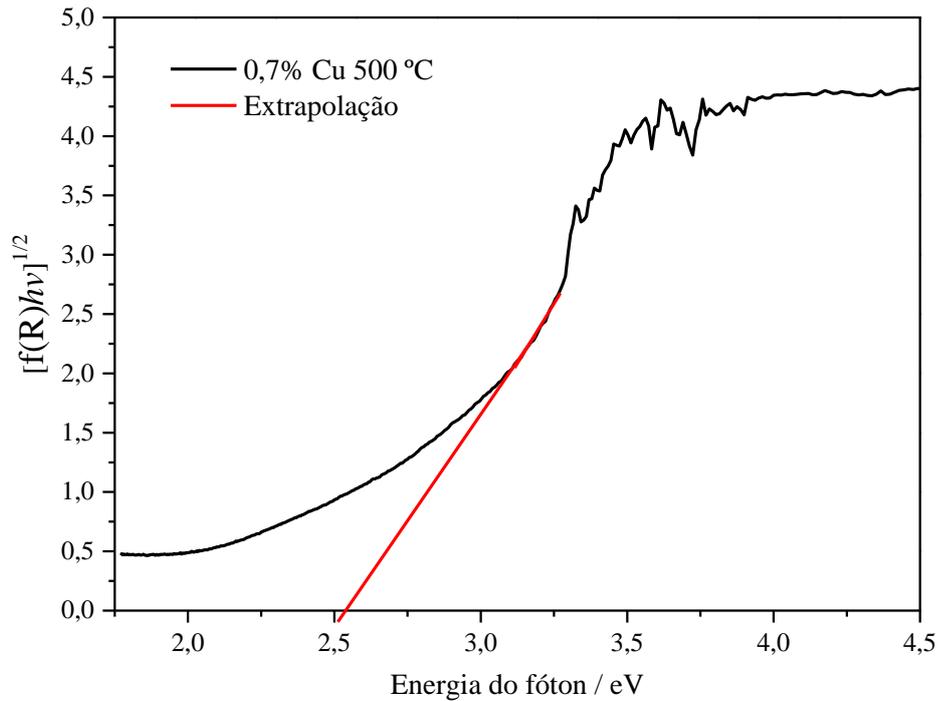


Figura 18 – Espectro de UV-Vis da amostra TiO₂ 0,7% Cu à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os espectros das amostras foram tratados do mesmo modo a fim de determinar as energias de *band gap* óptico das mesmas. Para melhor visualização da influência da introdução do cobre na energia de *band gap*, as tabelas foram divididas por temperatura. As tabelas 6 a 8 ilustram estes resultados.

Tabela 6 – Energias de *band gap* óptico das amostras tratadas à 500 °C.

Amostra (500 °C)	Energia de <i>band gap</i> / eV
0,0% Cu	2,96
0,3% Cu	2,70
0,5% Cu	2,56
0,7% Cu	2,54

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 – Energias de *band gap* óptico das amostras tratadas à 600 °C.

Amostra (600 °C)	Energia de <i>band gap</i> / eV
0,0% Cu	2,93
0,3% Cu	2,79
0,5% Cu	2,78
0,7% Cu	2,72

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Energias de *band gap* óptico das amostras tratadas à 700 °C.

Amostra (700 °C)	Energia de <i>band gap</i> / eV
0,0% Cu	2,92
0,3% Cu	2,84
0,5% Cu	2,80
0,7% Cu	2,74

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todas as temperaturas de tratamento, a introdução de cobre nos materiais de TiO₂ provocou diminuições das energias de *band gap* óptico dos mesmos. Os materiais com 0,0% de cobre tratados termicamente à 500 °C, 600 °C e 700 °C, apresentaram energias de *band gap* menores em relação às energias relatadas na literatura para o TiO₂ na fase anatase e rutilo, sendo estas, de aproximadamente 3,2 eV e 3,02 eV, respectivamente. Consideramos que estes menores valores obtidos para os materiais de TiO₂ sintetizados devem-se ao método de síntese, o Pechini. Este método proporciona materiais com defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, as quais geram estados de energia na região do *band gap*.

A introdução do cobre na rede do TiO₂ tende a formar níveis de energia intermediários no *band gap*. Um estudo de Teoria funcional da densidade feito por Dashora e colaboradores indicam a formação de densidade de estados de energia próximos à banda de valência, devido aos níveis de energia dos orbitais 3d e_g do cobre (DASHORA et al., 2014). A diferença de energia entre a banda de valência e a

densidade de estados devido ao cobre foi de aproximadamente 0,3 eV para este estudo. Com isto, os elétrons no estado fundamental na banda de valência podem migrar para os níveis de energia do cobre com maior facilidade, quando excitados por radiação eletromagnética. Devido a isto, a diferença de energia necessária para excitação e transição eletrônica dos elétrons para a banda de condução é reduzida, o que é observado em absorção da radiação eletromagnética em maiores comprimentos de onda e menores energias de *band gap*, como observado na figura 19. (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; GUPTA; TRIPATHI, 2011; HENDERSON, 2011). Na figura 20, E_{g1} e E_{g2} representam as energias de *band gap* do TiO_2 com 0,0% Cu e os com 0,3%, 0,5% e 0,7% Cu, e Cu 3d representa os estados de energia formados pela introdução do cobre na estrutura do TiO_2 . O ΔE representa a diferença de energia entre a banda de valência e os estados de energia formados pelo cobre. Esta diferença de energia, no estudo de Dashora e colaboradores, foi de aproximadamente 0,3 eV, a qual corrobora com a diminuição da energia de *band gap* observada com a introdução do cobre, de acordo com a figura 18.

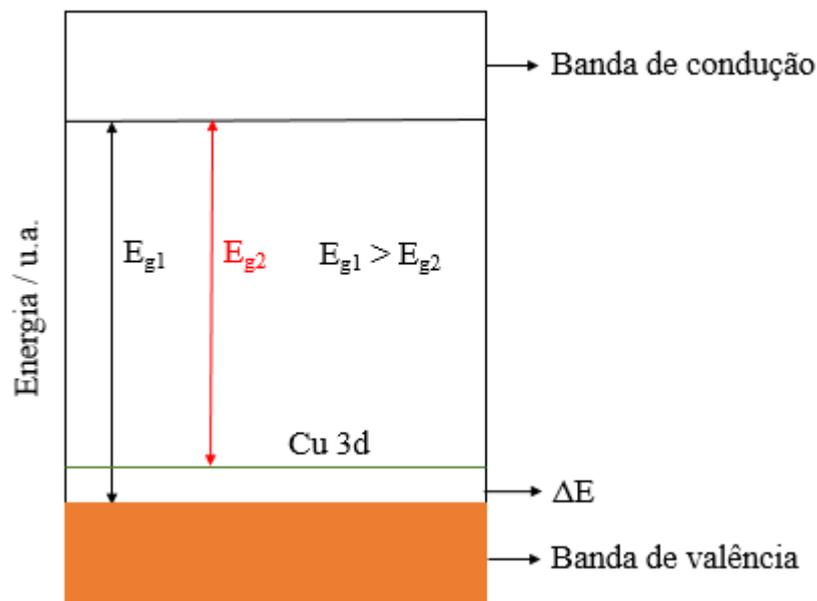


Figura 19 – Modelo para estrutura de bandas do TiO_2 dopado com Cu.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Resultados similares da dopagem com cátions de menores valência em relação ao cátion matriz foram observados por pesquisadores. Zhao e colaboradores sintetizaram TiO_2 dopado com Co^{2+} e obtiveram uma redução da energia de *band gap* de aproximadamente 2,95 para 2,70 eV (ZHAO, C. et al., 2015). Cheng e

colaboradores sintetizaram TiO_2 dopado com Gd^{3+} e obtiveram resultados de energia de *band gap* óptico de 3,32 eV para o material puro, e 2,97 eV para o material dopado (CHENG et al., 2016). Para a dopagem do TiO_2 com Cu^{2+} , Yang e colaboradores obtiveram uma redução da energia de *band gap* óptico de 3,28 eV para 3,02 eV (YANG et al., 2015). Os resultados deste trabalho indicam que a introdução do cobre na estrutura do TiO_2 provocou uma diminuição da energia de *band gap* óptico de 2,96 eV para 2,54 eV, do material com 0,0% Cu ao com 0,7% Cu, respectivamente. O material com 0,5% Cu apresentou energia de *band gap* óptico de aproximadamente 2,56 eV, o qual é considerado igual à energia de *band gap* da amostra com 0,7% Cu, devido à técnica permitir uma estimativa destes valores.

Apesar da energia de *band gap* da fase rutilo ser menor do que a fase anatase, outro efeito notável foi que o aumento da temperatura de tratamento implicou em maiores valores de energia de *band gap* óptico dos materiais. Consideramos que isto se deve a um ordenamento e maior cristalinidade da estrutura com o aumento da temperatura de tratamento térmico, reduzindo a concentração de defeitos no TiO_2 . Este ordenamento da estrutura tende a aumentar a energia de *band gap* dos materiais (LEITE et al., 2003; MARQUES et al., 2008). Yoo e colaboradores observaram um efeito similar a este, sendo que, o aumento da temperatura de tratamento térmico do TiO_2 provocou um aumento da energia de *band gap* (YOO et al., 2007).

Os resultados da espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível indicaram que a introdução do cobre na estrutura do TiO_2 , em todas as temperaturas de tratamento térmico, levou à formação de estados de energia na região do *band gap*. Estes estados de energia diminuíram a energia de *band gap* óptico, e também, atuam como armadilhadores de elétrons, como relatado na espectroscopia de fotoluminescência (item 5.6), contribuindo positivamente na atividade fotocatalítica devido ao aumento do tempo de recombinação dos elétrons. Os menores valores de *band gap* obtidos para os materiais de TiO_2 foram com o tratamento térmico de 500 °C. Portanto, consideramos que a concentração de estados de energia gerados pelo cobre no *band gap* dos materiais de TiO_2 , tratados nesta temperatura, foi maior em relação às outras temperaturas. Com isto, conclui-se a partir destes dados e da difração de Raios X que a temperatura ideal para tratamento dos materiais de TiO_2 foi de 500 °C. A amostra com 0,5% de cobre, a qual obteve maior atividade fotocatalítica, como relatado no item 5.7, apresentou menor energia de *band gap* óptico.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM)

As medidas de FEG-SEM permitiram obter informações a respeito das morfologias dos materiais, bem como, do comportamento destas com a influência da dopagem com cobre e da temperatura.

As figuras 20 e 21 ilustram as micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras de TiO_2 com 0,0% e 0,7% Cu, tratados termicamente à 500 °C, respectivamente. Nestas figuras, é possível observar um aglomerado de partículas. De acordo com as análises desta medida, uma média foi feita para os tamanhos de partículas obtidos nos materiais. Os valores indicaram tamanhos médios de partículas de 21 nm para o TiO_2 com 0,0% Cu e 18 nm para o TiO_2 com 0,7% Cu. Consideramos que esta diminuição do tamanho médio de partícula se deve à estabilização da fase anatase com a introdução do cobre no TiO_2 , na temperatura de 500 °C, como observado na difração de Raios X.

A introdução do cobre na estrutura do TiO_2 tratados termicamente à 500 °C diminuiu o tamanho médio de partícula nos aglomerados. Com isto, maiores valores de área de superfície também foram observados, como relatado no item 5.4. O aumento da área de superfície do TiO_2 com a dopagem favorece a eficiência fotocatalítica deste, uma vez que mais espécies podem ser adsorvidas na superfície do catalisador.

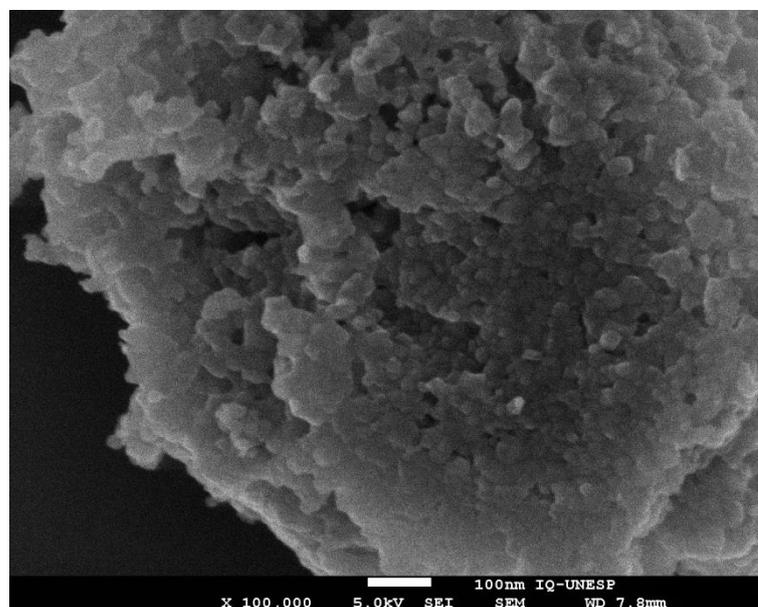


Figura 20 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO_2 0,0% Cu tratado à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

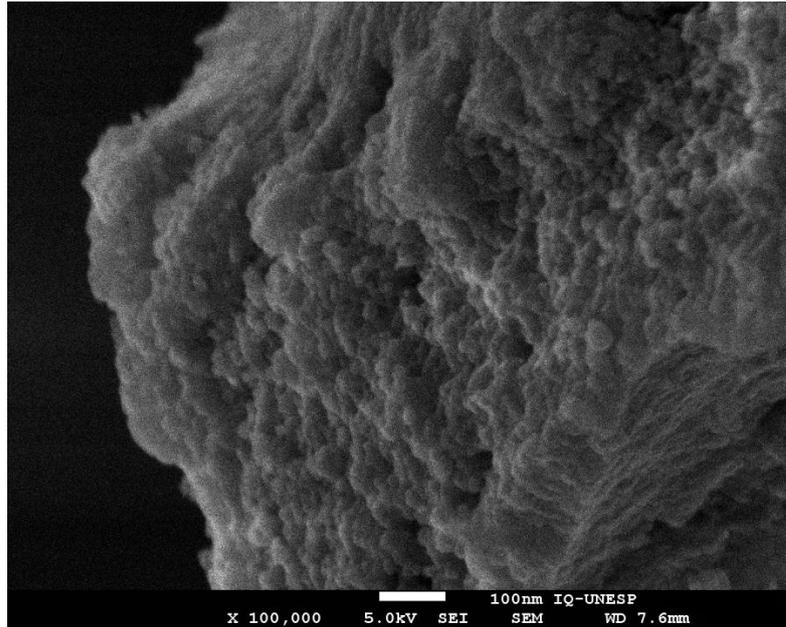


Figura 21 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO₂ 0,7% Cu tratado à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 22 e 23 ilustra as micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras de TiO₂ com 0,0% e 0,7% Cu, tratados termicamente à 600 °C.

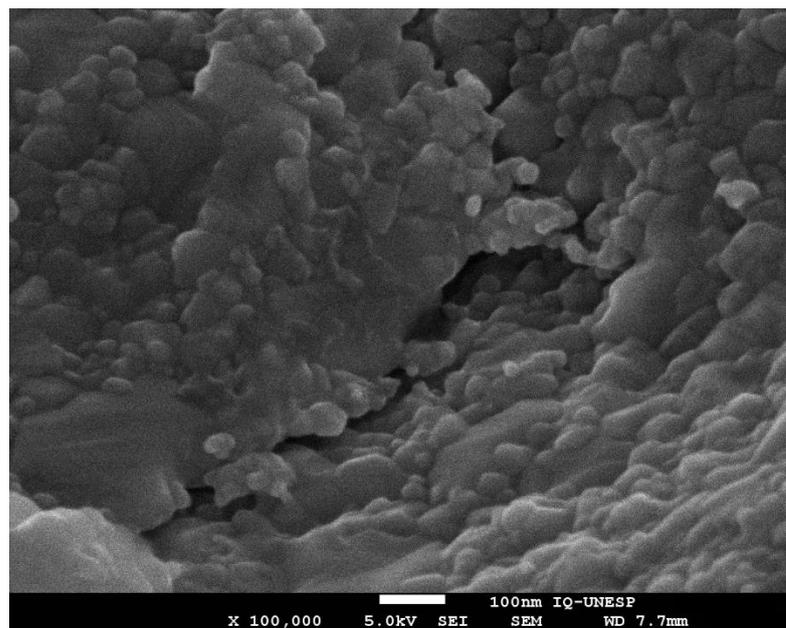


Figura 22 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO₂ 0,0% Cu tratado à 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

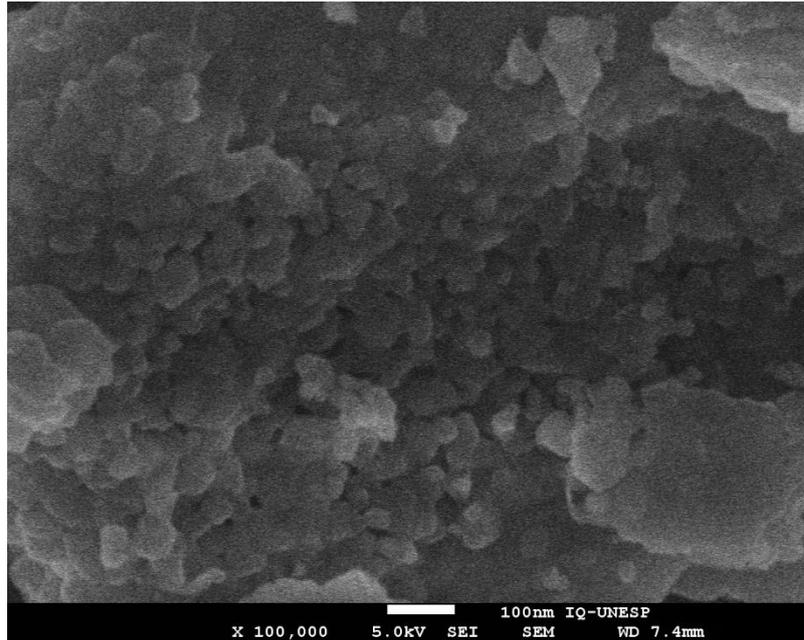


Figura 23 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO_2 0,7% Cu tratado à 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas análises, uma média foi feita para estimar o tamanho médio de partículas nestes aglomerados, sendo de aproximadamente 41 nm para o TiO_2 0,0% Cu, e de 40 nm para o TiO_2 0,7% Cu. Com isto, consideramos que a introdução do cobre na estrutura do TiO_2 com o tratamento térmico de 600 °C, gerou morfologias similares em relação ao TiO_2 0,0% Cu. Apesar da diminuição do tamanho de cristalito do TiO_2 com a introdução de cobre na estrutura, como observado na difração de Raios X, estes dopantes levaram à formação de partículas com tamanhos similares ao do TiO_2 0,0% Cu.

A figura 24 e 25 ilustra as micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras de TiO_2 com 0,0% Cu e 0,7% Cu, tratados termicamente à 700 °C. Para esta temperatura, os tamanhos médios de partículas observados foram de aproximadamente 120 nm para o TiO_2 0,0% Cu, e de 150 nm para o TiO_2 0,7% Cu. Estes maiores tamanhos médios de partículas observados nas figuras 24 e 25 para esta temperatura, devem-se à coalescência destas. Este fenômeno é devido à maior energia da rede com o aumento da temperatura, aumentando assim, a energia cinética média das partículas, e favorecendo a coalescência entre estas.

A introdução de cobre na estrutura do TiO_2 tratados nesta temperatura levou a um aumento do tamanho médio de partícula, como observado nas figuras 24 e 25. Consideramos que isto se deve ao favorecimento da formação da fase rutilo com a

introdução do cobre no TiO_2 , na temperatura de 700 °C. Isto se deve à estabilidade da fase rutilo em maiores tamanhos de partículas, como descrito no item 3.2. Este favorecimento da formação da fase rutilo com a introdução do cobre é confirmado na difração de Raios X. O aumento do tamanho médio de partícula prejudica a atividade fotocatalítica do TiO_2 , visto que, menos espécies podem ser adsorvidas na superfície das partículas.

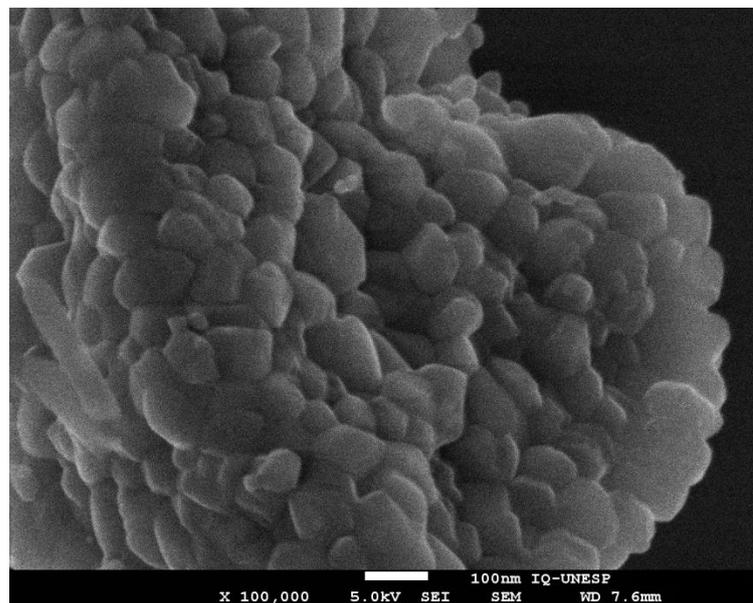


Figura 24 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO_2 0,0% Cu tratado à 700 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

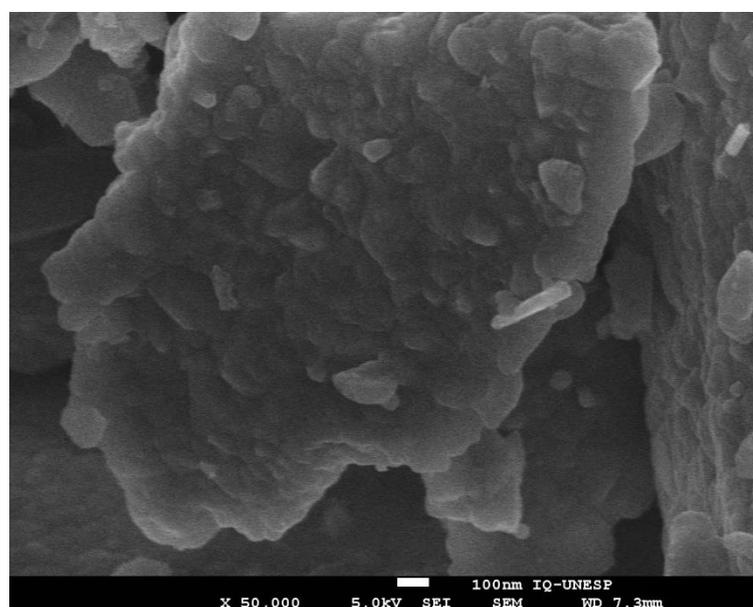


Figura 25 – Micrografia obtida por FEG-SEM do TiO_2 0,7% Cu tratado à 700 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados obtidos por FEG-SEM, as amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 500 °C apresentaram menores tamanhos médios de partículas em relação às outras temperaturas. Estes resultados indicam que a temperatura ideal para tratamento do TiO₂ é de 500 °C, sendo que, menores tamanhos de partículas levam à maiores áreas de superfície, favorecendo assim, a atividade fotocatalítica do TiO₂. A introdução de cobre na estrutura do TiO₂ tratado termicamente nesta temperatura levou a uma diminuição do tamanho médio de partícula, como observado na figura 20. Este fenômeno favorece o processo de atividade fotocatalítica devido à maior área de superfície destas partículas.

5.5 Fisissorção de nitrogênio (Método de Brunauer-Emmett-Teller)

As medidas de adsorção física de nitrogênio nas amostras foram feitas para determinação da área de superfície pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Estes resultados são ilustrados na tabela 9.

Tabela 9 – Medidas de área de superfície pelo método de Brunauer-Emmett-Teller.

Amostra	Área de superfície / m² g⁻¹ (BET)
0,0% 500 °C	12,03
0,7% 500 °C	17,40
0,0% 600 °C	4,53
0,7% 600 °C	4,32
0,0% 700 °C	2,75
0,7% 700 °C	1,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de área de superfície pelo método de BET indicaram que o aumento da temperatura de tratamento das amostras de TiO₂ resultam em diminuições das áreas de superfícies das mesmas, como observado em maiores tamanhos médios de partículas na microscopia eletrônica de varredura (item 5.4). Consideramos que esta diminuição da área de superfície com o aumento da

temperatura se deve à formação da fase rutilo, e também, à coalescência das partículas, resultando em maiores tamanhos de partículas e menores áreas de superfície.

De acordo com os resultados da tabela 9, a introdução do cobre na estrutura do TiO_2 tratado à 500 °C resultou em um aumento da área de superfície do material. Consideramos que isto se deve ao menor tamanho médio de partícula das amostras de TiO_2 com 0,7% Cu, em relação ao TiO_2 0,0% Cu. Este aumento da área de superfície do TiO_2 com a introdução do cobre favorece a atividade fotocatalítica deste, sendo que, mais espécies podem ser adsorvidas na superfície do catalisador. Este aumento da área de superfície leva à adsorção de maiores quantidades de moléculas de Rodamina B, água e íons hidroxilas adsorvidos na superfície, visto que, estes dois últimos, levam à formação de maior quantidade de radicais hidroxila.

Para o tratamento térmico das amostras de TiO_2 à 600 °C, a introdução do cobre na estrutura resultou em valores similares de área de superfície, como observado nas micrografias em tamanhos médios similares de partículas na microscopia eletrônica de varredura.

A introdução do cobre na estrutura do TiO_2 tratado termicamente à 700 °C levou a diminuição da área de superfície em relação ao TiO_2 0,0% Cu, como observado na tabela 9. Consideramos que esta diminuição se deve ao aumento do tamanho médio de partícula com a introdução do cobre no TiO_2 , como observado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Esta diminuição da área de superfície do TiO_2 prejudica a atividade fotocatalítica, visto que, menos espécies podem ser adsorvidas na superfície do catalisador, como Rodamina B e água, o que tende a diminuir a formação de radicais hidroxila.

Os resultados de área de superfície pelo método BET indicaram que a temperatura ideal para tratamento térmico do TiO_2 é de 500 °C, devido à maior área de superfície em relação às outras. A introdução de cobre na estrutura do TiO_2 nesta temperatura levou a um aumento de 5,37% da área de superfície em relação ao TiO_2 0,0% Cu, como observado na tabela 9. Este aumento da área de superfície gera maior disponibilidade do material para adsorção de espécie em solução, como Rodamina B e água. Uma vez que mais moléculas de água podem ser adsorvidas na superfície do catalisador, um maior número de radicais hidroxila tendem a ser gerados, favorecendo assim, a atividade fotocatalítica do TiO_2 .

5.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência permitiu obter informações a respeito da influência da dopagem com cobre e da temperatura nas transições eletrônicas, com respectiva emissão de radiação eletromagnética. Estas transições são sensíveis a tipos e concentrações de defeitos e desordens estruturais, os quais geram níveis de energia eletrônicos no material. A figura 26 ilustra os espectros de fotoluminescência dos materiais tratados termicamente à 500 °C.

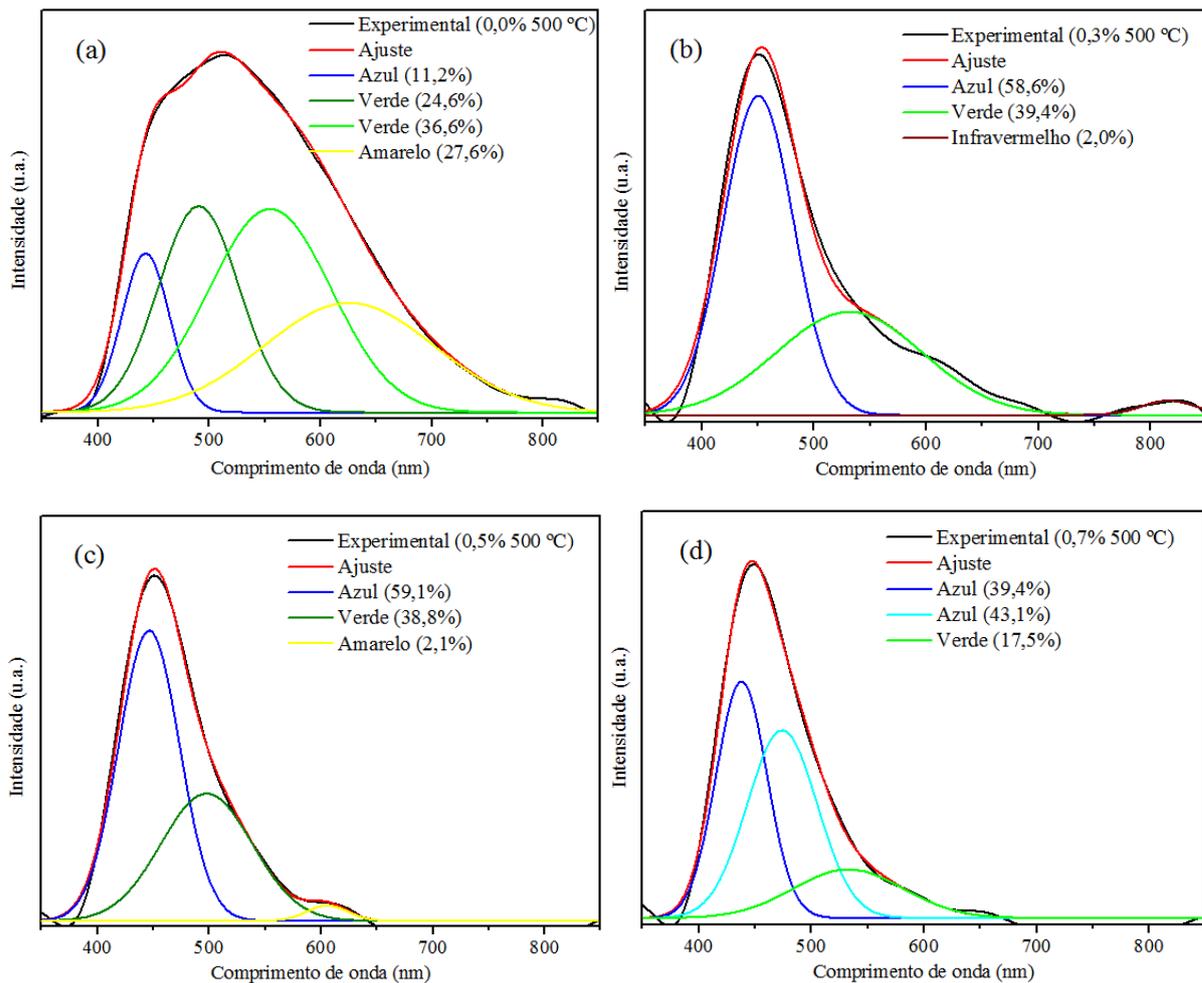


Figura 26 – Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 500 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A transição de elétrons em níveis mais energéticos a níveis menos energéticos promove a liberação da diferença de energia entre tais níveis. Este processo de recombinação pode ser classificado como radiativo ou não radiativo, dependendo da diferença de energia entre os níveis. Se esta diferença de energia é relativamente

baixa, e energia é liberada na forma de fônon, dissipando calor. Por outro lado, se a diferença de energia entre os níveis é relativamente alta, esta, é liberada na forma de fóton. Para os materiais, há um valor crítico de diferença de energia que difere as recombinações radiativas e não-radiativas. O fenômeno da fotoluminescência é a emissão de fótons pelo material devido às transições eletrônicas, quando excitado por uma fonte externa de energia, um *laser* (LUCENA et al., 2004).

A intensidade das bandas fotoluminescentes está diretamente relacionada à taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Quanto maior a intensidade, mais fótons são emitidos devido às relativas grandes diferenças de energia entre os níveis eletrônicos. Conseqüentemente, menor é o tempo de recombinação destes elétrons dos níveis excitados para a banda de valência e maior a taxa de recombinação dos mesmos (CONG et al., 2007; ZHANG et al., 2012).

Como ilustrado na figura 26, o TiO_2 puro tratado à 500 °C apresentou um espectro fotoluminescente de banda larga com máximo de intensidade centrado em aproximadamente 512 nm. Para estes espectros, as radiações emitidas são de menores energias em relação à energia de *band gap* devido à relaxação do momento pela rede, com a emissão de fônons, para posterior emissão de fótons (TANG et al., 1994). Este perfil de banda larga é característico de processo multifônicos nos materiais, ou seja, a emissão de fônons ocorre em várias etapas e por diferentes meios. Isto se deve aos estados de energia formados devidos a defeitos e distorções da rede (CASALI et al., 2014; LONGO et al., 2007). As deconvoluções das bandas foram feitas pelo software PeakFit v4 por meio da função Gaussiana. A deconvolução do espectro do material puro indicou bandas de emissão com cores do espectro visível, azul, verde e amarelo e infravermelho. Cada cor de emissão fotoluminescente está relacionada a diferentes transições eletrônicas nos materiais (LONGO et al., 2007). Para a fase anatase do TiO_2 , o perfil de emissão exibido é característico da fase, devido aos defeitos estruturais, apresentando espectro de banda larga com máximo de intensidade em torno de 500 nm (MONTONCELLO et al., 2003; NASR et al., 2015; SHI et al., 2007). As emissões com maiores energias, localizadas na região ultravioleta/azul do espectro, são relacionadas a defeitos da estrutura cristalina da anatase, como distorções e modificações nos parâmetros de coordenação do *cluster* $[\text{TiO}_6]$ (LEI et al., 2001; SILVA JUNIOR et al., 2015; SRIVASTAVA et al., 2009). As emissões com menores energia desta fase, localizadas nas regiões verde e amarelo do espectro visível, são relacionadas às vacâncias de oxigênio (NASR et al., 2015;

SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995; SILVA JUNIOR et al., 2015). As emissões na região do infravermelho são relacionadas aos defeitos da estrutura rutilo (JIN et al., 2015; NASR et al., 2015).

A deconvolução do espectro fotoluminescente da amostra de TiO₂ 0,0% Cu tratado à 500 °C indicou presença minoritária da cor azul e majoritária das cores verde e amarelo. Isto indica menores proporções dos defeitos estruturais do tipo distorções dos *clusters* [TiO₆], e maiores proporções dos defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (SILVA JUNIOR et al., 2015; VAN DIJKEN et al., 2000).

Com a introdução de cobre na estrutura do TiO₂ tratados à 500 °C, houve um deslocamento da banda de emissão para regiões de maior energia (*blueshift*). Por meio das deconvoluções, é possível observar o aumento da proporção da cor azul com o aumento da concentração de cobre. Isto, possivelmente se deve ao aumento da distorção e modificação dos *clusters* [TiO₆] com o aumento da concentração de cobre, como observado na espectroscopia de espalhamento Raman. A concentração dos defeitos formados pelos dopantes aumenta à medida que a concentração destes aumenta. Com isto, um excesso de determinado defeito para altas concentrações é observado, como no caso da amostra com 0,7% de cobre, a qual apresentou aproximadamente 82,5% de emissão na cor azul. Com isto, estes defeitos atuam como centros de recombinação, aumentando a taxa de recombinação por este meio e prejudicando a atividade fotocatalítica, devido ao menor tempo de recombinação dos elétrons (CONG et al., 2007; YU et al., 2002; ZHANG et al., 2012). A tabela 10 ilustra os resultados das deconvoluções das bandas fotoluminescentes dos materiais de TiO₂ tratados termicamente à 500 °C.

Tabela 10 – Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 500 °C.

Amostra (500 °C)	Azul / %	Verde / %	Amarelo / %	Infravermelho / %
0,0% Cu	11,2	61,2	27,6	0
0,3% Cu	58,6	39,4	0	2
0,5% Cu	59,1	38,8	2,1	0
0,7% Cu	82,5	17,5	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para efeitos de comparação das intensidades das bandas de emissão, os espectros das amostras tratadas à 500 °C são ilustrados na figura 27.

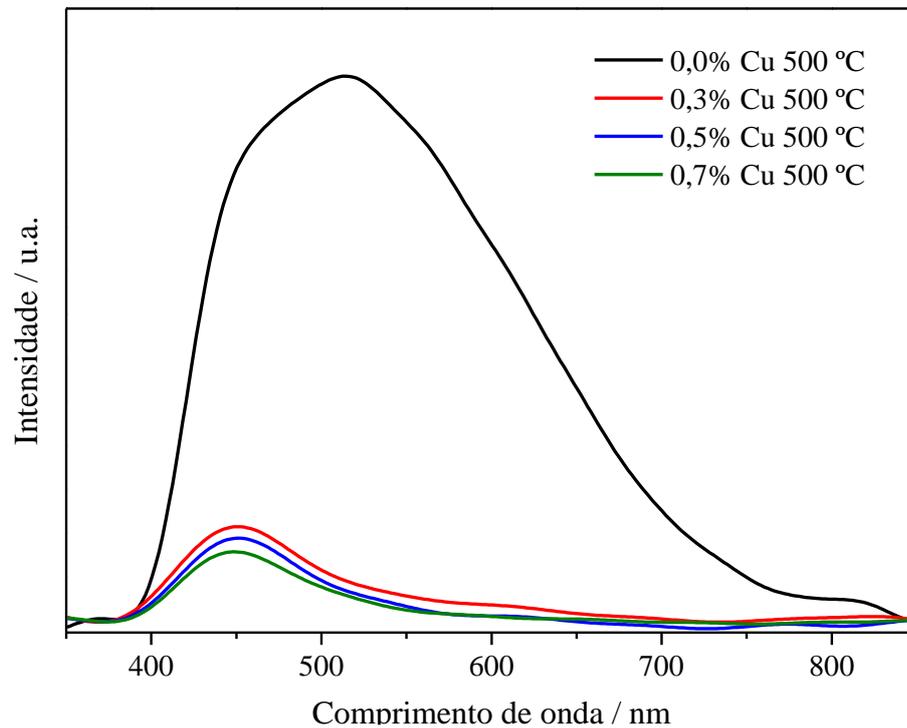


Figura 27 – Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os espectros na figura 27, é possível observar uma diminuição significativa das intensidades das bandas de emissão fotoluminescentes dos materiais com o aumento da concentração de cobre. Este efeito está relacionado com a formação de densidade de estados de energia na região do *band gap*. Devido à existência destes estados, a diferença de energia entre os estados eletrônicos para transição dos elétrons é menor, como observado na espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível, com a diminuição da energia de *band gap* óptico com a introdução do cobre no TiO₂. Portanto, no processo de recombinação, os elétrons transitam por mais níveis eletrônicos antes de retornarem à banda de valência, possivelmente, aumentando o tempo de recombinação e diminuindo a taxa da mesma (CONG et al., 2007; ZHANG et al., 2012). Devido à menor diferença de energia entre os estados eletrônicos de transição, a proporção da energia emitida de forma radiativa é diminuída, dando origem majoritariamente às transições não-radiativas, os fônons. Este efeito é observado na diminuição das intensidades das bandas de emissão de

fótons (JOSHI, 1995; LUCENA et al., 2004). Este fenômeno corrobora com os resultados da espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível, sendo que, o aumento da concentração de cobre provocou uma diminuição da energia de *band gap* devido à formação de estados de energia entre as bandas.

As diminuições das intensidades das bandas fotoluminescentes com a introdução de cobre favoreceram as atividades fotocatalíticas em relação ao TiO₂ 0,0% Cu. Consideramos que estas diminuições das intensidades, observadas na figura 27, aumentam o tempo de recombinação dos elétrons.

A figura 29 ilustra os espectros fotoluminescentes com as deconvoluções das amostras tratadas à 600 °C. Os perfis dos espectros exibidos no visível são similares aos dos materiais tratados à 500 °C, os quais referem-se à fase anatase do TiO₂. As deconvoluções destas bandas indicaram a presença de bandas com cores azul, verde e amarelo e infravermelho. O fenômeno observado para estes materiais foi também, similar ao observado para as amostras tratadas à 500 °C. À medida que a concentração de cobre foi aumentada, houve um deslocamento das bandas de emissão para regiões de maior energia, e conseqüentemente, um aumento da proporção da cor azul emitida. Consideramos que isto se deve às distorções e modificações nos parâmetros de coordenação dos *clusters* [TiO₆] causadas pela introdução dos íons Cu²⁺ (LEI et al., 2001; SILVA JUNIOR et al., 2015; SRIVASTAVA et al., 2009).

Os espectros das amostras tratadas à 600 °C apresentaram bandas na região do infravermelho com relativa alta intensidade, diferindo-se dos espectros das amostras tratadas à 500 °C. Esta banda de emissão é característica da fase rutilo do TiO₂, tendo intensidade máxima de emissão em torno de 815 nm (JIN et al., 2015; NASR et al., 2015; SHI et al., 2007). Embora as fases anatase e rutilo apresentem algumas semelhanças, as diferenças nas propriedades ópticas destas fases são provenientes da diferença de probabilidade de armadilhamento. Isto se deve às diferenças nas organizações estruturais dos octaedros, simetrias, ângulos e comprimentos de ligação (FAHMI et al., 1993; MONTONCELLO et al., 2003). O aparecimento das bandas de emissão das fases anatase e rutilo corroboram com os resultados da difração de Raios X, os quais indicaram presença significativa de ambas as fases com ordem a longo alcance. A tabela 11 ilustra os resultados das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 600 °C.

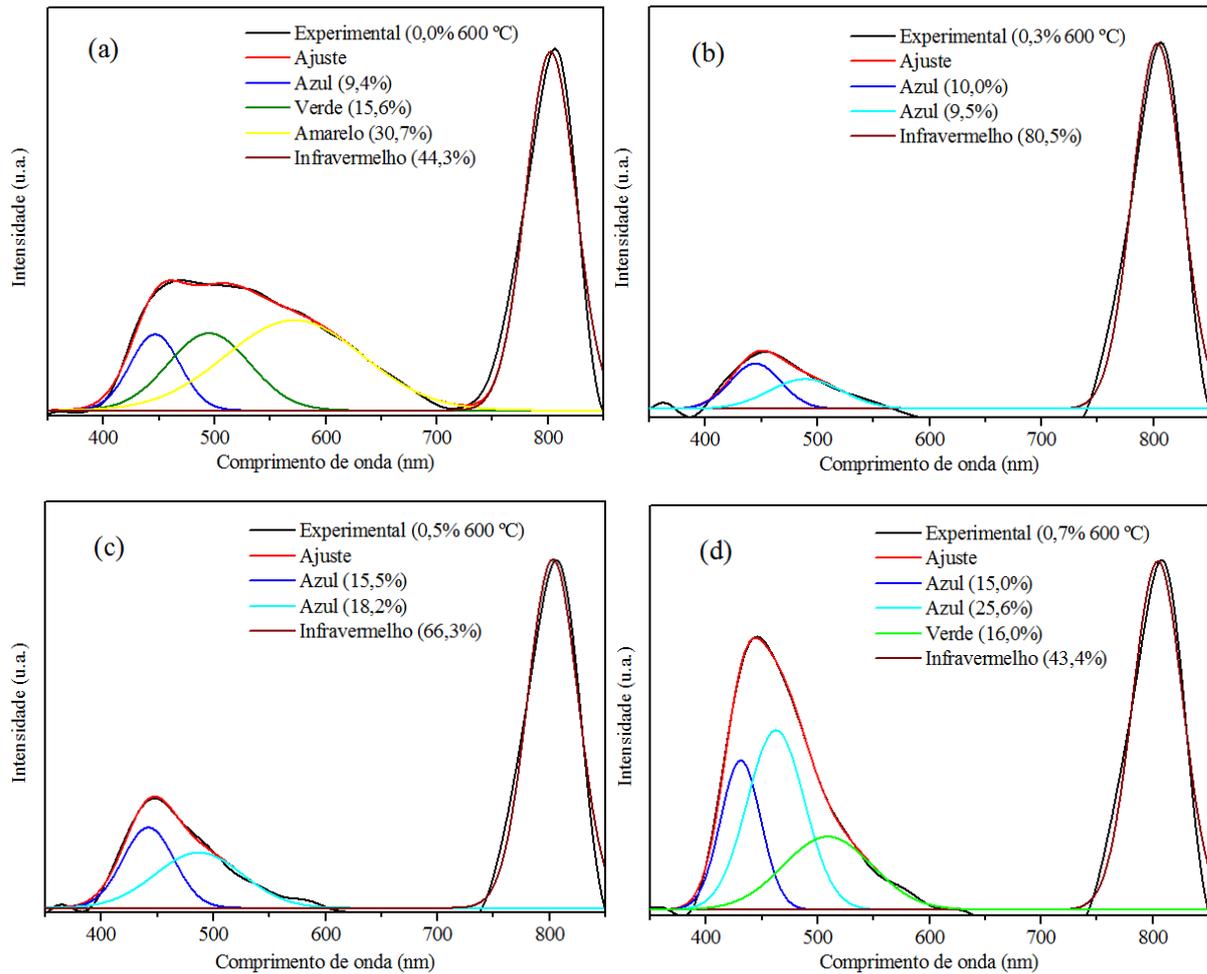


Figura 28 – Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 600 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 600 °C.

Amostra (600 °C)	Azul / %	Verde / %	Amarelo / %	Infravermelho / %
0,0% Cu	9,4	15,6	30,7	44,3
0,3% Cu	19,5	0	0	80,5
0,5% Cu	33,7	0	0	66,3
0,7% Cu	40,6	16,0	0	43,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de comparação, a figura 29 ilustra os espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 600 °C. Para todas as concentrações de cobre nos materiais, as intensidades das bandas de emissão fotoluminescentes foram reduzidas em relação à banda de emissão pelo material sem cobre. Consideramos que este fenômeno se deve à formação de estados de energia intermediários no *band gap*, os quais provocam diminuição da proporção da energia emitida na forma de fótons e aumento da proporção de emissão na forma de fônons, como observado para as amostras tratadas à 500 °C. Com isto, o tempo de recombinação dos elétrons nos materiais dopados é maior e a taxa de recombinação é menor em relação ao TiO₂ 0,0% Cu.

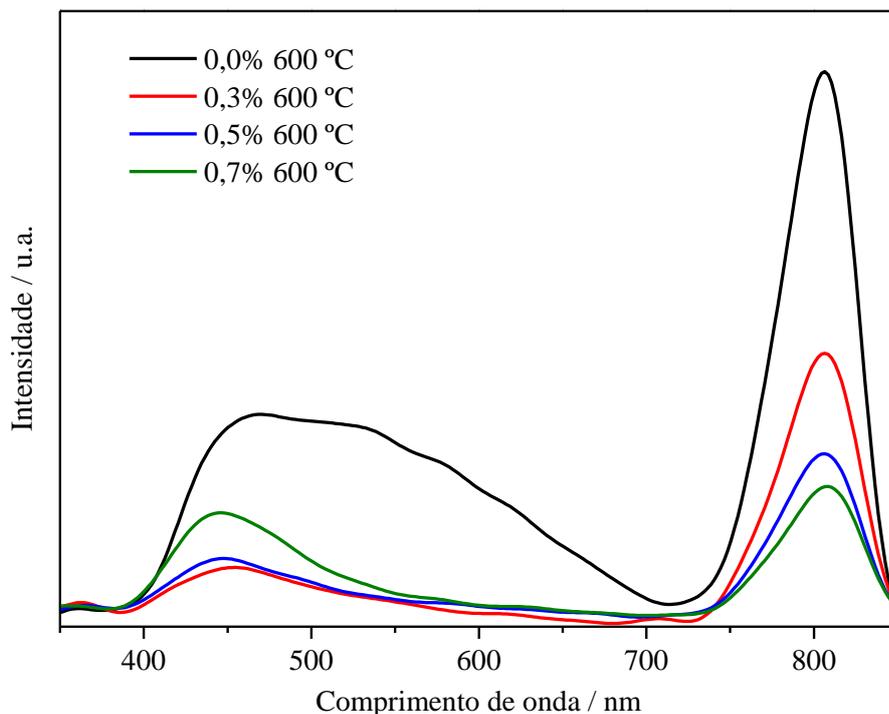


Figura 29 – Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 30 ilustra os espectros fotoluminescentes e as deconvoluções dos materiais tratados termicamente à 700 °C. Todas as amostras apresentaram bandas no visível, referente à fase anatase, e bandas no infravermelho, referente à fase rutilo do TiO₂. Embora na difração de Raios X as amostras com maiores concentrações de cobre nesta temperatura não apresentaram a presença da fase anatase, tal banda foi observada na espectroscopia de fotoluminescência. Isto se deve a difração de Raios X ser sensível à detecção de fases com uma ordem a longo alcance, enquanto a

espectroscopia de fotoluminescência é sensível a uma ordem a médio alcance, detectando defeitos em determinada fase (SOUZA et al., 2010).

Com o aumento da concentração de cobre nos materiais nesta temperatura, houve também, um deslocamento das bandas de emissão para regiões de maior energia do espectro. Dado este, corrobora com as distorções e modificações causadas pelo dopante nos *clusters* [TiO₆]. Tais modificações são provenientes de diferenças em raios iônicos, eletronegatividade, elétrons de valência e conformação estrutural. Um aumento da proporção de emissão no infravermelho é observado com o aumento da concentração de cobre, o que corrobora com a quantificação de fases e estabilização da fase rutilo com o aumento da concentração de cobre nesta temperatura.

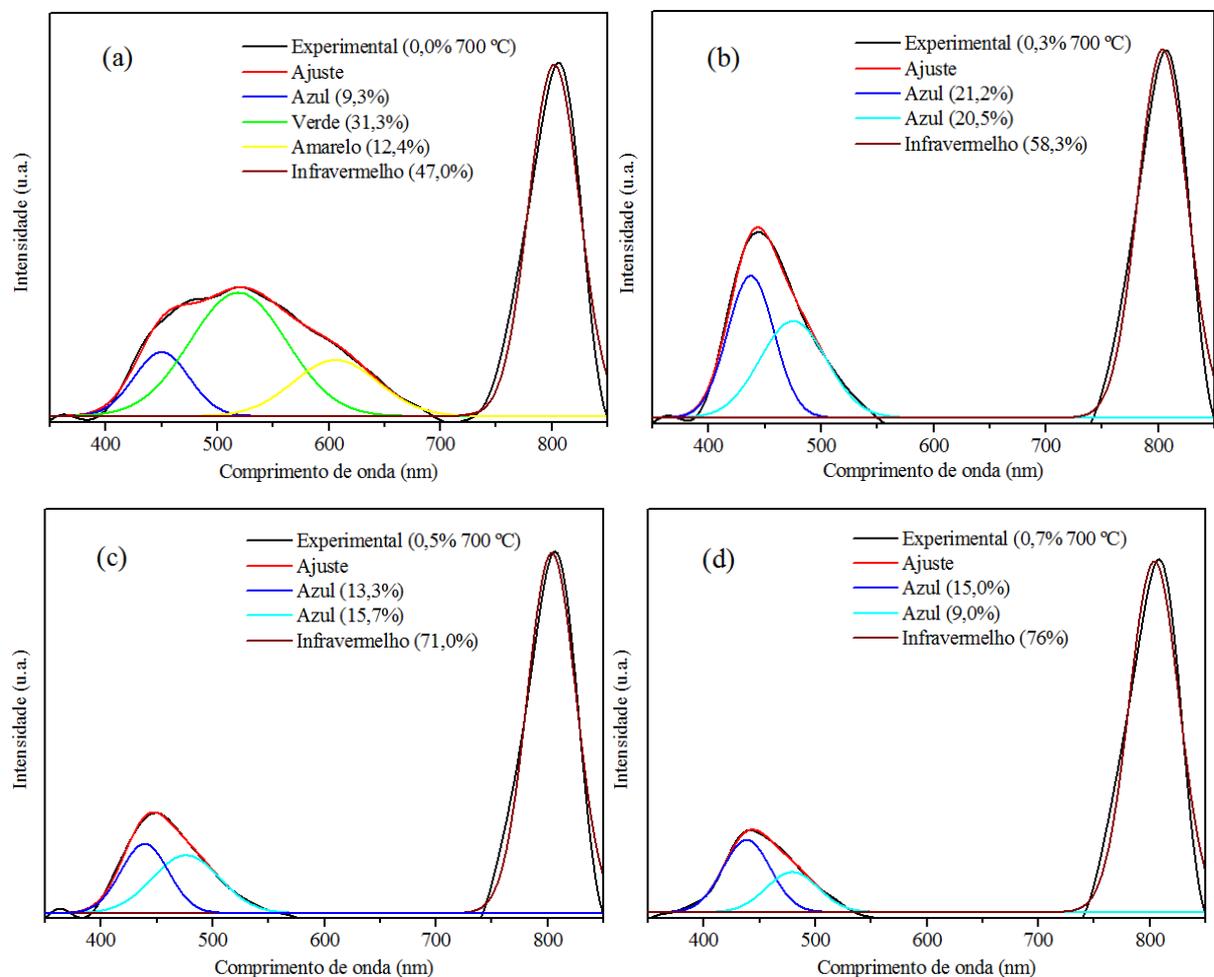


Figura 30 – Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 700 °C com (a) 0,0% Cu, (b) 0,3% Cu, (c) 0,5% Cu e (d) 0,7% Cu.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 12 ilustra os resultados das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO₂, tratadas termicamente à 700 °C.

Tabela 12 – Valores das deconvoluções das bandas fotoluminescentes das amostras de TiO₂ tratadas termicamente à 700 °C.

Amostra (700 °C)	Azul / %	Verde / %	Amarelo / %	Infravermelho / %
0,0% Cu	9,3	31,3	12,4	47,0
0,3% Cu	41,7	0	0	53,8
0,5% Cu	29,0	0	0	71,0
0,7% Cu	24,0	0	0	76,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 31 ilustra os espectros fotoluminescentes das amostras tratadas à 700 °C. Uma diminuição das intensidades das bandas de emissão fotoluminescentes com o aumento da concentração de cobre também foi observada para as amostras nesta temperatura. Isto corrobora com a formação de densidade de estados de energia no *band gap*, diminuindo a taxa de recombinação radiativa.

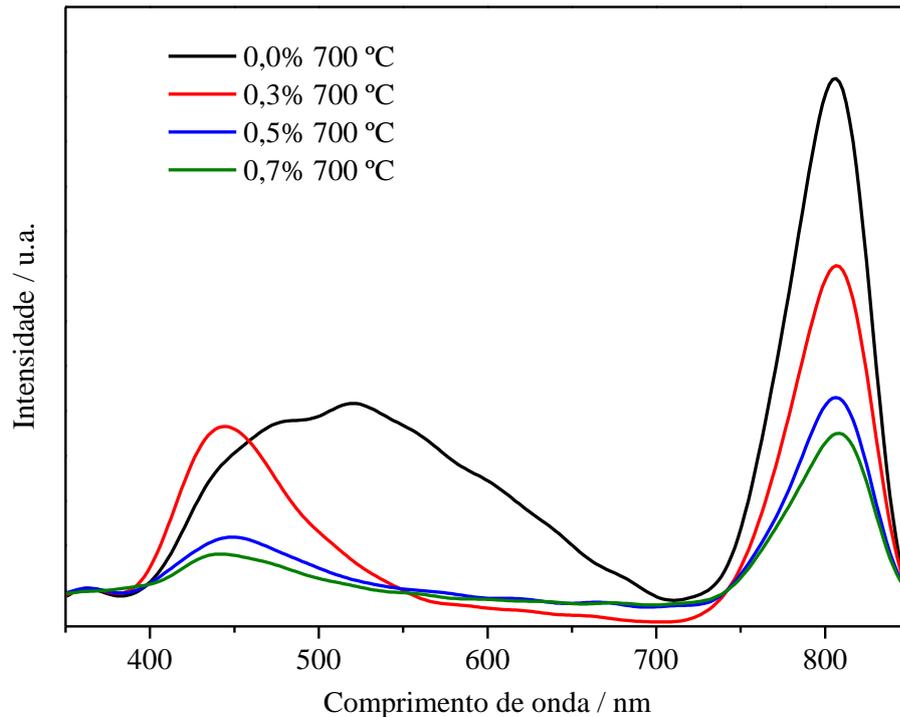


Figura 31 – Espectros fotoluminescentes das amostras de TiO_2 tratadas termicamente à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Efeitos similares aos observados na espectroscopia de fotoluminescência foram reportados por pesquisadores com dopagens de metais no TiO_2 , como Cu, Pb e Sn. Suhaimy e colaboradores reportaram um pequeno *blueshift* e significativa diminuição das intensidades das bandas de emissão fotoluminescentes do TiO_2 com a dopagem de Cu (SUHAIMY et al., 2016). Leite e colaboradores observaram também, um *blueshift* nos espectros fotoluminescentes do TiO_2 com a dopagem de Pb (LEITE et al., 2001). Uma diminuição das intensidades das bandas fotoluminescentes do TiO_2 também foi observada por Liqiang e colaboradores com a dopagem do material com Sn (LIQIANG et al., 2006).

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência, foi possível observar que o aumento da concentração de cobre nos materiais tratados em todas as temperaturas, provocou distorções e modificações nos parâmetros de coordenação dos *clusters* $[\text{TiO}_6]$, como observado pelo *blueshift* das bandas de emissão. Estes defeitos estruturais provocam um aumento da proporção da cor azul emitida, sendo que, a concentração desta cor é proporcional à concentração do dopante. Estes defeitos estruturais atuaram como armadilhadores de elétrons, dando origem às emissões não radiativas, os quais favorecem a atividade fotocatalítica devido ao maior tempo de

recombinação dos elétrons. Porém, quando em excesso, estes defeitos estruturais atuam como centros de recombinação, aumentando a taxa de recombinação dos elétrons por este meio, e reduzindo a atividade fotocatalítica dos materiais, como observados para as amostras de TiO_2 com 0,7% Cu.

5.7 Experimentos fotocatalíticos com pós

Os experimentos fotocatalíticos com os materiais sintetizados para descoloração do corante Rodamina B permitiram determinar a atividade fotocatalítica destes. A figura 32 ilustra os resultados dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 500 °C. Para efeitos de comparação, os experimentos de fotólise, com o TiO_2 anatase comercial e o TiO_2 P25 foram colocados juntamente às curvas dos materiais sintetizados.

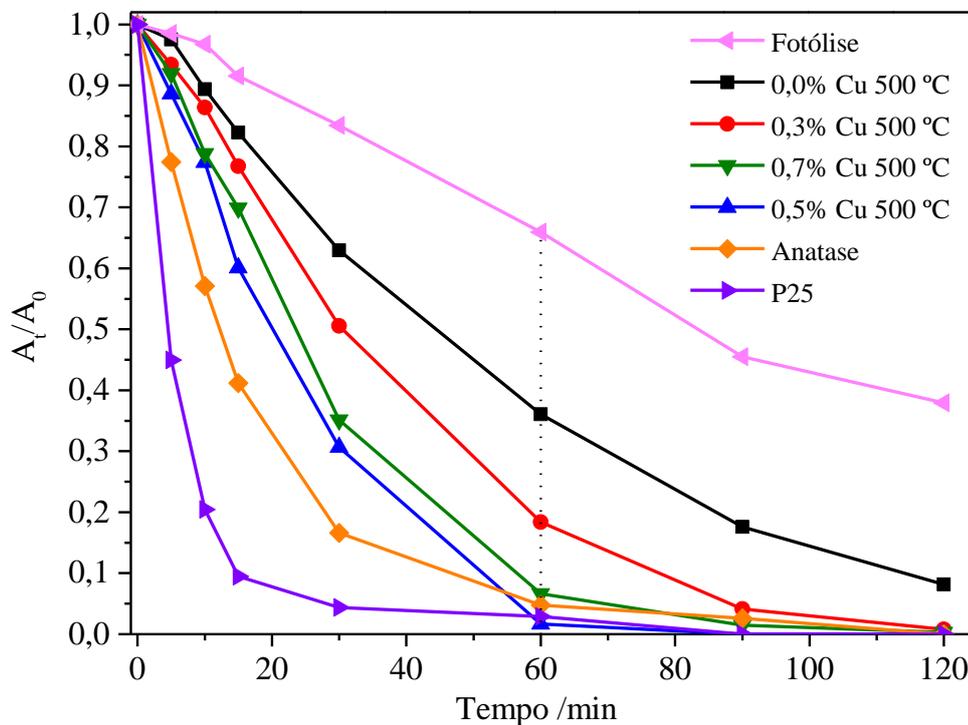


Figura 32 – Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO_2 tratados termicamente à 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados destes experimentos fotocatalíticos indicaram que o aumento da concentração de cobre nos materiais promoveu um aumento da eficiência

fotocatalítica de descoloração, até um valor limite de concentração do dopante, sendo este, de 0,5% de cobre. Com o intuito de comparação, as eficiências fotocatalíticas dos materiais serão relatadas de acordo com as descolorações obtidas em 60 minutos de reação. Neste tempo, o material de TiO₂ 0,0% Cu permitiu aproximadamente 63,9% de descoloração do corante Rodamina B, enquanto o aumento para 0,5% de cobre no TiO₂, permitiu 98,3% de descoloração. A amostra com maior concentração de cobre, sendo esta, de 0,7% do dopante, permitiu aproximadamente 93,4% de descoloração do corante, apresentando uma diminuição da eficiência em relação à TiO₂ 0,5% Cu.

As eficiências fotocatalíticas de todas as amostras de TiO₂ com cobre nesta temperatura foram maiores em relação ao material puro. Consideramos que este aumento da eficiência fotocatalítica se deve à formação de estados de energia na região do *band gap*. Devido a estes estados, os elétrons ao retornarem do estado excitado na banda de condução para a banda de valência, transitam por mais níveis presentes na região entre as bandas, o que é acarretado em maior tempo recombinação do par elétron/buraco e menor taxa de recombinação dos mesmos. Este fenômeno foi observado na espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível com a diminuição da energia de *band gap* com a introdução do cobre, bem como, na espectroscopia de fotoluminescência com a diminuição das intensidades das bandas de emissão com o aumento da concentração de cobre. Como relatado na literatura, geralmente, quanto maior a atividade fotocatalítica de determinado material, menor é sua propriedade fotoluminescente (YU et al., 2002).

A presença de níveis de energia formados no material também foi observada nas deconvoluções das bandas fotoluminescentes. Como relatado no item 5.5, o aumento da concentração de cobre nos materiais provocou um *blueshift* nas bandas de emissão, o qual é associado com as distorções dos parâmetros de coordenação dos *clusters* [TiO₆] causados pelo dopante. Estas distorções favoreceram a atividade fotocatalítica dos materiais até a concentração de 0,5% Cu, sendo que em 0,7% Cu, uma emissão majoritária da cor azul foi observada na espectroscopia de fotoluminescência. Este excesso da cor azul emitida é associado com relativas grandes proporções dos estados de energia gerados pelas distorções. Devido ao excesso destes níveis de energia, estes, tendem a atuar como centros de recombinação do elétron, diminuindo assim o tempo de recombinação e aumentando a taxa de recombinação por este meio (CONG et al., 2007; YU et al., 2002; ZHANG et al., 2012).

Os estados de energia devido aos defeitos do tipo distorções nos *clusters*, em pequenas proporções, tendem a atuar como armadilhões de elétrons, aumentando o tempo de recombinação dos mesmos. Porém, um aumento destas distorções na organização local da estrutura tende a diminuir a mobilidade eletrônica do material, acarretando em menores eficiências fotocatalíticas (HENDERSON, 2011). Estas distorções da estrutura a uma organização local com o aumento da concentração de cobre, para a temperatura de 500 °C, foram observadas na espectroscopia de fotoluminescentes e também, na espectroscopia de espalhamento Raman.

De acordo com a figura 32, é possível observar que a descoloração do corante utilizando o anatase comercial e o P25 apresentam maiores eficiências fotocatalíticas até o tempo de 30 minutos de reação. Porém, no tempo de 60 minutos, a amostra de TiO₂ com 0,5% de cobre permitiu maior descoloração do corante em relação a estas duas, apresentando uma alteração no comportamento de descoloração neste tempo. Neste tempo, o TiO₂ 0,5% Cu permitiu 98,3% de descoloração e o P25 permitiu 97,1%, portanto, estes valores são similares para efeitos de comparação. Porém, o anatase comercial permitiu 95,2% de descoloração do corante. Consideramos que o anatase comercial e o P25 possuem elevada atividade fotocatalítica em relativas altas concentrações, entretanto, para menores concentrações, suas atividades fotocatalíticas são estabilizadas, mantendo-se praticamente constantes. Consideramos que este comportamento destes materiais se deve à uma menor interação da superfície das partículas com as moléculas do corante, permitindo menor taxa de interação, e conseqüentemente, de adsorção das espécies. Visto que para todos os experimentos fotocatalíticos, as soluções de Rodamina B com os materiais foram colocadas em banho ultrassônico para dispersão das partículas e aceleração do processo de adsorção das espécies, o anatase comercial e o P25 possuíam no início do processo, espécies adsorvidas na superfície destes. Porém, após estas serem descoloridas e dessorvidas da superfície, a interação para novas adsorções tendem a ser baixas, e conseqüentemente, menos espécies estarão nos sítios ativos da superfície destes catalisadores. Consideramos que as propriedades eletrônicas do anatase comercial e P25 são favoráveis para atividade fotocatalítica, porém, suas propriedades adsorptivas são desfavoráveis para isto. Contudo, o TiO₂ com 0,5% Cu manteve sua atividade fotocatalítica após o tempo de 30 minutos. Consideramos que isto se deve à maior interação da superfície deste material com as moléculas em

solução, mantendo assim, a taxa de descoloração devido a mais espécies presentes na superfície das partículas por todo o processo de reação.

Consideramos também que o aumento da eficiência fotocatalítica com a introdução de cobre na estrutura do TiO_2 , se deve ao aumento da área de superfície do material dopado em relação ao TiO_2 0,0% Cu. Sendo assim, quanto maior a área de superfície do TiO_2 , mais espécies podem ser adsorvidas na superfície das partículas, e conseqüentemente, maior é a probabilidade de geração de radicais hidroxila e descoloração direta do corante.

Para informações cinéticas dos experimentos fotocatalíticos, as constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida foram calculados a partir dos dados experimentais. Devido a estes processos pertencerem à classe de reações de pseudo-primeira ordem, as constantes de velocidade aparente foram estimadas a partir da equação 22 (LIU et al., 2014).

Eq. (22) Lei de velocidade integrada para reação de primeira ordem

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{app}} t \quad (22)$$

Sendo C_0 e C_t , a concentração inicial e a concentração no tempo t , respectivamente, k_{app} a constante de velocidade aparente, e t o tempo de reação. Para este estudo, os valores de concentrações utilizados foram os valores de absorbâncias das amostras, obtendo então, constantes de velocidade aparente de descoloração do corante. Para processos de fotocatalise heterogênea, a constante de velocidade aparente é utilizada por considerar em partes, a natureza da superfície do semiconductor. A equação 23 apresenta a constante de velocidade aparente.

Eq. (23) Constante de velocidade aparente

$$k_{\text{app}} = k_{\text{obs}} K_{\text{an}} \quad (23)$$

Sendo, k_{obs} a constante de velocidade, e K_{an} a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção das espécies na superfície do semiconductor.

Os cálculos das constantes de velocidade aparente foram feitos por meio da linearização das curvas, como ilustrado na figura 33.

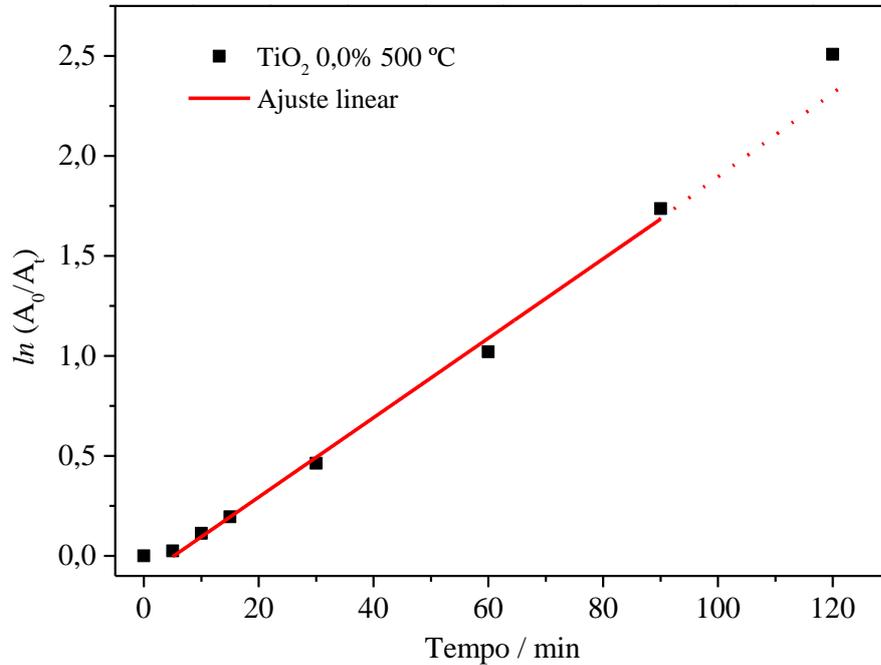


Figura 33 – Linearização da curva de eficiência fotocatalítica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de linearização da curva de eficiência fotocatalítica gera uma reta, a qual o coeficiente angular desta é a constante de velocidade aparente. Todos os outros valores de k_{app} foram obtidos pelo mesmo método.

A partir da constante de velocidade aparente da reação, o tempo de meia-vida foi calculado a partir da equação 24.

Eq. (24) Tempo de meia-vida para reação de primeira ordem

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (24)$$

A tabela 13 ilustra os valores das constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 500 °C.

Tabela 13 – Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO₂ tratados termicamente à 500 °C.

Amostras 500 °C	Descoloração (60 min)	$k_{app} \times 10^{-2} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ (calculado)
0,0%	63,9%	1,7	40,8 min
0,3%	81,6%	2,3	30,1 min
0,5%	98,3%	4,0	17,3 min
0,7%	93,4%	2,8	24,7 min
Fotólise	34,1%	0,86	80,6 min
Anatase	95,2%	5,9	11,8 min
P25	97,1%	16	4,3 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 34 ilustra os resultados dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 600 °C. Para estes materiais, o aumento da concentração de cobre também provocou um aumento na eficiência fotocatalítica. Esta melhoria da eficiência, possivelmente, está associada também com a formação de densidade de estados de energia na região do *band gap*, a qual tende a aumentar o tempo de recombinação dos elétrons e diminuir a taxa de recombinação dos mesmos. Porém, para esta temperatura, o aumento da concentração de cobre de 0,5% para 0,7% não provocou variação significativa na eficiência fotocatalítica dos experimentos, considerando a descoloração do corante em 60 minutos de reação.

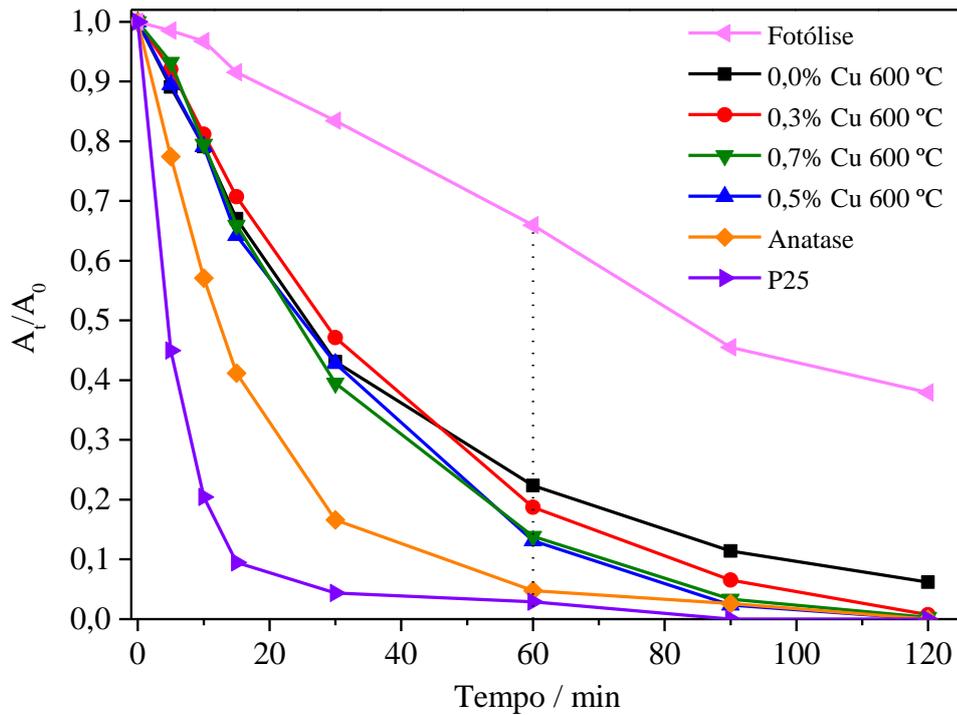


Figura 34 – Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO₂ tratados termicamente à 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na amostra com 0,5% de cobre tratada termicamente à 500 °C, a emissão fotoluminescente na cor azul foi de aproximadamente 59,1% da emissão total, enquanto que o aumento da concentração de cobre para 0,7% provocou um aumento da emissão na cor azul para aproximadamente 82,5%. Com isto, o aumento da concentração de cobre para estas amostras provocou um aumento significativo da emissão na cor azul devido às distorções dos *clusters* [TiO₆]. Porém, nas amostras tratadas termicamente à 600 °C, o aumento da concentração de cobre de 0,5% para 0,7% acarretou em um aumento de apenas 6,9% da emissão na cor azul. Com isto, possivelmente, estes defeitos do tipo distorções estão em proporções similares nestas amostras, atuando como armadilhões de elétrons e aumentando a atividade fotocatalítica devido ao maior tempo de recombinação.

Outro fator observado para estas amostras na difração de Raios X, foi o aumento da proporção da fase anatase em relação ao rutilo com o aumento da concentração de cobre nos materiais. Em alguns casos, como o TiO₂ P25, a presença de ambas as fases favorece a atividade fotocatalítica do material, porém, com maior proporção da fase anatase. Com isto, consideramos que o aumento da proporção da fase anatase nos materiais tratados à 600 °C com a introdução de cobre, favoreceu a

eficiência fotocatalítica devido à maior atividade fotocatalítica desta fase (ETACHERI et al., 2015; GUPTA; TRIPATHI, 2011; HENDERSON, 2011; LUTTRELL et al., 2014).

A tabela 14 ilustra os valores das constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 600 °C.

Tabela 14 – Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO₂ tratados termicamente à 600 °C.

Amostras 600 °C	Descoloração (60 min)	$k_{app} \times 10^{-2} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ (calculado)
0,0%	77,6%	2,8	24,8 min
0,3%	81,3%	2,6	26,7 min
0,5%	86,9%	2,9	23,9 min
0,7%	86,1%	3,3	21,0 min
Fotólise	34,1%	0,86	80,6 min
Anatase	95,2%	5,9	11,8 min
P25	97,1%	16	4,3 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 35 ilustra os resultados dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 700 °C.

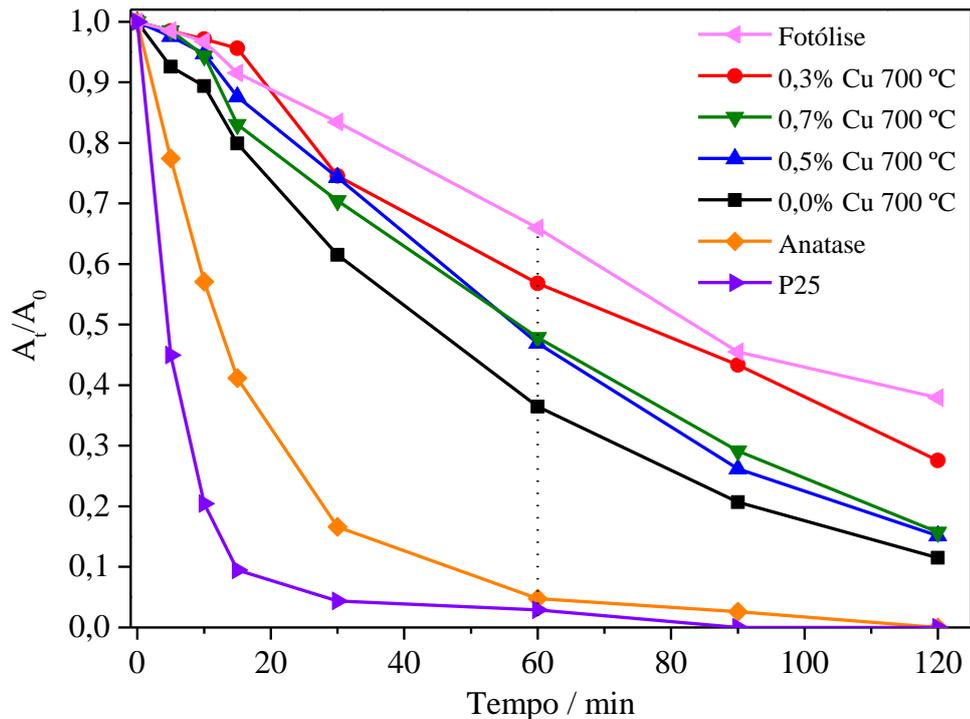


Figura 35 – Curvas de eficiência fotocatalítica dos materiais de TiO_2 tratados termicamente à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para esta temperatura, a presença e o aumento da concentração de cobre nos materiais apresentou um efeito diferente das amostras tratadas à $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$. O aumento da concentração de cobre nas amostras tratadas à $700\text{ }^\circ\text{C}$ provocou uma diminuição da eficiência fotocatalítica em relação ao material sem cobre. De acordo com os resultados de difração de Raios X, para esta temperatura, o aumento da concentração de cobre estabilizou a fase rutilo, extinguindo a fase anatase a ordem a longo alcance. Como dito anteriormente, a fase anatase é considerada a fase de maior atividade fotocatalítica, sendo que, a diminuição de sua proporção e aumento da proporção de rutilo, restando apenas essa última para maiores concentrações de cobre, acarretou na diminuição da atividade fotocatalítica dos materiais. Consideramos que isto se deve à baixa atividade fotocatalítica da fase rutilo.

Outra característica notável nas amostras tratadas à $700\text{ }^\circ\text{C}$ foi o aumento do tamanho médio de partícula, como observado na microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). Este aumento do tamanho das partículas levou à uma diminuição da área de superfície dos materiais, consequentemente, diminuindo a atividade fotocatalítica devido à menor concentração de sítios ativos na superfície dos semicondutores. Com a introdução de cobre na estrutura do TiO_2 tratados nesta temperatura, ocorreu

diminuição da área de superfície da amostra de TiO₂ com 0,7% Cu, em relação ao TiO₂ 0,0% Cu. Consideramos que isto se deve ao favorecimento da formação da fase rutilo com a introdução do cobre, ocasionando em partículas de maiores tamanhos médios. Portanto, devido à menor área de superfície do TiO₂ com cobre, nesta temperatura, as eficiências fotocatalíticas destes materiais foram menores em relação ao TiO₂ 0,0% Cu.

A tabela 15 ilustra os valores das constantes de velocidade aparente e os tempos de meia-vida dos experimentos fotocatalíticos com os materiais tratados termicamente à 700 °C.

Tabela 15 – Informações dos experimentos fotocatalíticos dos materiais de TiO₂ tratados termicamente à 700 °C.

Amostras 700 °C	Descoloração (60 min)	$k_{app} \times 10^{-2} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ (calculado)
0,0%	63,6%	1,6	43,3 min
0,3%	43,2%	0,9	77,0 min
0,5%	53,1%	1,3	53,3 min
0,7%	52,1%	1,2	57,8 min
Fotólise	34,1%	0,86	80,6 min
Anatase	95,2%	5,9	11,8 min
P25	97,1%	16	4,3 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos fotocatalíticos para descoloração do corante Rodamina B indicaram que a temperatura de tratamento térmico dos materiais que permitiram maiores eficiências fotocatalíticas foi de 500 °C. Para esta temperatura foi observado a presença majoritária da fase anatase e menores tamanhos de partículas, fatores estes, favoráveis para as atividades fotocatalíticas dos materiais. Com o aumento da

temperatura de tratamento, ocorreu transição de fase de anatase para rutilo e aumento do tamanho médio de partícula, provocando uma queda das eficiências fotocatalíticas.

Para a temperatura de tratamento térmico de 500 °C, a amostra de TiO₂ com 0,5% de cobre apresentou maior eficiência fotocatalítica em relação às outras. Consideramos que isto se deve aos estados de energia formados na região do *band gap* devido às distorções dos *clusters* [TiO₆] pelo dopante, os quais atuam como armadilhões de elétrons e aumentam o tempo de recombinação, e também, à maior área de superfície do TiO₂ com a introdução do cobre. Estas distorções foram observadas na espectroscopia de fotoluminescência, as quais favoreceram a atividade fotocatalítica até uma proporção de 59% da emissão na cor azul, sendo que, acima desta proporção, estes defeitos tendem a atuar como centros de recombinação, aumentando a taxa de recombinação por este meio.

A amostra que apresentou maior eficiência fotocatalítica, sendo a de 0,5% de cobre tratada à 500 °C, foi escolhida para ser depositada na forma de filme pelo método de deposição eletroforética.

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A amostra de TiO₂ com 0,5% Cu tratado termicamente à 500 °C foi escolhida para ser depositada em substrato de alumínio pelo método de deposição eletroforética. Para isto, utilizou-se um contra-eletrodo de aço inoxidável e o substrato de alumínio, os quais foram imersos em uma suspensão do material com álcool isopropílico e iodo dissolvido, e aplicou-se uma diferença de potencial de 2 kV com 6,5 mA de corrente, durante 15 segundos. A célula eletroquímica utilizada é ilustrada na figura 10.

A figura 36 ilustra as micrografias do filme obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A parte inferior e mais espessa observada é o substrato de alumínio, e a parte superior a esta, é o material de TiO₂ 0,5% Cu tratado termicamente à 500 °C depositado.

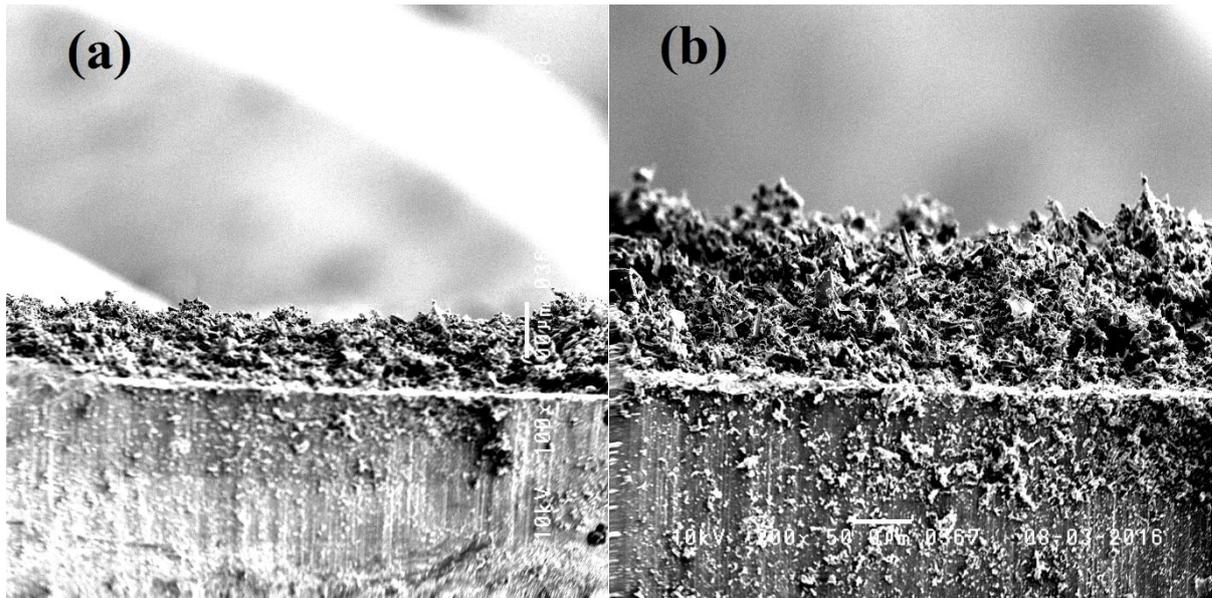


Figura 36 – Micrografias obtidas por SEM do filme de TiO_2 0,5% Cu tratado à 500 °C com magnificação (a) 100x e (b) 200x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar a partir destas imagens que a superfície deste filme apresenta elevada rugosidade. Esta característica é favorável para a atividade fotocatalítica devido à maior área de superfície disponível para adsorção de espécies em solução, em relação a filmes de superfície lisa. De acordo com as micrografias ilustradas na figura 36, foi possível estimar a espessura média do filme, sendo esta, de aproximadamente 125 μm .

Com isto, consideramos que o método de deposição eletroforética permitiu a obtenção de um filme espesso, com rugosidade na superfície e com atividade fotocatalítica, como relatado no item 5.9.

5.9 Experimento fotocatalítico com filme

Com o intuito de verificar a atividade fotocatalítica do filme obtido da amostra de TiO_2 com 0,5% de cobre tratado à 500 °C, um experimento fotocatalítico para descoloração do corante Rodamina B foi realizado. A figura 37 ilustra o resultado deste experimento.

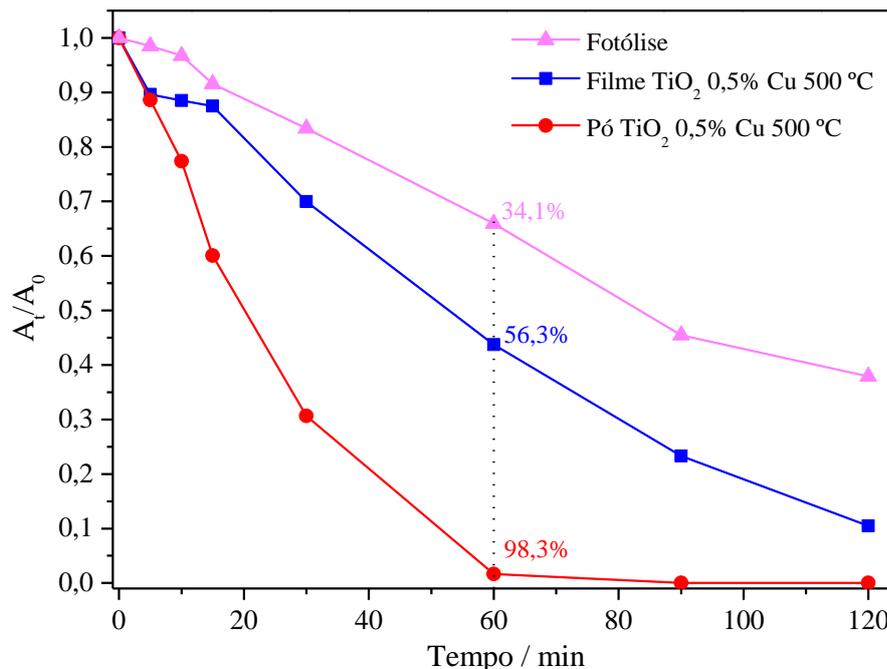


Figura 37 – Curva de eficiência fotocatalítica do filme de TiO_2 0,5% Cu 500 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme obtido por deposição eletroforética obteve atividade fotocatalítica, de acordo com a descoloração do corante. Neste processo foram utilizados 3 filmes do material, os quais possuem em média 18 mg de material depositado por filme, sendo então, aproximadamente 54 mg de material no experimento fotocatalítico. Dado que nos experimentos fotocatalíticos realizados com pós foram utilizados 70 mg de material, seria necessário, para melhor determinação da atividade, a utilização de 4 filmes (≈ 72 mg).

A utilização de 3 filmes no processo fotocatalítico permitiu a descoloração de aproximadamente 56,3% do corante Rodamina B em uma hora de reação, enquanto o experimento controle de fotólise, permitiu 34,1% da descoloração.

Visto que os filmes apresentaram atividade fotocatalítica para descoloração do corante Rodamina B, estes, podem ser futuramente modificados para melhoramento de suas atividades. Experimentos realizados por Perazolli e seu grupo de pesquisa indicam que a formação de filme heteroestruturados com alternância de cerâmica e metais, como $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$, levam à uma sinergia da eficiência fotocatalítica destes filmes devido ao aumento da separação de cargas foto geradas e da mobilidade eletrônica. A tabela 16 ilustra a constante de velocidade e o tempo de meia-vida do experimento fotocatalítico com filme de TiO_2 0,5% Cu à 500 °C.

O método de deposição eletroforética permitiu a obtenção de filmes espessos e rugosos, os quais obtiveram atividade fotocatalítica para descoloração do corante Rodamina B. A rugosidade destes filmes contribui diretamente para a eficiência fotocatalítica devido à área de superfície disponível para o processo.

Tabela 16 – Informações do experimento fotocatalítico com pó e filme do TiO₂ 0,5% Cu 500 °C.

Amostra	Descoloração (60 min)	$k_{app} \times 10^{-2} /$ min⁻¹	$t_{1/2}$ (calculado)
Pó 0,5% Cu	98,3%	4,0	17,3 min
Filme 0,5% Cu	56,3%	1,3	53,3 min
Fotólise	34,1%	0,86	80,6 min
Anatase	95,2%	5,9	11,8 min
P25	97,1%	16	4,3 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES

O método Pechini foi eficiente para obtenção de materiais de TiO₂ com eficiência fotocatalítica superior ao anatase comercial na descoloração do corante Rodamina B. O método de deposição eletroforética foi eficiente para deposição do material e obtenção de filmes com atividade fotocatalítica.

Para o tratamento térmico de 500 °C, a dopagem do TiO₂ com Cu²⁺ promoveu a estabilização da fase anatase com ordem a longo alcance, diminuição da energia de *band gap*, diminuição do tamanho médio de partículas, aumento da área de superfície, *blueshift* no perfil de emissão fotoluminescente e melhoria na eficiência fotocatalítica. Para a temperatura de tratamento térmico de 600 °C, a dopagem com Cu²⁺ promoveu também a estabilização da fase anatase com ordem a longo alcance, diminuição da energia de *band gap*, *blueshift* no perfil fotoluminescente e melhoria na eficiência fotocatalítica. Porém, as propriedades morfológicas foram similares para estes materiais, bem como, valores similares de áreas de superfície. A dopagem com Cu²⁺ no TiO₂ tratados à 700 °C resultou no favorecimento de formação da fase rutilo a longo alcance, diminuição da energia de *band gap*, aumento do tamanho médio de partículas, diminuição da área de superfície, *blueshift* no perfil fotoluminescente e diminuição da eficiência fotocatalítica.

A temperatura ideal para tratamento térmico dos materiais de TiO₂ foi escolhida a ser 500 °C, sendo que o aumento para 600 °C e 700 °C, acarretou em formação da fase rutilo, aumento da energia de *band gap* e diminuição da área de superfície, fatores estes, desfavoráveis para a atividade fotocatalítica.

Na temperatura de tratamento térmico de 500 °C, o aumento da concentração de cobre no TiO₂ provocou diminuições das energias de *band gap*, aumento da área de superfície, estabilização da fase anatase e também, levou à formação de estados de energia no TiO₂, fatores estes, favoráveis para a atividade fotocatalítica.

Os experimentos fotocatalíticos para descoloração da Rodamina B indicaram fotoatividade para todos os materiais, porém, a amostra de TiO₂ com 0,5% Cu tratada termicamente à 500 °C, apresentou maior eficiência fotocatalítica para este processo. Consideramos que isto se deve à formação de estados de energia pelo dopante na região do *band gap*, os quais favoreceram a atividade fotocatalítica devido à diminuição da taxa de recombinação e aumento do tempo de recombinação dos elétrons, como observado nos espectros fotoluminescentes. Estes estados de energia

gerados pelas distorções estruturais causados pelos dopantes favoreceram a atividade fotocatalítica até 59% da proporção da cor azul emitida. Acima desta proporção, os excessos destes estados de energia atuam como centros de recombinação, aumentando a taxa de recombinação por este meio, diminuindo o tempo de recombinação, e conseqüentemente, diminuindo a eficiência fotocatalítica.

Devido à maior atividade fotocatalítica, a amostra de TiO_2 0,5% Cu 500 °C foi escolhida para deposição na forma de filme em substrato de alumínio. O método de deposição eletroforética foi eficiente para obtenção deste filme, o qual apresentou espessura média de 125 μm e elevada rugosidade de superfície. Estas características são favoráveis para a atividade fotocatalítica, sendo que estes filmes permitiram 89,5% descoloração do corante Rodamina B em 120 minutos de reação.

7 SUGESTÕES PARA EXPERIMENTOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, é possível sugerir algumas variáveis de estudo para continuação de experimentos futuros.

O material de TiO₂ com 0,5% de cobre tratado termicamente à 500 °C, o qual apresentou maior eficiência fotocatalítica, obteve energia de *band gap* de aproximadamente 2,56 eV, absorvendo radiação eletromagnética de comprimento de onda de até, aproximadamente, 484 nm. Com isto, é possível realizar experimentos fotocatalíticos com luz visível ou solar, sendo que nesta, a atividade fotocatalítica do P25 é relativamente baixa.

Com o intuito de melhoria da atividade fotocatalítica e diminuição da energia do *band gap*, é possível realizar uma co-dopagem do TiO₂ com Cu e N. Este tipo de modificação tende a deslocar as aplicações à luz solar, bem como, aumentar a eficiência fotocatalítica.

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) podem ser feitas para determinação da composição de superfície, bem como, estado de oxidação dos íons presentes e suas interações com a vizinhança.

Experimentos fotocatalíticos para degradação de diversos poluentes orgânicos podem ser feitos, como, hormônios, pesticidas, fármacos, entre outros.

O material pode ser depositado por diferentes métodos com o intuito de se obter um filme fino, visto que para filmes nesta espessura, a efetividade da mobilidade dos portadores de cargas para a superfície tende a ser maior devido à distância máxima de difusão dos elétrons.

Para verificar uma melhoria da atividade fotocatalítica do filme obtido, é possível funcionalizar a superfície do mesmo com metais. Este tipo de modificação, conhecido como decoração, tende a aumentar a eficiência fotocatalítica do processo devido ao armadilhamento de elétrons do semicondutor.

Uma sugestão para melhoramento da atividade fotocatalítica deste filme é a obtenção de filme multicamada heteroestruturado do tipo Ti/SnO₂/Pt/Ti_{1-x}Cu_xO₂, o qual apresenta um melhoramento da eficiência fotocatalítica devido ao aumento da separação de cargas fotogeradas e aumento da mobilidade eletrônica, como estudado pelo grupo de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: an overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109-118, 2015.
- AFFAM, A. C.; CHAUDHURI, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 160-165, 2013.
- AGUEDACH, A. et al. Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 250-256, 2008.
- AHONEN, P. P. et al. Preparation of nanocrystalline titania powder via aerosol pyrolysis of titanium tetrabutoxide. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 10, p. 3938-3948, 1999.
- AKHTAR, M. K.; PRATSINIS, S. E. Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 12, p. 3408-3416, 1992.
- ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. Determination of crystallite size with the X-ray spectrometer. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 137-142, 1950.
- AQUINO NETO, S. de. et al. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.
- ARBIOL, J. et al. Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 853-861, 2002.
- BALDEV, E. et al. Degradation of synthetic dye, rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 207-214, 2013.
- BARNARD, A. S.; ZAPOL, P. Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 18435-18440, 2004.
- BARROS, A. L. et al. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with fenton oxidation process. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 87-90, 2006.
- BASSI, A. L. et al. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: the influence of size and stoichiometry. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 7, p. 074305/1-074305/9, 2005.
- BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 1-61, 2007.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - what they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.

BOKSTEIN, B. S.; MENDELEV, M. I.; SROLOVITZ, D. J. Diffusion. In: _____. **Thermodynamics and kinetics in materials science: a short course**. New York: Oxford University Press, 2005. Chap. 10, p. 165-188.

CABANAS-POLO, S.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of nanoscale TiO₂: technology and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 2, p. 265-283, 2015.

CARBAJAL-FRANCO, G. et al. Microstructural effects of Sn addition to Fe₂O₃ thin films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 1338-1342, 2010.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CASALI, G. P. et al. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, p. 371-378, 2014.

CENTRO REGIONAL DE INFORMAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **ONU projeta que população mundial chegue aos 8,5 mil milhões em 2030**. Brussels, 2016. Disponível em: <<http://www.unric.org/pt/actualidade/31919-onu-projeta-que-populacao-mundial-chegue-aos-85-mil-milhoes-em-2030>>. Acesso em: 21 nov. 2016.

CERESA, E. M.; BURLAMACCHI, L.; VISCA, M. An ESR study on the photoreactivity of TiO₂ pigments. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 289-294, 1983.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CHENG, X. Q. et al. Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Gd-doped TiO₂ films. **Thin Solid Films**, v. 615, p. 13-18, 2016.

CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 783-792, 2010.

CONG, Y. et al. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ Co-doped with nitrogen and iron (III). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 10618-10623, 2007.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1173-1179, 2010.

DASHORA, A. et al. Formation of an intermediate band in the energy gap of TiO₂ by Cu-N-codoping: first principles study and experimental evidence. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 120-126, 2014.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N.; KUMAR, S. G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering B**, v. 166, p. 1-6, 2010.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.

DOMINGUEZ, R. D. et al. Effect on the stabilization of the anatase phase and luminescent properties of samarium-doped TiO₂ nanocrystals prepared by microwave irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 121-129, 2016.

DOUGAMI, N.; TAKADA, T. Modification of metal oxide semiconductor gas sensor by electrophoretic deposition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, p. 316-320, 2003.

DU, C.; HELDBRANT, D.; PAN, N. Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. **Materials Letters**, v. 57, p. 434-438, 2002.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Sólidos - condutores e semicondutores. In: _____. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979. p. 563-606.

ELIAZ, N. et al. Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications. **Surface Engineering**, v. 21, n. 3, p. 238-242, 2005.

ETACHERI, V. 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.

FAHMI, A. et al. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. **Physical Review B**, v. 47, n. 18, p. 11717-11724, 1993.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, p. 35-47, 2000.

GARLISI, C. et al. E-beam evaporated TiO₂ and Cu-TiO₂ on glass: performance in the discoloration of methylene blue and 2-propanol oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 191-199, 2016.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GOLUBOVIC, A. et al. Raman study of the variation in anatase structure of TiO₂ nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, p. 311-319, 2009.

GONÇALVES, R. H.; LEITE, E. R. The colloidal nanocrystal deposition process: an advanced method to prepare high performance hematite photoanodes for water splitting. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2250-2254, 2014.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, p. 570-579, 1938.

GRAY, K. A.; STAFFORD, U. Probing photocatalytic reactions in semiconductor systems: study of the chemical intermediates in 4-chlorophenol degradation by a variety of methods. **Research on Chemical Intermediates**, v. 20, n. 8, p. 835-853, 1994.

GUO, E.; YIN, L. Tailored SrTiO₃/TiO₂ heterostructures for dye-sensitized solar cells with enhanced photoelectric conversion performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 25, p. 13390-13401, 2015.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HARBACH, F.; NIENBURG, H. Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable basic concepts and application to zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 675-683, 1998.

HASEGAWA, K. et al. Preparation of thick films by electrophoretic deposition using surface modified silica particles derived from sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 15, p. 243-249, 1999.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2006.

HAWA, T.; ZACHARIAH, M. R. Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2006.

HE, D.; LIN, F. Preparation and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystallites with high thermal stability. **Materials Letters**, v. 61, p. 3385-3387, 2007.

HEALD, E. F.; WEISS, C. W. Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions. **American Mineralogist**, v. 57, p. 10-23, 1972.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, p. 185-297, 2011.

HERRMANN, J. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

HSIAO, C.-Y.; LEE, C.-L.; OLLIS, D. F. Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂) chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 82, p. 418-423, 1983.

HU, Y.; TSAI, H.; HUANG, C. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**, v. 344, p. 209-214, 2003.

JIN, C. et al. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 95-103, 2015.

JOSHI, B. C. Enhanced Eu³⁺ emission by non-radiative energy transfer from Tb³⁺ in zinc phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 180, p. 217-220, 1995.

KAJI, T. et al. Inhibitory effect of rhodamine B on the proliferation of human lip fibroblasts in culture. **Toxicology**, v. 68, p. 11-20, 1991.

KANG, C. et al. Mesoporous SiO₂-modified nanocrystalline TiO₂ with high anatase thermal stability and large surface area as efficient photocatalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 1006-1013, 2009.

KOBAYASHI, H.; HIGASHIMOTO, S. DFT study on the reaction mechanisms behind the catalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde by O₂ over anatase TiO₂ surfaces with hydroxyl groups: role of visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170/171, p. 135-143, 2015.

KORÖSI, L. et al. Applied surface science H₂O₂-assisted photocatalysis on flower-like rutile TiO₂ nanostructures: rapid dye degradation and inactivation of bacteria. **Applied Surface Science**, v. 365, p. 171-179, 2016.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013.

LEI, Y. et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 8, p. 1125-1127, 2001.

LEITE, E. R. et al. Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 73, p. 567-569, 2001.

LEITE, E. R. et al. Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution. **Advanced Materials**, v. 14, n. 12, p. 905-908, 2002.

LEITE, E. R. et al. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1175-1178, 2003.

LI, J. et al. Sn doped TiO₂ nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 679, p. 454-462, 2016.

LI, R.; CHEN, W.; WANG, W. Magnetoswitchable controlled photocatalytic system using ferromagnetic Fe⁰-doped titania nanorods photocatalysts with enhanced photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 171-176, 2009.

LIQIANG, J. et al. Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 282-291, 2006.

LIU, B. et al. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8751-8760, 2014.

LIU, L. et al. Study of Pt/TiO₂ nanocomposite for cancer-cell treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 98, n. 3, p. 207-210, 2010.

LONGO, V. M. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 2005-2008, 2007.

LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 658-686, 2017.

LUCENA, P. R. de. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst TiO₂ films. **Scientific Reports**, 2014. doi:10.1038/srep04043.

MARQUES, A. P. A. et al. Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 4, p. 043505/1-043505/6, 2008.

MENG, W. et al. Mixed-potential type NH₃ sensor based on TiO₂ sensing electrode with a phase transformation effect. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 962-970, 2017.

MO, S.-D.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 13023-13032, 1995.

MONLLOR-SATOCA, D. et al. The “direct-indirect” model: an alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. **Catalysis Today**, v. 129, p. 247-255, 2007.

MONTONCELLO, F. et al. Near-infrared photoluminescence in titania: evidence for phonon-replica effect. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 3, p. 1501-1505, 2003.

MONTOYA, J. F.; VELÁSQUEZ, J. A.; SALVADOR, P. The direct-indirect kinetic model in photocatalysis: a reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 50-58, 2009.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. **A ONU e a população mundial**. 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/populacao-mundial/>>. Acesso em: 21 nov. 2016.

NASR, M. et al. Photoluminescence: a very sensitive tool to detect the presence of anatase in rutile phase electrospun TiO₂ nanofibers. **Superlattices and Microstructures**, v. 77, p. 18-24, 2015.

NAUMENKO, A. et al. Characterization of sol-gel derived TiO₂/ZrO₂ films and powders by Raman spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 4541-4546, 2012.

NESTMANN, E. R. et al. Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. **Cancer Research**, v. 39, p. 4412-4417, 1979.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NÖRENBERG, H.; HARDING, J. H. Ordered structures of calcium oxide on TiO₂ (110) studied by STM and atomistic simulation. **Physical Review B**, v. 59, n. 15, p. 9842-9845, 1999.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 046107/1-046107/3, 2009.

NOWOTNY, J. Effect of interfaces. In: _____. **Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide**. New York: CRC Press, 2012a. Chap. 7, p. 299-322.

NOWOTNY, J. Solid-state electrochemistry of binary metal oxides. In: _____. **Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide**. New York: CRC Press, 2012b. Chap. 1, p. 1-126.

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 6, p. 321-324, 1978.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry & Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015.

PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 9, p. 943-945, 1990.

PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 4, p. 1010-1026, 1929.

PAZOKI, M.; PARSA, M.; FARHADPOUR, R. Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4426-4434, 2016.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. **American Mineralogist**, v. 84, p. 871-876, 1999.

PERAZOLLI, L. et al. High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides. **Advances in Science and Technology**, v. 65, p. 184-193, 2010.

PÉREZ-LARIOS, A. et al. Enhancing the H₂ evolution from water-methanol solution using Mn²⁺-Mn³⁺-Mn⁴⁺ redox species of Mn-doped TiO₂ sol-gel photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 266, p. 9-16, 2016.

PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. **Physical Review**, v. 154, n. 2, p. 522-526, 1967.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, p. 404-417, 1983.

RAMÍREZ-APARICIO, J.; SAMANIEGO-BENÍTEZ, J. E.; RAMÍREZ-BON, R. TiO₂-chabazite semiconductor composites for photocatalytic degradation of rhodamine under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 139, p. 258-265, 2016.

RAO, H. et al. Fluorescence emission properties of rhodamine B encapsulated organic-inorganic hybrid mesoporous silica host. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 450, p. 32-37, 2016.

RATH, C. et al. Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO₂ nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 20, p. 205101/1-205101/6, 2009.

RICCI, P. C. et al. Anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ nanoparticles irradiated by visible light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 7850-7857, 2013.

RODRIGUES, D. C. M. **Obtenção e caracterização de nanoestruturas puras e dopadas a base de TiO₂ para a aplicação em fotocatalise**. 2014. 137 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16927-16933, 2009.

SALIS, M.; RICCI, P. C.; ANEDDA, A. An analytical form for the Raman shift dependence on size of nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 64-66, 2009.

SARKAR, P. et al. Fabrication of textured Bi-Sr-Ca-Cu-O thick film by electrophoretic deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 3, p. 1775-1777, 1991.

SCEPANOVIC, M. J. et al. Effects of confinement, strain and nonstoichiometry on Raman spectra of anatase TiO₂ nanopowders. **Materials Science Forum**, v. 518, p. 101-106, 2006.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor? **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16646-16654, 1995.

SHAH, S. I.; HUANG, C.; NI, C. Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 2, p. 6482-6486, 2002.

SHAN, W. et al. Electrophoretic deposition of nano-size zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, p. 35-42, 2004.

SHANNON, R. D.; PASK, J. A. Kinetics of the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, p. 391-398, 1965.

SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica B**, v. 25, p. 925-946, 1969.

SHI, J. et al. Photoluminescence characteristics of TiO₂ and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 693-699, 2007.

SILVA JUNIOR, E. et al. A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 3159-3175, 2015.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Preparative methods. In: _____. **Solid state chemistry: an introduction**. 3rd ed. New York: CRC Press, 2005. Chap. 3, p. 125-154.

SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH). **Chemical Physics Letters**, v. 488, p. 54-56, 2010.

SPANIER, J. E. et al. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 64, p. 245407/1-245407/8, 2001.

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 760-762, 1957.

SRIVASTAVA, A. K. et al. Tunable nanostructures and crystal structures in titanium oxide films. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, p. 54-62, 2009.

STENGL, V.; KRÁLOVÁ, D. Photoactivity of brookite-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 794-801, 2011.

SUHAIMY, S. H. M. et al. TiO₂ nanotubes supported Cu nanoparticles for improving photocatalytic degradation of simazine under UV illumination. **Catalysts**, v. 6, n. 11, p. 167-182, 2016.

SUN, C. Q. Lattice dynamics: phonon relaxation. In: _____. **Relaxation of the chemical bond: skin chemisorption size matter ZTP mechanics H₂O myths**. Singapore: Springer, 2014. Chap. 15, p. 299-312. (Springer series in chemical physics, v. 108).

SWAMY, V.; MUDDLE, B. C.; DAI, Q. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 163118/1-163118/3, 2006.

SZCZYRBOWSKI, J. et al. Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 261-266, 1999.

TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, p. 2042-2047, 1994.

TIAN, J. et al. Influence of transition metal doping on the structural, optical, and magnetic properties of TiO₂ films deposited on Si substrates by a sol-gel process. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 533/1-533/11, 2013.

TRENGOVE, L. William Gregor (1761-1817) discoverer of titanium. **Annals of Science**, v. 29, n. 4, p. 361-395, 1972.

TRIPATHI, A. K. et al. Photoluminescence and photoconductivity of Ni doped titania nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 3, p. 201-208, 2015.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 178-192, 1990.

URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324, 1953.

VAN DIJKEN, A. et al. Luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. **Journal of Luminescence**, v. 87, p. 454-456, 2000.

VAN TASSEL, J.; RANDALL, C. A. Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 955-958, 1999.

VILLARREAL, T. L. et al. A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer in the heterogeneous photooxidation of dissolved organics on TiO₂ nanoparticle suspensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 20278-20290, 2004.

VU, N. H. et al. Anatase-rutile phase transformation of titanium dioxide bulk material: a DFT + U approach. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 405501/1-405501/10, 2012.

WANG, Q. et al. Solvothermal preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays for enhancement in visible light induced photoelectrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 139-144, 2017.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, n. 328, p. 509-518, 1979.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WU, X. et al. Design and synthesis of a new rhodamine B-based fluorescent probe for selective detection of glutathione and its application for live cell imaging. **Sensors & Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 431-442, 2016.

XIONG, Z. et al. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O TiO₂ nanocrystals: the interaction between Pt and Cu₂O cocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 695-703, 2017.

XU, J.; AO, Y.; CHEN, M. Preparation of B-doped titania hollow sphere and its photocatalytic activity under visible light. **Materials Letters**, v. 63, p. 2442-2444, 2009.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, J.; MEI, S.; FERREIRA, M. F. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phases and phase transitions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 6, p. 1361-1368, 2000.

YANG, X. et al. Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 2, p. 504-509, 2015.

YATES, J. T. Jr. Photochemistry on TiO₂: mechanisms behind the surface chemistry. **Surface Science**, v. 603, p. 1605-1612, 2009.

YOO, D. et al. Effects of annealing temperature and method on structural and optical properties of TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 8, p. 3888-3892, 2007.

YOU, D. G. et al. ROS-generating TiO₂ nanoparticles for non-invasive sonodynamic therapy of cancer. **Scientific Reports**, v. 6, 2016. doi:10.1038/srep23200.

YU, J. C. et al. Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3808-3816, 2002.

YUM, J. et al. Y₃Al₅O₁₂:Ce_{0.05} phosphor coatings on gallium nitride for white light emitting diodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. H47-H52, 2003.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2073-2076, 1998.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. **American Mineralogist**, v. 84, p. 528-535, 1999.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3481-3487, 2000a.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 437-448, 2000b.

ZHANG, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of (Zn, N)-codoped TiO₂ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 2188-2192, 2012.

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 10824-10832, 2014.

ZHANG, W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, p. 912-916, 2000.

ZHAO, C. et al. High visible light photocatalytic property of Co²⁺ doped TiO₂ nanoparticles with mixed phases. **Superlattices and Microstructures**, v. 88, p. 32-42, 2015.

ZHAO, H. et al. Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 8209-8216, 2013.

ZHU, C. et al. Color-tunable electroluminescence from Eu-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructured devices: engineering of energy transfer. **Optics Express**, v. 23, n. 3, p. 2819-2826, 2015.

ZHU, S.-C.; XIE, S.-H.; LIU, Z.-P. Nature of rutile nuclei in anatase-to-rutile phase transition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 35, p. 11532-11539, 2015.