EURIPEDES SILVA JUNIOR

Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO_2

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Araraquara
2015

DADOS CURRICULARES

Formação acadêmica/Titulação

2011-2015 Doutorado em Química
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2009-2010 Mestrado em Química
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2004-2007 Licenciatura em Física
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Formação complementar

2014-2014 Escola de Espectroscopia e absorção de raios X.
Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

2014-2014 Curso teórico prático de microscopia de varredura por sonda.
Bruker do Brasil Comércio e representação de produtos científicos, Atibaia, São Paulo, Brasil.

2011-2011 Difração de elétrons em MET: Fundamentos e prática.
Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brasil.

Produção cientifica

SILVA JUNIOR, E.; LA PORTA, F. A.; LI, M. S.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A relationship among structural, electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO_2 nanomaterials. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 7, p. 3159-3175, 2015.

Aos meus pais Cleide e Eurípedes
pelo amor e proteção,

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus e tudo aquilo que me protege e me salva !

A realização deste trabalho não seria possível sem participação de várias pessoas das quais algumas, certamente, esquecerei de agradecer aqui, mas lembrarei do apoio para o resto de minha vida.

Agradeço a meu orientador, Professor Elson, por ter aceitado me orientar e se mostrar sempre acessível em todos os momentos que precisei durante todos estes anos de ensinamentos e orientação científica.

Agradeço pelo convívio amistoso de meus colegas: Fernando, Felipe, Milan, Ranílson, Lucas, Charles, Pedro, Anderson, Martin, Poli, Éderson, Cibele, Juliana, Samara, Juliana Sá, Flávio, Tiago, João, Gislaine, Guilhermina, Dani, Juliano, Marlon, Tarek, Júlio, Márcio, Tati, Larissa, Ana Paula, Camila, Mateus, Vinícius, Diogo e todos aqueles que esqueci de mencionar aqui, mas que estão na minha lembrança e jamais esquecerei dos momentos que me proporcionaram algum tipo de experiência pessoal e profissional que levarei para sempre comigo.

Aos meus amigos Fábio, Breno, Tiago, Alex, Juka e Bruno agradeço por fazerem efetivamente parte da minha vida desde minha infância.

Ao competente suporte técnico e cientifico do grupo LIEC, prestado por: Rose, Dani, Luma, Prof. Mário, Prof. Varela, Prof. Marcelo Orlandi, Profa. Zaghete, Dra. Sônia, Dr, Wagner, Msc. Diego, Neide, Madalena, Rori e Luiza, muito obrigado !

Agradeço à Selma e ao Prof. Carlos Paiva pelo auxílio com os dados de refinamento.

Agradeço ao Prof. Sidney e ao Dr. Sérgio pela disponibilidade do laboratório de espectroscopia Raman.

Agradeço ao Prof. Máximo pela atenção e por sempre colocar seu laboratório disponível para mim.

Aos funcionários da biblioteca do IQ, sobretudo, Valéria e Maria Isabel, muito obrigado pela atenção e excelente serviço prestado de normalização.

À pós-graduação do IQ, agradeço pela paciência e auxílio prestados.

À minha irmã Pollyanna, agradeço pela sabedoria e força que sua pessoa exerce sobre mim.

Aos meus pais, serei eternamente grato pela condição de vida e pela existência !

"A expectativa de que haja uma fórmula para a vida é a fonte de tanta das nossas decepções"

Clovis de Barros Filho

RESUMO

Neste trabalho, nanopartículas de TiO_2 foram obtidas a partir de uma metodologia baseada no processo sol-gel seguido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM), em diferentes tempos de processamento. Os TiO_2 foram caracterizado pelas técnicas de análise térmica termogravimetria/calorimetria diferencial exploratória (TG/DSC), difração de raios X (XRD), espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância paramagnética nuclear (EPR), espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). As análises da superfície e porosidade foram efetuadas a partir do método BET, enquanto que as propriedades ópticas foram investigadas pela espectroscopia de absorção óptica na região UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (FL) e experimentos fotocatalíticos. As temperaturas de calcinação em 380 °C e 450 °C formaram um material cristalino heteroestruturado (anatase+bruquita) e monofásico (anatase), respectivamente. Porém, a curta distância, estes estão altamente ordenados pela presença somente dos modos vibracionais relativos à fase anatase ativos no Raman. Os resultados de FEG-SEM e HR-TEM relevaram que o TiO_2 é um material policristalino formado por cristalitos (~10 nm) que crescem por meio de um mecanismo de coalescência orientada e aleatória, resultando em um aglomerado microscópico de nanopartículas. A presença de defeitos estruturais foi atribuída às vacâncias de oxigênios monoionizadas ($V_O^{\bullet}$) pelos sinais de EPR em *g* ≈2,023 e *g*≈1,966, que de acordo com os resultados de XPS e EDS sugerem que estas vacâncias estão tanto no bulk quanto na superfície. A partir do refinamento Rietveld, as vacâncias de oxigênio foram interpretadas como desvios em $(Ti - O)$ e $(O - \widehat{Ti} - O)$, que tendem a transformar os *clusters* ordenados $[TiO_6]$ em *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^x]$, $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$. A diminuição do *band gap* óptico (2,68-2,99 eV) e a FL à temperatura ambiente, apontam que estes *clusters* complexos representam os defeitos responsáveis pela desordem a média distância que exibem uma banda larga na região do visível (350-700 nm) e outra estreita no infravermelho próximo (750-850 nm), que aprisionam os elétrons fotogerados diminuindo a atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: Titânia. Ordem-desordem. Nanopartículas. Fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, TiO_2 nanoparticles were obtained from methodology based on the sol-gel process followed by the microwave-assisted solvothermal method (MAS), in different processing times. The TiO_2 were characterized by thermal analysis (TG/DSC), X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS). Porosity and surface analysis were performed from the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, while the optical properties were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence (PL) and photocatalytic experiments. The calcination temperatures at 380 °C and 450 °C were responsible by the heterostructured (anatase + bruquita) and the monophase (anatase) crystalline materials, respectively. However, at short range are highly ordered due the presence of vibrational modes ascribed to only anatase phase active in Raman. The FEG-SEM e HR-TEM results showed $TiO_2$is a polycrystalline material consisting of nanocrystals (~10 nm) grow up by means of the Oriented attachment mechanism, resulting in a microscopic agglomeration of nanoparticles. The presence of structural defects was attributed to singly ionized oxygen vacancies ($V_O^{\bullet}$) by EPR signals at g≈2,023 and g≈1,966, which according to XPS and EDS results, suggest that these vacancies are in both bulk and surface. From the Rietveld refinement, the oxygen vacancies were interpreted as deviations from $(Ti - O)$ and $(O - \widehat{Ti} - O)$, which tend to turn the ordered $[TiO_6]$ *clusters* in complex *clusters* $[TiO_5.V_O^x]$, $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ and $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$. The decreasing in the optical band gap (2,68-2,99 eV) and the PL at room temperature, indicate that these complex *clusters* represent the defects responsible for disorder at medium-range which exhibit a broadband at visible (350-700 nm) and another narrow close to near infrared (750-850 nm), which trap electrons decreasing photocatalytic activity.

Keywords: Titania. Order-disorder. Nanoparticles. Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Copo de Licurgo. À esquerda o artefato exibe uma coloração esverdeada devido à interação da luz com as nanopartículas de ouro e prata embutidas no objeto, por meio de refração. À direita, através da reflexão da luz, o artefato manifesta cor vermelha	22
Figura 2	-	Representação das celas unitárias das fases anatase (a), bruquita (b) e rutilo (c) a partir dos *clusters* TiO_6 formadores da rede	25
Figura 3	-	Esquema de uma rede hipotética (a) cristalina e (b) amorfa, representadas pelos grupos de átomos constituintes que formam arranjos estruturais ordenados (a) e desordenados (b) a longa distância	30
Figura 4	-	Poliedro de coordenação (a) octaédrico e (b) tetraédrico	31
Figura 5	-	Ordem estrutural do TiO_2 a curta (a), média (b) e longa (c) distâncias	32
Figura 6	-	Diagrama de fase dos óxidos de titânio.	34
Figura 7	-	*Cluster* TiO_6 na presença de uma vacância de oxigênio (O_v)	35
Figura 8	-	Diagrama de níveis de energia para uma molécula hipotética formada por quatro átomos de Na	38
Figura 9	-	Diagrama de níveis de energia para um sólido hipotético formado por *N* átomos de Na	39
Figura 10	-	Representação das bandas de valência e de condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes	40
Figura 11	-	Função de Fermi e representação da banda de valência de materiais condutores submetidos a 0 K (à esquerda superior) e T >0 k (à direita superior), de isolantes (à esquerda inferior) e semicondutores (à direita inferior) ambos a 298 K	44
Figura 12	-	Estrutura de bandas dos três principais polimorfos do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita obtidas por meio de cálculos computacionais	47
Figura 13	-	Diagrama de Jablonski simplificado representando as transições eletrônicas possíveis no fenômeno de luminescência molecular	50

Figura 14	-	Diagrama esquemático das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno de fotoluminescência de um semicondutor intrínseco após absorção de fótons (seta azul)	54
Figura 15	-	Diagrama esquemático baseado no modelo de Banda Larga das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno fotoluminescente na presença de níveis intermediários de energia após absorção de fótons (seta azul) de um semicondutor que apresenta defeitos relativos à desordem estrutural. As setas pretas onduladas representam os possíveis eventos de armadilhamento de cargas pelos níveis rasos e profundos	57
Figura 16	-	Representação esquemática do principio das abordagens *bottom-up* e *top-down* para obtenção de nanomateriais	61
Figura 17	-	Etapas envolvidas no processo sol-gel durante a passagem do precursor molecular até a obtenção do produto final	64
Figura 18	-	Etapa de gelatinazação de acordo com as características do precursor e consequentemente com o modo e agregação das (1) partículas coloidais e (2) cadeias poliméricas	71
Figura 19	-	Etapas de gelatinização e secagem de um sol coloidal dando origem a um xerogel e/ou aerogel	72
Figura 20	-	Esquema das principais etapas e reações contidas no processo desde a o preparo de precursor. até a obtenção do gel e posterior obtenção de um material cristalino sob tratamento térmico	73
Figura 21	-	Reator hidrotérmico de aço inox (a). Detalhes dos principais componentes do reator (b)	76
Figura 22	-	Etapa de gelatinização de acordo com as características do precursor e consequentemente com o modo e agregação das (1) partículas coloidais e (2) cadeias poliméricas	79
Figura 23	-	Movimento dos dipolos elétricos da água sob ação de um campo elétrico oscilante	80
Figura 24	-	Mecanismo de condução iônica no aquecimento por micro-ondas	81
Figura 25	-	Comparação do perfil térmico entre o aquecimento por micro-ondas (a) e condutivo (b)	85

Figura 26	-	Esquema simplificado das principais etapas envolvidas na fotoativação da partícula de um semicondutor em num processo fotocatalíticos	88
Figura 27	-	Representação esquemática dos componentes presentes no tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas	102
Figura 28	-	Equipamento utilizado para realização do tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas	102
Figura 29	-	Aspectos da solução antes e após tratamento via método SAM	103
Figura 30	-	Aspecto do gel após a secagem em 40 °C (a) e após calcinação a 380 °C e 450 °C (b)	104
Figura 31	-	Fluxograma da metodologia de síntese para obtenção do TiO_2 baseado no processo sol-gel seguido de pelo método (SAM)	105
Figura 32	-	Fotografia do experimento teste para verificação da temperatura de transição sol→gel baseado no tratamento solvotérmico convencional	106
Figura 33	-	Sistema utilizado para realizar os experimentos fotocatalíticos na fotodegradação da Rodamina B utilizando como catalisador as estruturas de TiO_2	116
Figura 34	-	Difratograma de raios X da amostra de TiO_2 obtida pelo método sol-gel sem o emprego do método solvotémico assistido por micro-ondas (SAM)	118
Figura 35	-	Curvas de TG/DSC da amostra de TIO_2 obtida pelo processo sol-gel sem tratamento térmico pelo método SAM	119
Figura 36	-	Difratogramas dos materiais obtidos via processo sol-gel seguido pelo método SAM a 120 °C sob diferentes tempos de processamento (2, 4, 8, 16 e 32 minutos) e calcinados a 380 °C na sequência	121
Figura 37	-	Difratogramas obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de TiO_2 processadas em 2 (a), 4 (c), 8 (e), 16 (g) e 32 (i) minutos e calcinadas a 380 °C na sequencia. Representação do percentual em massa (wt %) das fases anatase e bruquita contidas nas heteroestruturas de TiO_2	128
Figura 38	-	Construção das celas unitárias das fases anatase e bruquita a partir dos dados de refinamento Rietveld representadas isoladamente (a; b) e na forma de heteroestrutura (c) na formação do cristal TiO_2	131

Figura 39	-	Representação das posições atômicas dos átomos de Ti e O nos *clusters* TiO_6 das fases anatase e bruquita	134
Figura 40	-	Difratogramas da amostra de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas por 2 minutos pelo método SAM e submetida à calcinação em diferentes temperaturas	137
Figura 41	-	Espectros de espelhamento Raman das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM em diferentes tempos de processamento calcinadas a 380 °C na sequência	139
Figura 42	-	Espectro de espalhamento Raman da amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel processada durante 2 minutos pelo método SAM e calcinada na sequência a 450 °C na sequência	141
Figura 43	-	Espectros de EPR das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência	143
Figura 44	-	Espectro de EPR da amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinada a 450 °C	145
Figura 45	-	Espectro de XPS de ampla varredura das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência	147
Figura 46	-	Espectro de XPS de varredura restrita do nível O 1s (a) e do nível Ti 2p (b) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico pelo método SAM em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência	149
Figura 47	-	Micrografias (a, b, d, e, g, h, j, k, m, n). e espectros de EDS (c, f, i, l, o) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência	152
Figura 48	-	Micrografia (a) e espectro de EDS (d) da heteroestrutura de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM por 2 minutos sem posterior calcinação	155
Figura 49	-	Microgafias em baixa magnificação (A1, B1, C1 e D1); em alta magnificação (A2, B2, C2 e D2); padrão de diração de área selecionada (A3, B3, C3 e D3) espectros de EDS (A4, B4, C4, e D4) das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamneto térmico pelo método SAM durante 2 (A), 8 (B) e 32 (C) minutos e calcinadas a 380 °C, e a 450 °C (D)	156

Figura 50	-	Esquema do mecanismo de crescimento cristais controlado por *Oriented attachment*. (a) superfícies sem compatibilidade de orientação cristalográfica; (b) superfícies cristalograficamente compatíveis, crescimento por coalescência orientada ou aleatória	162
Figura 51	-	Esquema do mecanismo de aglomeração das nanopartículas de TiO_2	163
Figura 52	-	Representação esquemática dos tipos de isotermas de adsorção	167
Figura 53	-	Representação esquemática das curvas de histerese	167
Figura 54	-	Análise textural das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico via método SAM durante 2 (a), 4 (b), 8 (c), 16 (d) e 32 (e) minutos e calcinadas na sequencia a 380 °C. (f) representa a amostra de TiO_2 processada por 2 minutos e calcinada a 450 °C	168
Figura 55	-	Cálculo do *band gap* óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa das heteroestruturas de TiO_2 obtidas a partir do processo sol-gel e processadas termicamente durante 2 (a), 4 (b), 8 (c), 16 (d) e 32 (e) minutos pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência	174
Figura 56	-	Cálculo do *band gap* óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa das amostras de TiO_2 obtidas a partir do processo sol-gel e processadas termicamente durante 2 minutos pelo método SAM e calcinadas a 450 °C na sequencia .(a). TiO_2 padrão comercial anatase (b)	175
Figura 57	-	Espectros de FL das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas pelo método SAM em diferentes tempos e calcinadas a 380 °C na sequencia (a, b). Espectro de FL das nanopartículas TiO_2 preparadas pelo sol-gel e processada por 2 minutos pelo método SAM e calcinadas a 450 °C na sequencia (c). Espectro de FL de uma amostra padrão de TiO_2 (anatase)	178
Figura 58	-	Decomposição dos espectros de FL das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas pelo método SAM em 2 (a), 4 (b), 8 (c), (16) e 32 minutos (d) minutos e calcinadas a 380 °C na sequencia. Decomposição do espectro de FL da amostra de TiO_2 preparada pelo sol-gel e processada pelo método SAM por 2 minutos e calcinadas a 450 °C na sequência (f)	181

Figura 59 - Representação esquemática do modelo de FL à temperatura ambiente das nanopartículas heteroestruturadas de TiO_2. (a) antes da excitação, presença de níveis rasos ($[TiO_5.V_O^x]$) e profundos ($[TiO_5.V_O^{\bullet}]/[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$) no *band gap*; (b) processo de excitação ($\lambda = 350$ nm) entre BV→BC e entre $[TiO_5.V_O^x]$→BC; (c) armadilhamento de cargas pelos níveis profundos e processos de decaimento não radiativos; (d) processos de decaimentos radiativos a partir dos processos de recombinação ($e'/h^{\bullet}$) acompanhado pela emissão de energia ($h\nu$) correspondente 185

Figura 60 - Curva de calibração da Rodamina B em diferentes concentrações 188

Figura 61 - Espectros de absorbância da Rodamina B. (a) na ausência de catalisador; (b) utilizando 5 mg; (c) 100 mg e (d) 500 mg de TiO_2 (P25). Curvas da cinética de fotodegradação da Rodamina B 188

Figura 62 - Espectros de absorbância da Rodamina B. (a) heteroestrutura de TiO_2 (2 minutos); (b) heteroestrutura de TiO_2 (2 minutos); (c) TiO_2 (anatase: 2 minutos/calcinada a 450 °C); (d) TiO_2 (anatase: padrão comercial). Curvas da cinética de fotodegradação da Rodamina B 190

Figura 63 - Isoterma de adsorção/dessorção de um padrão comercial de TiO_2 (P25) 225

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Tipos de fenômenos luminescentes de acordo com a origen da energia de excitação	49
Tabela 2	-	Comparativo entre as energias associadas às ligações químicas, ao movimento Browniano e a frequência de uma radiação micro-ondas (MO) normalmente empregada sem sínteses químicas	79
Tabela 3	-	Valores do fator de perda dielétrica para diferentes solventes	83
Tabela 4	-	Reagentes químicos utilizados na metodologia de síntese e padrões comerciais de TiO_2 empregados em algumas técnicas de caracterização e teste fotocatalítico	99
Tabela 5	-	Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 2 minutos e calcinada a 380 °C na sequência	123
Tabela 6	-	Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 4 minutos e calcinada a 380 °C na sequência	124
Tabela 7	-	Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 8 minutos e calcinada a 380 °C na sequência	125
Tabela 8	-	Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 16 minutos e calcinada a 380 °C na sequência	126
Tabela 9	-	Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 32 minutos e calcinada a 380 °C na sequência	127
Tabela 10	-	Valores dos comprimentos de ligação (Ti-O) e ângulos de ligação (O-$\widehat{\text{Ti}}$-O) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico (SAM) e das amostras de referência relativas às fases anatase (ICSD CIF n°.24276) e bruquita (ICSD CIF n°.31122)	132

Tabela 11	-	Desvio padrão (S), variância (S^2), coeficiente de variação (CV), erro absoluto (EA) e erro relativo (ER) dos valores de comprimento e ângulo de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio os quais formam a rede das heteroestruturas de TiO_2 obtidos a partir do refinamento Rietveld	135
Tabela 12	-	Posição dos modos vibracionais ativos no Raman das amostras de TiO_2 contidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM em diferentes tempos de processamento comparado com os valores reportados na literatura (*Ref.)	140
Tabela 13	-	Valores das energias de ligação, FWHM, área total, composição química (wt. % e at. %) e estequiometria (O:Ti) a partir dos espectros de XPS de ampla varredura das heteroestruutras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência	148
Tabela 14	-	Valores das energias de ligação, FWHM, área, composição química (wt. % e at. %) e estequiometria (O:Ti) a partir dos espectros de XPS de varredura restrita dos níveis O 1s e Ti 2p das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência	150
Tabela 15	-	Comparação dos valores da distância interplanar ($d_{(hkl)}$) dos planos (101) e (121) relativos às fases anatase e bruquita, respectivamente, das amostras de TiO_2 analisadas por HR-TEM	160
Tabela 16	-	Composição química elementar das amotras de TiO_2 obtida a partir dos espectros de EDS	164
Tabela 17	-	Valores da área % e da posição das sub-bandas a partir dos ajustes dos espectros de FL exibidos na Figura 58	182
Tabela 18	-	Valores do percentual de fotodegradação da Rodamina B e da constante de velocidade das reações	191

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
DSC	*Differential scanning calorimetry* (Calorimetria diferencial exploratória)
EDS	*Energy dispersive spectrocopy* (Espectroscopia de energia dispersiva)
EPR	*Electron paramagnetic resonance* (Ressonância paramagnética eletrônica)
EtOH	Álcool etílico
FEG-SEM	*Field emission gun scanning electron microscopy* (Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo)
HCl	Ácido clorídrico
HR-TEM	*High-resolution trasmission electron microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
FL	Fotoluminescência
FWHM	*Full width at half maximum* (Largura à meia altura)
ISOTi	Isopropóxido de Titânio
NHE	*Normal hydrogen electrode* (Eletrodo padrão de hidrogênio)
PTFE	Politetrafluoretileno
Rh-B	Rodamina B
S	Dubleto
SAM	Método solvotérmico assistido por micro-ondas
SAED	*Selected area electron diffraction* (Difração de elétrons em área selecionada)
SPM	*Scanning probe microscope* (Microscopia de varredura por sonda)

STM	*Scanning tunneling microscope* (Microscopia de tunelamento com varredura)
T	Tripleto
TG	*Thermogravimetry* (Termogravimetria)
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
V_O^X	Vacância de oxigênio neutra
$V_O^{\bullet\bullet}$	Vacância de oxigênio vazia
$V_O^{\bullet}$	Vacância de oxigênio monoionizada
XPS	*X-ray Photoelectron spectroscopy* (Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)
XRD	*X ray diffraction* (Difração de raios X)

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**21**
2	**REVISÃO DA LITERATURA**	**25**
2.1	**Titânia: propriedades estruturais**	**25**
2.1.1	Titânia: ordem e desordem estrutural	28
2.1.2	Titânia: defeitos estruturais	32
2.2	**Estrutura de bandas de energia**	**37**
2.3	**Luminescência**	**48**
2.3.1	Fotoluminescência (FL)	49
2.3.2	Modelos de fotoluminescência para sólidos	53
2.4	**Síntese e processamento de nanomateriais**	**60**
2.4.1	Processo sol-gel: fundamentos	61
2.4.1.1	Processo sol-gel: hidrólise	64
2.4.1.2	Processo sol-gel: condensação	66
2.4.1.3	Processo sol-gel: gelatinização e secagem	70
2.4.2	Métodos hidrotérmicos: aspectos gerais	73
2.4.2.1	Métodos hidrotérmicos assistidos por micro-ondas	77
2.5	**Processos fotocatalíticos**	**86**
2.5.1	**Fotocatálise heterogênea indireta**	**90**
3	**OBJETIVOS**	**98**
4	**MATERIAIS E MÉTODOS**	**99**
4.1	**Reagentes**	**99**
4.2	**Metodologia experimental**	**99**
4.3	**Caracterização**	**106**
4.3.1	Difração de raios X	107
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo	109
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução	110
4.3.4	Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	112
4.3.5	Espetroscopia Raman	112
4.3.6	Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	113

4.3.7	Espetroscopia óptica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	113
4.3.8	Espetroscopia de fotoluminescência (FL)	114
4.3.9	Ressonância paramagnética eletrônica	114
4.3.10	Análise térmica	115
4.3.11	Experimento fotocatalítico	115
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**117**
5.1	**Ordenamento estrutural a longa distância (XRD) e análise térmica (TG/DSC)**	**117**
5.2	**Espectroscopia Raman: ordenamento estrutural a curta distância**	**138**
5.3	**Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR): defeitos paramagnéticos**	**142**
5.4	**Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): defeitos de superfície**	**146**
5.5	**Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva: análise morfológica e composicional do bulk**	**152**
5.6	**Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR - TEM): difração de elétrons, análise elementar das nanopartículas de TiO_2 e mecanismos de crescimento**	**156**
5.7	**Isotermas de adsorção: análise textural pelo método BET**	**165**
5.8	**Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis: determinação do *band gap* óptico**	**170**
5.9	**Fotoluminescência (FL):**	**177**
5.9.1	Modelo fotoluminescente proposto	184
5.10	**Fotocatálise: relação dos defeitos sobre o potencial fotocatalítico**	**187**
6	**CONCLUSÕES**	**195**
	PERSPECTIVAS FUTURAS	**198**
	REFERÊNCIAS	**199**
	APÊNDICE	**225**

1 INTRODUÇÃO

A evolução da ciência a partir dos intensos debates e discussões a respeito dos conhecimentos por ela gerados, e de sua aplicabilidade cada vez mais presente nas diversas áreas do conhecimento, permitiu maior disseminação de seus conhecimentos tornando-a mais palatável e utilizável na vida das pessoas sem usurpar da excentricidade de seu alicerce teórico e experimental. Seu avanço constante e retumbante fez emergir uma área do conhecimento quase tão abrangente e equivalente quanto sua própria definição: a nanociência. A partir do surgimento e aprimoramento da nanociência, e consequentemente da nanotecnologia, despertou nos últimos anos notável interesse acadêmico e tecnológico no desenvolvimento de novos materiais em escala nanométrica, os quais apresentem novas ou melhores propriedades em diversas áreas do conhecimento.

Desde então, o empenho em buscar novas metodologias visando o aperfeiçoamento destes materiais, cresce consideravelmente em função do potencial de aplicação em vários setores, devido suas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas, etc. que emergem em decorrência das mudanças ocasionadas no tamanho e morfologia destes novos materiais. A intensa pesquisa científica aliada ao incisivo avanço tecnológico, concomitantemente ao progresso no desenvolvimento de nanomateriais, são fatores que norteiam o panorama mundial da nanociência e nanotecnologia.

A origem dos termos nanociência e nanotecnologia emergiram para o mundo a partir de dois eventos, tendo como protagonistas dois norte-americanos, o físico Richard Feynman e o engenheiro Eric Drexler (VALADARES; CHAVES; ALVES, 2005). Richard Feynman - Prêmio Nobel de Física de 1965 - em uma palestra proferida no Instituto de Tecnologia da Califórnia em 29 de dezembro de 1959, intitulada "*There is plenty of room at the bottom*" ("Tem muito espaço lá embaixo"), foi o primeiro a propor o termo relacionado à nanociência em alusão ao mundo em escala atômica governado por leis diferentes no qual espera-se novos efeitos e novas possibilidades (BATISTA, 2010) (MARTINS, 2014). Enquanto que o conceito de nanotecnologia se enquadra melhor na proposta de Eric Drexler, que após publicar em 1986 o livro: *Engines of creation*: *The Coming Era of Nanotechnology,* disseminou o significado tecnológico para dispositivos em escala nanométrica

capazes de manipular materiais átomo a átomo (USKOKOVI, 2007). Drexler tornou-se o primeiro PhD (*philosophiae doctor)* em nanotecnologia do mundo, por isso é considerado por muitos como o pai da nanotecnologia.

Entretanto, o homem já produzia materiais em dimensão nanométrica há muito tempo, apesar de não conhecer a natureza nem a potencialidade desta dimensão (MARTINS, 2014). Provavelmente, o caso mais conhecido neste contexto, seja o Copo de Licurgo (Figura 1) manufaturado em cerca de 400 a. C. por um vidreiro romano anônimo, que atualmente está exposto no Museu Britânico em Londres, que retrata a lenda do rei Licurgo. Este artefato exibe uma coloração esverdeada a partir do fenômeno de reflexão, e coloração vermelha quando visto por transmissão da luz. Embora a composição dos óxidos que constitui o vidro do Copo de Licurgo seja semelhante aos encontrados nos vidros modernos, a incorporação de nanopartículas de ouro e prata, feita pelo vidreiro, são responsáveis pelo efeito observado (LEHN, 1988) (DANIEL; ASTRUC, 2004).

Figura 1 - Copo de Licurgo. Á esquerda, o artefato exibe uma coloração esverdeada devido à interação da luz com as nanopartículas de ouro e prata embutidas no objeto, por meio de refração. À direita, através da reflexão da luz, o artefato manifesta cor vermelha.



Fonte: UNIVERSIVADE DE SÃO PAULO. Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociências. **Artefato da Roma antiga inspira ciência moderna.** Disponível em: <http://www.usp.br/napnn/noticia.php?noticia=24>. Acesso em 15 out. 2014.

A partir do desenvolvimento da Física Quântica, o efeito observado pelo Copo de Licurgo, e de outros artefatos manufaturados no período medieval e pelos alquimistas, foram explicados e relacionados ao efeito de confinamento quântico

proporcionado pelas dimensões reduzidas das nanopartículas de ouro e prata que alteram a frequência da luz absorvida e emitida (GALEMBECK; RIPPEL, 2004).

Em nanociência, a nanoescala é defnida como uma grandeza associada aos materiais, coloídes ou moléculas, os quais possuem a dimensão no domínio de uma região menor que 100 nm (1 nm = 0,000000001 m) de modo que suas propriedades estão no limiar da concordância entre a Física Clássica e o domínio da Mecânica Quântica. Em geral, materiais que atendam a condição de possuirem pelo menos uma dimensão inferior a 1 μm e maior do que 1 nm estão no domínio da escala nanométrica. No entanto, uma vez nesta escala nanométrica, devem apresentar propriedades distintas, por exemplo, resistência à temperatura, alterações da reatividade química e na condutividade elétrica, as quais anteriormente não eram observadas enquanto na forma micro ou macroscópica (RANGEL; FERREIRA, 2009).

Sem dúvida, a evolução da nanociência e nanotecnologia foi impulsionada graças aos avanços em estudos relacionados à Física Moderna e Conteporânea, mediante o surgimento de técnicas experimentais que permitiram a visualização e a manipulação da matéria em escala nanométrica, como por exemplo, o advento da técnica de microscopia de varredura por sonda (*Scanning probe microscope* - SPM) no início dos anos 80, e de métodos mais precisos de fabricação capazes de obter filmes sólidos de espessura em escala atômica (BINNIG et al, 1982). Ainda na década de 80, mais precisamente em 1981, com o aperfeiçoamento de um tipo particular de microscopia de varredura por sonda, a Microscopia de varredura por tunelamento (*Scanning tunneling microscope* - STM), criada pela empresa IBM em Zurich na Suiça, foi responsável pelo progresso na área de nanociência por proporcionar a observação e manipulação da matéria com resolução atômica (HIPPS, 2006).

Contudo, a história da evolução da nanociência e nanotecnologia ganhou um episódio marcante em 1985 com a descoberta dos fulerenos (C_{60}), uma forma alotrópica do carbono, que rendeu o Prêmio Nobel em Química em 1996 aos químicos: Harold Walter Kroto, Richard Errett Smalley e Robert Floyd Curl. Mas foi a partir de 1990, por meio de metodologias capazes de sintetizar os fulerenos em larga escala, que inseriu de forma notória este composto no setor tecnológico (GILSON, 1995) (REGUEIRO, 1996).

Outro fato marcante neste contexto ocorreu em 1991, a partir da síntese de nanoestruturas unidimensionais de nanotubos de carbono descrita pelo cientista japonês Sumio Iijima (IIJIMA, 1991). Desde então, grande atenção vem sendo dada às nanoestruturas unidimensionais com diferentes morfologias tais como: nanobastões (YU et al, 2005), nanofios (HU et al, 1999) e nanotubos (REZA-SAN GERMÁN et al, 2005), as quais apresentam diferentes propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, mecânicas, etc. de grande potencial em aplicações no campo de optoeletrônicos, sensores, fotodetectores ultravioleta, interruptores ópticos, sensores químicos, etc. (HU; ODOM; LIEBER, 1999).

Portanto, diante deste cenário esperamos que todo investimento depositado em nanociência e nanotecnologia possa atender de maneira eficaz a demanda por novos e melhores materiais, seja mediante um novo medicamento que contenha um modo de absorção mais rápida ou de um modo mais eficiente de tratamento de água e efluentes. Neste contexto, alguns produtos que contém materiais formados por semicondutores nanoestruturados, como por exemplo, o TiO_2 estão sendo amplamente empregados na indústria farmacêutica (SMIJS; PAVEL, 2011) (ELDER; VIDYASAGAR; DELOUISE, 2009) (SHOKUHFAR et al., 2013), no desenvolvimento de angentes fungicidas e bactericidas (HUANG et al, 2000) (SOMORJAI, 2004) (YASUO et al., 1997), na indústria de pigmentos anticorrosivos e de sensores químicos (SANKAL; LUX-STEINER, 2005), na descontaminação de água e efluentes como catalisadores (FRANK,. BARD, 1977) (PRUDEN; OLLIS, 1983) (BEKBÖLET et al., 1996) (HERRMANN, 1999) (KESHIMIRI; MOHSENI; TROCZYNSKI, 2004) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), no setor de armazenamendo e produção de energia renovável a partir do aprimoramento de células fotovoltaicas (FUJISHIMA; HONDA, 1972) (O´REGAN; GRÄTZEL, 1991) (KROL; LIANG; SCHOONMAN, 2008) e no desenvolvimento de materiais dielétricos de elavada resistência elétrica (CHENG et al., 1995) (GOPAL; CHAN; de JONHGHE, 1997),

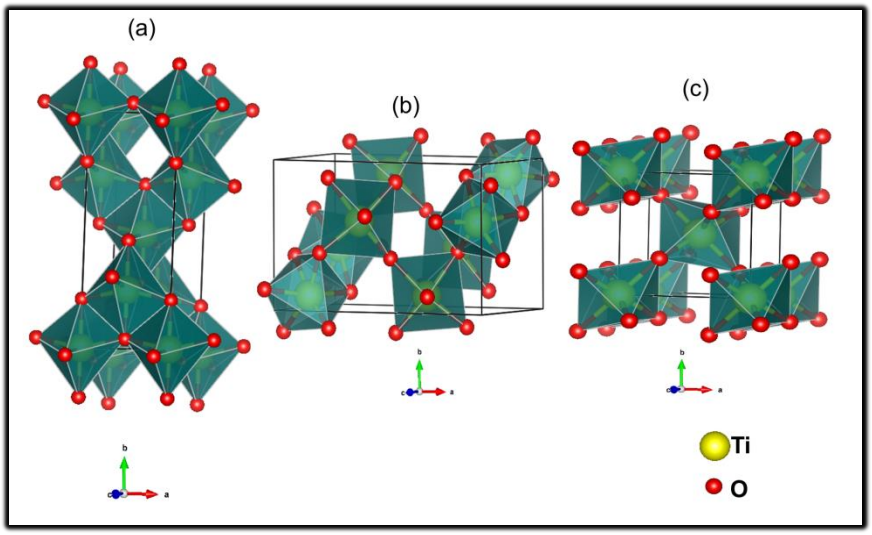
2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta secção será apresentada uma revisão literária a respeito dos fundamentos relaciodos às propriedades estruturais que infleunciam o processo de transição eletrônica por meio de estímulos ópticos, bem como dos métodos de obtenção do TiO_2, os quais são o foco deste trabalho.

2.1 Titânia: propriedades estruturais

A titânia, assim conhecido o TiO_2, apresenta um extenso polimorfismo no qual as três princiapis formas alotrópicas são: anatase, rutilo e bruquita (Figura 2).

Figura - 2 Representação das celas unitárias das fases anatase (a), bruquita (b) e rutilo (c) a partir dos *clusters* TiO_6 formadores da rede.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor de acordo com as informações cristalográficas do banco de dados ICSD (anatase CIF 24276; rutilo CIF 21321; bruquita CIF 31122).

Todas estas três principais formas alotrópicas são formadas a partir de um íon de titânio (Ti^{4+}) ocupando o centro geométrico de um octaedro distorcido de oxigênios (O^{2-}), constituindo uma cadeia de unidades formadoras do cristal, denominados de *clusters* TiO_6. Para cada estrutura cristalográfica, um arranjo espacial característico de octaedros é estabelecido. A fase anatase [sistema cristalino: tetragonal (*4/mmm*); grupo espacial: $I4_1amd$-D_{4h}; volume: 134,10 $Å^3$; densidade: 3,89 $g.cm^{-3}$], a rutilo [tetragonal (*4/mmm*); $P4_2/mnm$-D_{4h}; volume 62.42 $Å^3$; 4.27 $g.cm^{-3}$] e fase bruquita [ortorrômbica (*mmm*); $Pcba$-D_{2h}; 256,84 $Å^3$; 4,14 $g.cm^{-3}$] são estáveis sob pressão e temperatura ambientes e são comumente encontradas

na forma natural (MANZINI et al., 1995) (PETKOV et al., 1998) (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2007). Porém, uma quarta fase de ocorrência natural, TiO_2(B) (monoclínica, *bronze-type*, *C2/m*), tem sido reportada (MARCHAND; BROHAN; TOURNOUX, 1980) (BANFIELD; VEBLEN, 1992). Fases de óxidos metaestáveis têm sido descobertas em laboratório tais como: TiO_2(H) (*hollandite-type*, *I4/m*) eTiO_2(R) (*ramsdellite-type*, *Pbnm*), além de outros TiO_2 polimorfos obtidos sob alta pressão TiO_2(II) (columbite type, *Pbcn*), TiO_2(MI) (monoclínica, *baddeleyite-type*, *P*21*/c*), TiO_2(OI) (ortorrômbica, *Pbca*), TiO_2(OII) (ortorrômbica, cotunnite-type, *Pnma*), e c-TiO_2 (cúbica ,*fluorite-type*, *Fm*3*m*) (SIMONS; DACHILLE, 1967) (HAINES; L´EGER, 1993) (LATROCHE et al., 1989) (AKIMOTO et al., 1994) (LAGAREC; DESGRENIERS, 1995) (SATO et al., 1991) (DUBROVINSKAIA et al., 2001) (DUBROVINSKY et al., 2001) (MATTESINI et al., 2004) (KIM et al., 2007).

O comprimento e os ângulos de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio definem espacialmente a localização destes átomos nos *clusters* octaédricos $[TiO_6]$, logo, a maneira como estes octaedros estão dispostos na cela unitária de cada fase cristalina é responsável pela natureza da estrutura eletrônica, conferindo aos cristais propriedades distintas (TSAI; HUANG, 2003) (PARK et al., 2009). O comprimento de ligação das fases anatase e rutilo são semelhantes, porém distorções características no octaedro $[TiO_6]$ estão presentes. Na fase anatase há maior distorção dos ângulos que formam a estrutura cristalina, sendo que os ângulos dispostos nos octaedros são diferentes de 90°, formando assim uma estrutura menos compacta na qual a cela unitária é mais volumosa e menos densa (FAHMI et al,1993).

A estrutura da fase rutilo é formada por uma rede de octaedros compartilhados por um par de arestas opostas distribuídas tridimensionalmente pelos seus vértices. Tal arranjo confere à fase rutilo, uma estrutura de menor distorção em relação à anatase e a bruquita (WELLS, 1975). A fase anatase possui uma rede de octaedros, em que o comprimento e o ângulo de ligação dos *clusters* $[TiO_6]$ apresentam maior distorção, e são compartilhados por quatro arestas. Já a fase bruquita, em seu sistema ortorrômbico, dispõe de uma rede de octaedros que se interagem por três arestas e vértices de octaedros adjacentes, o que confere a esta estrutura maior distorção nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O (PAULING, 1929).

As estruturas cristalinas anatase e bruquita são metaestáveis, que por meio de um processo irreversível exotérmico, num intervalo de temperatura 230-1175 °C, transformam-se na fase rutilo a qual rutilo apresenta maior estabilidade termodinâmica (RANADE et al., 2002). A transição entre estas três fases é observada por um aquecimento concomitantemente à formação de grãos (*coarsening*). Estas transições podem ocorrer nesta ordem: (anatase→bruquita→rutilo); (bruquita→anatase→rutilo), (anatase→rutilo) e (rutilo→bruquita). A sequência da transformação entre estes três polimorfos está relacionada às energias associadas às entalpias de superfície em que o equilíbrio de cada nova fase formada está fortemente relacionada com o tamanho da partícula (ZHANG; BANFIELD, 1998) (CHEN; MAO, 2007).

Nos eventos de transição de fase observados empregando a calcinação, geralmente a fase anatase possui estabilidade termodinâmica, e assim a formação preferencial, em tamanhos inferiores a 12-13 nm desde que a geometria seja esférica (BARNARD; ZAPOL, 2004). A bruquita possui uma estabilidade para cristalitos na faixa de 11 e 35 nm enquanto que a fase rutilo é estável para tamanhos de cristalitos maiores que 35 nm (ZHANG; BANFIELD, 2000).

Outro fator que reforça a estabilidade termodinâmica destas fases em escala nanométrica está atribuída à energia de superfície em torno de 2,2±0,2 kJ mol^{-1}, 1,0±0,1 kJ mol^{-1} e 0,4±0.1 kJ mol^{-1}, para a rutilo, bruquita e anatase, respectivamente. Logo, a fase anatase possui maior faixa de estabilidade, quando se encontra em formas manométricas, devido à sua menor energia de superfície (NAVROTSKY, 2003).

Portanto, cada fase apresenta propriedades distintas elétricas, ópticas, magnéticas, mecânicas, entre outras, devido às diferenças associadas aos parâmetros das celas unitárias as quais formam estruturas com grau de empacotamento característico, isto é, possuem um ordenamento estrutural intrínseco a longa, média e curta distância, em que, dependendo da disposição espacial dos átomos Ti e O na rede, definem uma densidade eletrônica específica que governa a mobilidade e distribuição de cargas na rede do cristal.

As propriedades as quais são determinadas pela mobilidade e distribuição de cargas são influenciadas pela densidade de defeitos os quais podem surgir a partir de uma desordem estrutural, bem como devido à presença de dopantes na rede cristalina, respectivamente. A mobilidade de elétrons no rutilo é menor que na

anatase, de modo que valores próximos de 1 e 10 $cm^2.(V.s)^{-1}$ representam a mobilidade para rutilo e anatase, respectivamente (KAVAN et al., 1996).

Entretanto, a natureza da formação destes defeitos, tanto de natureza intrínseca quanto extrínseca, bem como a dinâmica de interação com a rede e entre os próprios defeitos, ainda é uma questão em aberto que demanda de intensa investigação teórico-experimental a fim de correlacioná-los de maneira adequada com as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, etc.

2.1.1 Titânia: ordem e desordem estrutural

As disposições tridimensionais de como os materiais estão estruturalmente organizados a partir de um arranjo geométrico definido pela posição dos átomos que constituem sua estrutura, dentro de um limite espacial definido, isto é, o grau de ordem-desordem estrutural a longa, média e curta distância, é um parâmetro muito importante para explicar ou prever determinadas propriedades nos sólidos (SMYTH, 2000a) (SMYTH, 200b) (PUREUR NETO , 2001b). Neste sentido, a periodicidade sistemática de uma unidade formadora elementar (*cluster*) da rede, resulta na formação de um material estruturalmente ordenado. Portanto, a representação cristalina de um material corresponde um sistema constituído de uma repetição sistematicamente e regular das unidades elementares formadoras da rede, que permanece inalterada ao longo de uma extensão maior que 20 Á (DAN; SHAW, 1988) (UHLHERR; ELLIOTT, 1994).

No entanto, desvios neste grau de ordenamento representa um sistema estruturalmente desordenado ou mais conhecido como amorfo, quando o arranjo dos componentes moleculares que formam sua rede não é regular dentro de uma dimensão (ELLIOTT, 2001). Segundo Zachariasen (1932, p.3841), um material amorfo não deveria ter energia interna maior do que quando estiver na sua forma cristalina, de modo que ambas as formas possuem ligações semelhantes. Porém, são estruturas bem distintas no que se diz respeito ao ordenamento estrutural a longa distância. Portanto, materiais cristalinos polimórficos, bem como os materiais amorfos, exibem diferentes propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, etc. (TROULLIER; MARTINS, 1991) (SMYTH, 2000a) (SMYTH, 200b) (PUREUR NETO, 2001b) (SHACKELFORD, 2008).

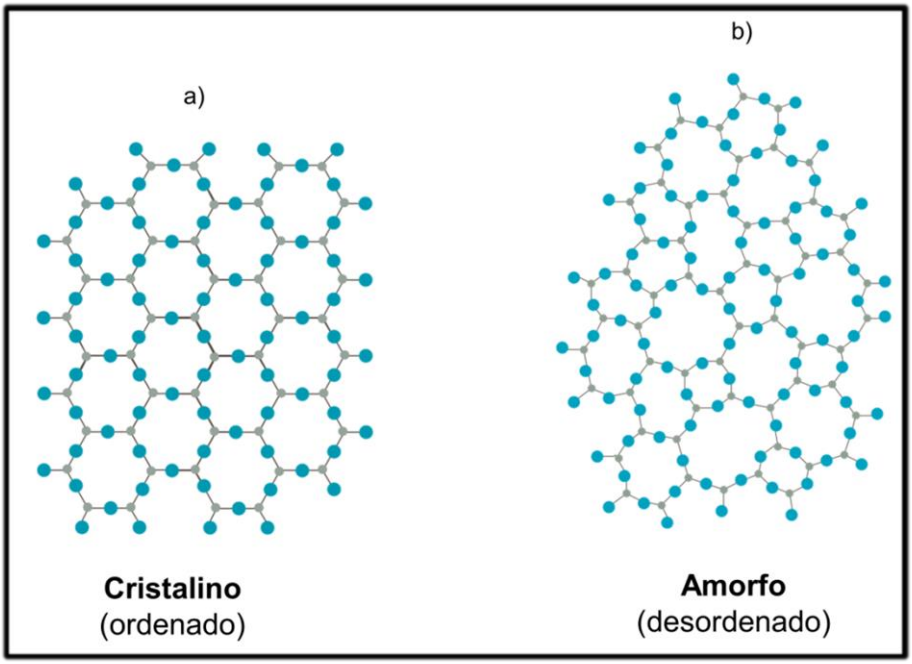
Para caracterizar a organização estrutural de um material ou de um composto é necessário analisar a disposição da posição dos átomos dentro dos arranjos espaciais, os quais formam sua rede, considerando-se toda a extensão da organização estrutural, ou seja, a organização estrutural deverá ser examinada pelas distâncias menores, caracterizando assim um ordenamento estrutural a curta e média distância, bem como pelas distâncias maiores que representam o grau de ordem estrutural a longa distância (ELLIOTT, 2001) (COSTA, 2009).

A ordem a longa distância descreve um arranjo estrutural tridimensional cuja periodicidade sistemática no espaço da posição dos átomos é regular e sistemática ao longo de um domínio cristalino confinado em uma região com dimensões acima de 20 Å. Enquanto que, o grau de ordem a curta distância é baseada na região compreendida pelo átomo com seus vizinhos mais próximos dentro de um limite em torno de 2 a 5 Å (CHEN et al., 2006). No entanto, em algumas condições pode ocorrer um ordenamento estrutural bem definido a longa e a curta distância, porém sem representar um sistema totalmente organizado. Desse modo, haverá de existir em algum lugar no domínio estrutural, uma região na qual contenha imperfeições associadas a uma desordem provocada por perturbações que atuam em uma região compreendida entre 5 a 20 Å, causando desvios na posição de equilíbrio dos átomos. Esta desordem é caracterizada como uma desordem estrutural a média distância (HUFNAGEL, 2004). Um cristal perfeito possui uma estrutura que contém a máxima organização estrutural, ou seja, um ordenamento estrutural a longa, média e curta distância (ELLIOTT, 2001).

A Figura 3 exibe um esquema para um conjunto de átomos que representa um material cristalino (Fig. 3 (a)) que possui uma estrutura ordenada a longa distância, enquanto que a organização espacial da estrutura desordenada de um material amorfo qualquer, dentro da mesma dimensão, é representa na Fig. 3 (b)

Neste sentido, a determinação da relação de ordem-desordem estrutural a longa, média e curta distância para compostos de titânio, quando encontram-se na forma de óxido (TiO_2) ou de perovskita (ABO_3), consiste na análise dos comprimentos e ângulos de ligação, bem como dos ângulos diedrais formados entre os átomos de titânio e oxigênios. Na perovskita, “A” é definido como átomo modificador e “B” de átomo formador de rede. O átomo “A” pode ser Ca (cálcio), Ba (Bário), Sr (Estrôncio) ou Pb (Chumbo) e B= Ti (Titânio), e “B” é átomo de titânio (Ti) (CALLISTER, 2007)

Figura 3 - Esquema de uma rede hipotética (a) cristalina e (b) amorfa, representadas pelos grupos de átomos constituintes que formam arranjos estruturais ordenados (a) e desordenados (b) a longa distância.



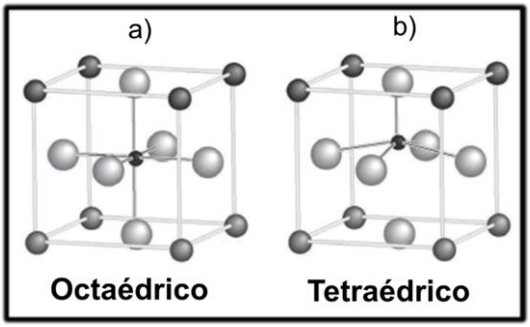
Fonte: ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.

Geralmente, os óxidos metálicos formam estruturas tridimensionais a partir de ligações covalentes entre ânions oxigênios e os cátions metálicos, com uma predisposição a formar complexos oxiânions, onde os ânions oxigênios estão em uma coordenação octaédrica ou tetraédrica com o íon do metal, formando assim os poliedros de coordenação. Os íons metálicos ou íons ligantes presentes nestes oxiânions, comumente são Ti, Zr, Mo e W, pois são os cátions metálicos que possuem tendência em formar arranjos tridimensionais de coordenação octaédrica ou tetraédrica (SMYTH, 2000c) (DIALLO et al., 2001).

A Figura 4 representa arranjos tridimensionais para os tipos de coordenação octaédrica e tetraédrica. Nos compostos de titânio, o íon de metal de transição (Ti) ocupa o centro geométrico de um arranjo estrutural que geralmente possui uma coordenação 4 ou 6, formando assim um arranjo tetraédrico ou octaédrico, respectivamente (CANHAM, 1990) (SILVA et al., 2002). Entretanto, um sistema pentacoordenado pode ser formado em alguns compostos de titânio. Dessa maneira, o arranjo geométrico tridimensional que será formado pelos *clusters* ou poliedros de coordenação, que são a base para a formação estrutural nestes compostos, dependerá da coordenação do íon de metal de transição com os átomos de oxigênio. De modo que, para um arranjo tetraédrico, pirâmide de base quadrada

e octaédrico, os poliedros de coordenação associado serão do tipo TiO_4, TiO_5 e TiO_6, respectivamente LEITE et al., 2000) (PIZANI et al., 2000) (PONTES et al., 2003).

Figura 4 - Poliedro de coordenação (a) octaédrico e (b) tetraédrico para compostos de Ti.



Fonte: LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.

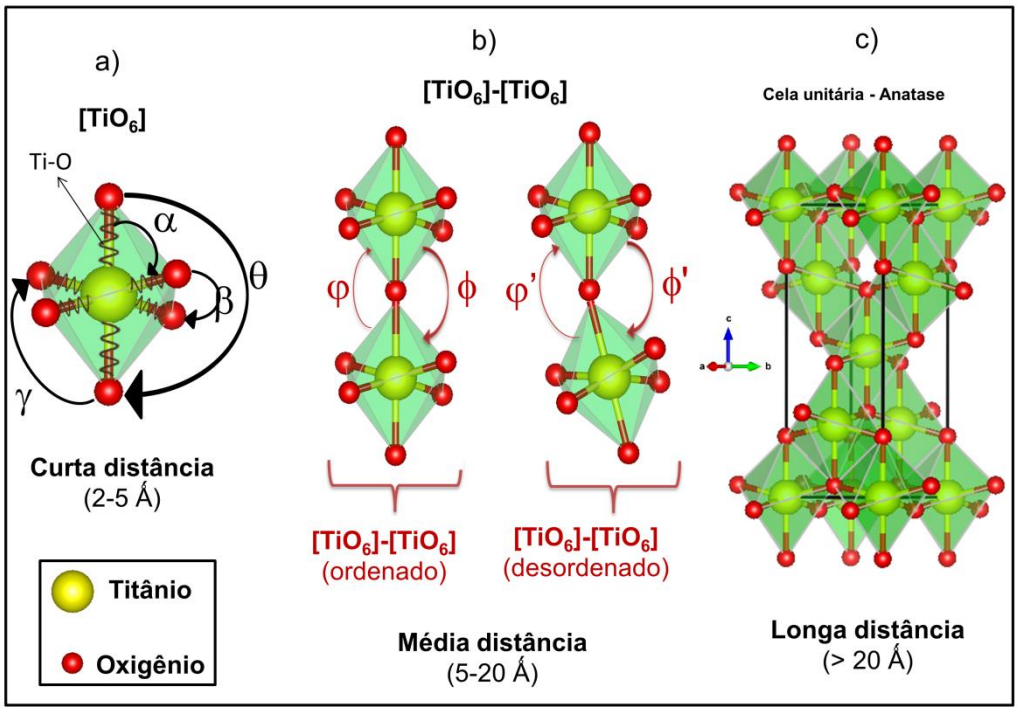
Como vimos anteriormente, as caraterísticas estruturais das três principais estruturas cristalográficas do TiO_2, apresentam o íon de metal de transição geralmente no estado de oxidação Ti^{4+} coordenado a seis íons de oxigênio mais próximos, na forma O^{2-}, formando poliedros de coordenação hexacoordenados $[TiO_6]$ (WELLS, 1975) (PAULING, 1929). Assim, para cada estrutura cristalográfica do TiO_2 está associado um *cluster* $[TiO_6]$ característico, que possui comprimento de ligação $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$, ângulo de ligação $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ e ângulo diedral diferentes (PARK et al., 2009). Dessa maneira, a extensão do comprimento de ligação $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$, as variações nos ângulos de ligação $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ e os desvios nos ângulos diedrais que representam a relação de ordem-desordem a curta, média e longa distância, respectivamente (PIZANI et al., 2000) (LEITE et al., 2000) (SMYTH, 2000c).

A Figura 5 representa justamente esta relação de ordem-desordem estrutural do TiO_2. As alterações que possam ocorrer na condição de equilíbrio, dentro de uma região compreendida entre 2-5 Å, no comprimento de ligação $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$, bem como nos ângulos de ligação (α, β, γ e θ) dos *clusters* $[\mathrm{TiO_6}]$ está exibida na Fig. 5 (a). Ângulos de 180° formados entre *clusters* adjacentes $[\mathrm{TiO_6}]-[\mathrm{TiO_6}]$, ou seja, os ângulos diedrais (ϕ , φ), representam uma condição de perfeito ordenamento estrutural a média distância. No entanto, um ligeiro desvio na ordem a curta distância pode acarretar em ligeiras mudanças nestes ângulos (ϕ', φ'), provocando

distorções entres estes *clusters* e, consequentemente, passando de uma condição $[TiO_6] - [TiO_6]$ ordenada para uma desordenada (Fig. 5 (b)).

Por fim, o número das espécies $[TiO_6]$ necessárias para formar uma unidade (cela unitária) que se repete sistematicamente e periodicamente, originando um arranjo tridimensional ordenado dentro de um domínio definido (> 20 Á), garantem características cristalinas ao material (SMYTH, 2000c).

Figura 5 - Ordem estrutural do TiO_2 a curta (a), média (b) e longa (c) distâncias.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptada FIGUEIREDO, A. T. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do $CaTiO_3$:Sm**. 2007. 96 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

2.1.2 Titânia: defeitos estruturais

Os defeitos presentes em sólidos formados por óxidos metálicos, geralmente correspondem aos defeitos macroscópicos (porosidade, fissuras, trincas. etc.), defeitos atômicos ou pontuais (vacâncias de íons na rede ou íons em sítios intertiiais e/ou substitucionais) e defeitos eletrônicos (excesso ou falta de cargas) (KRÖGER; VINK, 1956) (SMYTH, 2000c).

A titânia é um óxido que comumente apresenta deficiência de átomos de oxigênio na rede cristalina, ou seja, é um óxido não estequiométrico de modo que a razão estequiométrica 1:2 (Ti:O) não é obedecida. Portanto, a fórmula mais

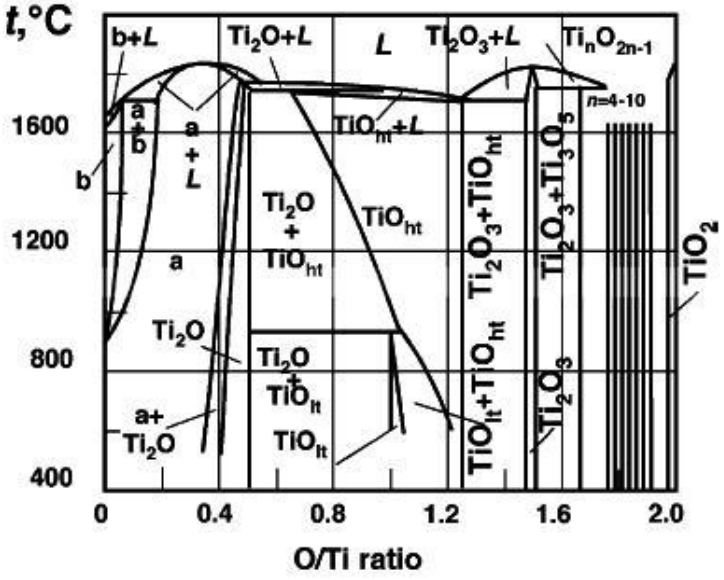
adequada para representá-lo na forma reduzida é TiO_2-x, onde x representa a concentração de defeitos associada ás vacâncias de oxigênio e titânio intersticial, em que ambos estão relacionados à deficiência de oxigênio (MOSER et al., 1965) (LEE et al., 2005). Porém, a forma oxidada do TiO_2, também representa uma relação não estequiométrica associada aos defeitos relacionados às vacâncias de titânio, que ocorrem geralmente sob dopagem, em que um cátion de raio e valência próximas do Ti^{4+} possa provomer a troca de sítions substitucionais na rede do cristal. Portanto, como o TiO_2 possui uma predisposição a conter defeitos relacionados à deficiência de oxigênio e, para alguns casos sob condições específica, apresentar a troca de átoms de Ti^{4+} com outros cátions metálicos, a expressão que melhor descreve este composto, para estas duas condições, seria $Ti_{1\pm y}O_{2-x}$ (NOWOTNY, 2012).

A natureza dos defeitos relacionados a esta não estequiometria, geralmente está associada aos defeitos pontuais que representam a perda de íons do retículo do sólido, os quais podem ser pelas vacâncias de oxigênio ou vacâncias de titânio, assim como por meio de íons substitucionais e/ou intersticiais, em que metais de transição, metais nobres, metaloides, não metais ou terras raras ocupam sítios da rede (*bulk* ou superfície) do cristal de TiO_2 (DIEBOL, 2003) (HENDERSON, 2011).

A introdução de defeitos intrínsecos na rede do TiO_2 geralmente ocorre via tratamentos térmicos em atmosferas controladas. Assim, podemos observar na Figura 6 que, variando a razão estequiométrica O/Ti no sistema Ti-O obtém-se uma variedade de fases ordenadas e compostos não-estequiométricos, mais conhecidos como subóxidos de TiO_2. (SMYTH, 2000c) (WALSH; WILLS, 2010).

Elevadas concentrações de defeitos devido a tratamentos redutores, alteram notavelmente a estrutura do TiO_2, de modo que, dependendo das condições empregadas no tratamento térmico, podem-se formar em casos extremos, as fases Ti_nO_{2n-1}, conhecidas como fases de Magnelli. Estas fases consistem em um tipo de subóxido do TiO_2 com menor teor de oxigênio ($TiO_{1,90}$). Para teores de oxigênio acima do $TiO_{1.90}$, ocorre a formação da fase α, correspondente à forma TiO_2 (ANDERSON et al., 1957).

Figura 6 - Diagrama de fase dos óxidos de titânio



Fonte: SMYTH, D. M. Titanium dioxide. In: _____. **The defect chemistry of metal oxides**. New York: Oxford University Press, 2000c. Chap. 12, p. 217-238.

Como a tendência do TiO_2 é de formar um composto não estequiométrico (TiO_{2-x}) devido à predisposição em conter defeitos pontuais associados a presença de vacâncias de oxigênio, esta deficiência estequiométrica atua como uma espécie de dopagem intrínseca, conduzindo à criação de níveis energéticos próximos à banda de condução, caracterizando-o como um semicondutor tipo *n* (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). A condição de semicondutor tipo *n* só é válida para as formas reduzidas e não estequiométricas do TiO_2 puro, cuja estequiometria parcial devido à perda de oxigênio, está associada, sobretudo, aos defeitos de vacâncias de oxigênio. (NOWOTNY, 2012). Por outro lado, na presença prolongada de atmosfera oxidante, a perda da estequiometria é conduzida pelos defeitos atribuídos às vacâncias de titânio os quais tendem a gerar níveis ou estados aceitadores localizados próximos da banda de valência, o que caracteriza o TiO_2 como um semicondutor do tipo *p* (BAK et al., 2006) (NOWOTNY et al., 2006).

As variações estequiométricas observadas na forma de TiO_{2-x}, ou seja, as que estão envolvidas na perda de um átomo de oxigênio na rede cristalina, causa a formação simultânea de uma vacância de oxigênio e um excesso de elétrons, de acordo com a seguinte equação:

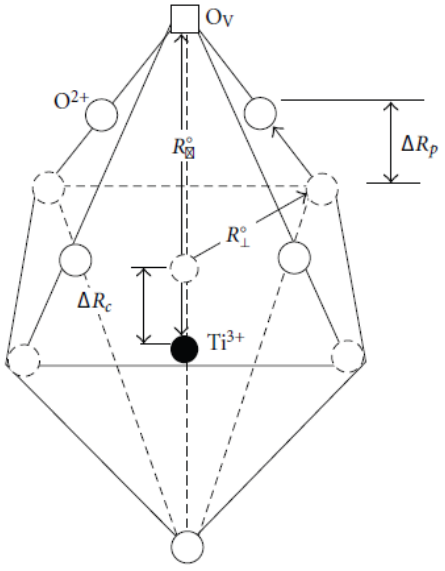
$$O^{2-} + Ti^{4+} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + Ti^{4+} \qquad (1)$$

onde a vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) é uma espécie vazia que está representada de acordo coma notação de Kröger e Vink, empregada para representar defeitos em sólidos (KRÖGER; VINK; SEITZ, 1956), e o excesso de elétrons fica distribuído pela rede do cristal. A maneira como estes elétrons remanescentes interage com a rede cristalina, pode representar diferentes tipos de vacâncias de oxigênio. Assim, uma vacância neutra (V_O^X), representa uma espécie com dois elétrons emparelhados, uma vacância monoionizada ($V_O^{\bullet}$) contém um elétron desemparelhado, enquanto a espécie vazia ($V_O^{\bullet\bullet}$) não possui elétrons desemparelhados (KRÖGER; VINK, 1956).

Apesar de haver grande evidencia experimental que confirmam a existência de vacâncias de oxigênio no *bulk,* no entanto várias questões a respeito da real localização (superfície ou *bulk*) destas espécies, bem como da correlação com as formas reduzidas (TiO_{2-x}), ainda encontram-se em aberto (CHEN; GIAMELLO, 1993).

O *cluster* [TiO_6] ilustrado na Figura 7, representa um *cluster* de uma estrutura monocristalina ordenada ou ideal de rutilo (representada pelas linhas e círculos tracejados), bem como de uma estrutura com deficiência de oxigênio (representado pelas linhas e círculos contínuos).

Figura 7 - *Cluster* TiO_6 na presença de uma vacância de oxigênio (O_v)



Fonte: LU, T. C. et al. Defects in the reduced rutilo single crystal. **Physica B**, v. 304, n. 1/4, p. 147–151, 2001.

Na situação de monocristal ideal, os íons de Ti^{4+} ocupam o centro de um octaedro coordenado a seis oxigênios (O^{2-}) cuja simetria é rômbica (D_{2h}). Ainda nesta condição ideal, os comprimentos das ligações Ti^{4+}-O^{2-} na direção paralela ($R_{\parallel}^{\circ}$) e vertical ($R_{\perp}^{\circ}$) são de 1,988 e 1,944 Á, respectivamente, e o ângulo de ligação no plano vertical está em torno de 80,83°. Na perda de um átomo de oxigênio da rede, há quebra do balanço eletrostático local, em que o íon Ti^{4+}, anteriormente ligado ao O^{2-}, pode ser representado por uma espécie hipotética de Ti^{3+} devido à alteração da densidade eletrônica local causada pela distribuição de dois elétrons na perda de um ânion O^{2-}. Logo, uma vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), representada na Figura 7 por O_v, deverá ser introduzida para balancear as cargas.

Na estrutura reduzida de rutilo, a vacância de oxigênio está localizada em uma posição axial próxima da espécie Ti^{3+} central. Assim, quando a vacância de oxigênio ocorre em uma posição próxima da espécie Ti^{3+} central, ao longo da direção paralela ($R_{\parallel}^{\circ}$), a simetria local deverá mudar de D_{2h} para C_{2v}. Uma vez que a vacância é positiva, Ti^{3+} central deslocará de um a distância ΔR_c da posição ideal, afastando-se por repulsão eletrostática. De maneira análoga, os quatro íons O^{2-} localizados no plano vertical do *cluster* $[TiO_6]$ deverão sofrer um deslocamento de ΔR_p na direção da vacância de oxigênio, em decorrência da atração eletrostática (LU et al., 2001) (XIONG et al., 2012).

Como vimos na Figura 7 acima, os defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio, alteram o ordenamento a curta distância por causar ligeiras modificações no comprimento e ângulo de ligação, provocando deslocamentos nas posições de equilíbrio dos átomos que constituem o *cluster* $[TiO_6]$ de uma estrutura ordenada ou ideal, que consequentemente influenciam o ordenamento a média distância. Portanto, essa reorganização estrutural promovida por um defeito associado à vacância de oxigênio pode gerar um efeito de redistribuição das cargas no cristal, criando regiões com distinta densidade eletrônica, influenciando as propriedades baseadas no transporte de cargas (KORZHIK et al., 1996) (ORHAN et al., 2005a) (ORHAN et al., 2005b) (LONGO et al., 2007).

As propriedades dos materiais estão contidas na dinâmica de transporte de cargas, ou seja, a capacidade que os elétrons de valência possuem de movimentar na rede do material na presença ou ausência de estímulos de natureza eletromagnética, térmica, etc., assim como das interações ou perturbações

decorrentes deste movimento. Todos estes fatores constroem um domínio denominado de estrutura eletrônica que governa os processos relacionados ao movimento e distribuição de cargas contidas na região conhecida como banda de energia, para os materiais isolantes, semicondutores e condutores.

2.2 Estrutura de bandas de energia

Para o caso mais simples, a estrutura eletrônica de um átomo isolado ou para uma molécula formada por poucos átomos, pode ser interpretada a partir de um modelo no qual os elétrons ocupam níveis ou camadas (K, L, M, N, O, P, Q) e subníveis (s, p, d, f) de energia discreta e quantizada correspondente aos orbitais atômicos, cuja configuração eletrônica para o estado fundamental obedece ao principio de exclusão de Pauling, em que os elétrons ocupam os orbitais de menor energia, ao longo de uma distribuição eletrônica, sendo que em um mesmo orbital possuem spins opostos (antiparalelos) (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993b).

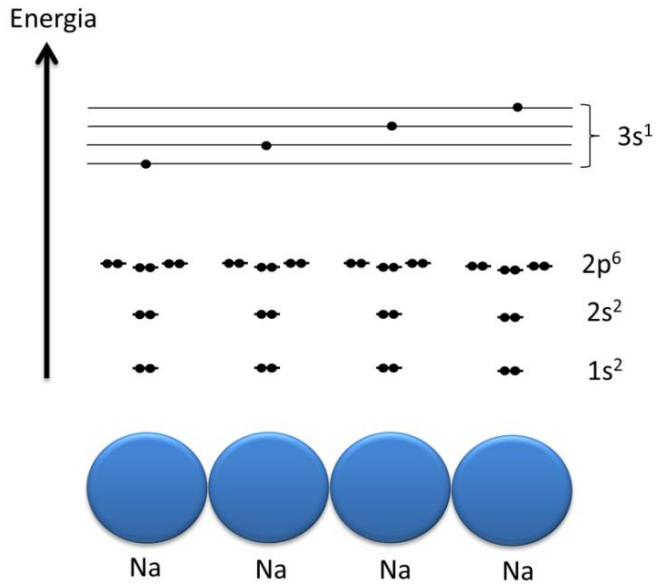
Ao passo que em estado sólido, formado por *N* átomos, os elétrons mais externos estão delocalizados por todos os *N* átomos do sólido e não localizados em único orbital, ou seja, os elétrons estão compartilhados em uma região formada pela interação entre os orbitais dos *N* átomos mais externos do sólido. Portanto, os orbitais mais internos do sólido, praticamente, não participam da ligação entre os *N* átomos para formar o sólido, ao passo que os orbitais mais externos possuem uma pequena separação em que o intervalo total de energia entre eles seja mínima, isto é, o espaçamento entre todos estes orbitais mais externos adjacentes é pequeno, pois para um sistema de muitos átomos a perturbação entre os níveis de energia de cada átomo é intensa à medida que estes átomos se aproximam para estabelecerem uma ligação química (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1994a) (EISBERG; RESNICK, 1985a).

Dessa forma, para uma aproximação interatômica de distância infinita, esta perturbação é mínima e a interação entre os níveis de estados equivalentes se coincidem, estabelecendo uma configuração eletrônica semelhante à de um átomo isolado. Entretanto, esta perturbação torna-se cada vez mais considerável, devido às interações entre elétrons e núcleos de átomos adjacentes, á medida que a distância diminui, o que resulta na formação de regiões permitidas e proibidas de se encontrar elétrons, denominadas de bandas de energia que podem ser parcialmente ou

totalmente preenchidas e/ou sobrepostas, dependendo da natureza e do tipo de ligação química entre os elementos que constituiem o sólido (KITTEL, 1978a) (EISBERG; RESNICK, 1985b) (SZE; LEE, 2010a).

Neste sentido, imaginemos uma molécula hipotética formada por quatros átomos de Sódio ([Ne]$3s^1$) (Figura 8).

Figura 8 - Diagrama de níveis de energia para uma molécula hipotética formada por quatro átomos de Na.



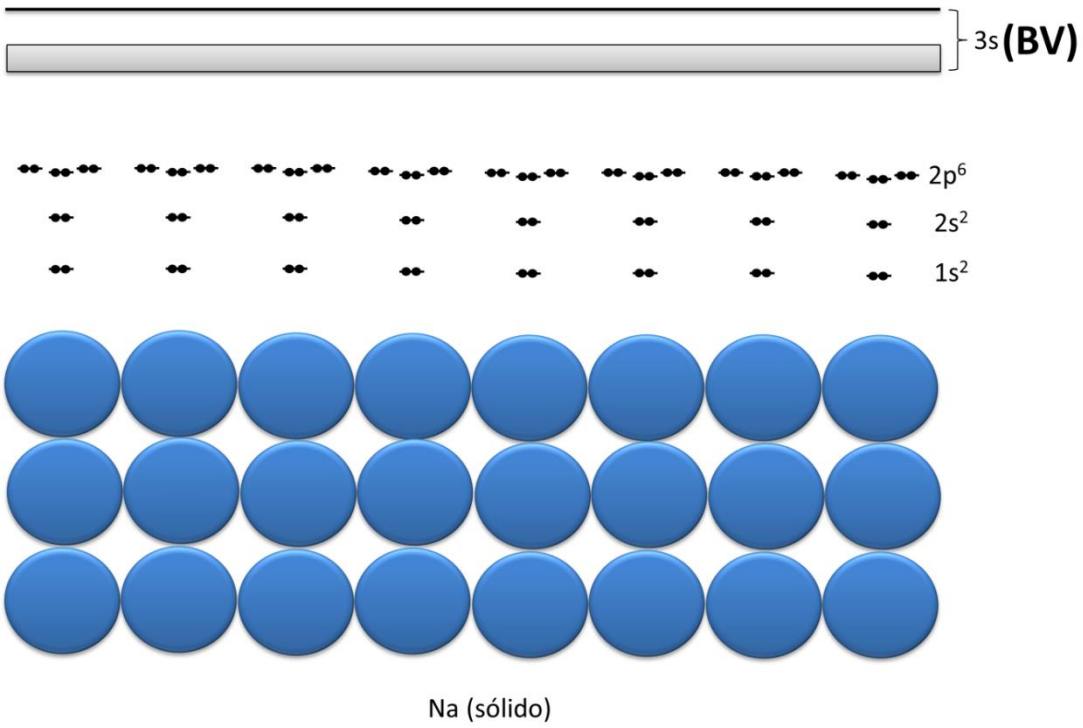
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: SHACKELFORD, J. F. Comportamento elétrico. In: _____. **Ciências dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. Cap.15, p. 346-367).

Um diagrama de energia para este sólido sugere que o emparelhamento dos elétrons dos orbitais mais internos é praticamente inalterado, formando uma região de densidade eletrônica homogênea. Por outro lado, o emparelhamento dos quatro elétrons dos orbitais 3s, de acordo como o princípio de exclusão de Pauling e a regra de Hund, prevê que estes elétrons delocalizados estão compartilhados pelos quatro níveis 3s. Este compartilhamento resulta em uma ligeira "separação" energética entre estes quatro níveis 3s, satisfazendo ao princípio de exclusão de Pauling. Tal separação poderia assumir uma configuração eletrônica na qual os quatro elétrons ocupassem apenas dois níveis 3s, com cada elétron de spins opostos. Porém, o emparelhamento de elétrons, segundo a regra de Hund, em determinado orbital ocorre somente quando todos os níveis de determinada energia tenham um elétron, como por exemplo, no átomo de nitrogênio em que três elétrons estão ocupando os três orbitais p (1_ ,1_ ,1_) e não os dois orbitais p (1↓,1_ , _). Portanto, o resultado desta "separação" dos níveis $3s^1$ é uma estreita "banda" de

níveis 3s parcialmente preenchida, uma vez que os orbitais que dão origem a esta banda estão ocupados pela metade. Por isso, a mobilidade dos elétrons entre estes átomos adjacentes é relativamente alta (SHACKELFORD, 2008).

Estendendo a ideia da molécula hipotética de Na, é possível imaginar um sólido hipotético de Na (Figura 9) formado por *N* átomos de sódio ligados por meio de ligações metálicas. Neste tipo de sólido, a separação observada dos níveis 3s é proporcional ao *N*, número de átomos presentes. Logo, o delta de energia entre os níveis 3s é pequeno, resultando em banda de energia pseudocontínua. Assim como, para um átomo isolado de Na e/ou para a molécula hipotética de Na, os elétrons da banda de valência (BV) para o sólido também é parcialmente preenchida ou preenchida até a metade. Neste sentido, a condutividade elétrica dos metais é explicada pela alta mobilidade dos elétrons de valência que ocupam uma banda de energia (BV) parcialmente preenchida (KITTEL, 1978a) (SHACKELFORD, 2008).

Figura 9 - Diagrama de níveis de energia para um sólido hipotético formado por *N* átomos de Na.



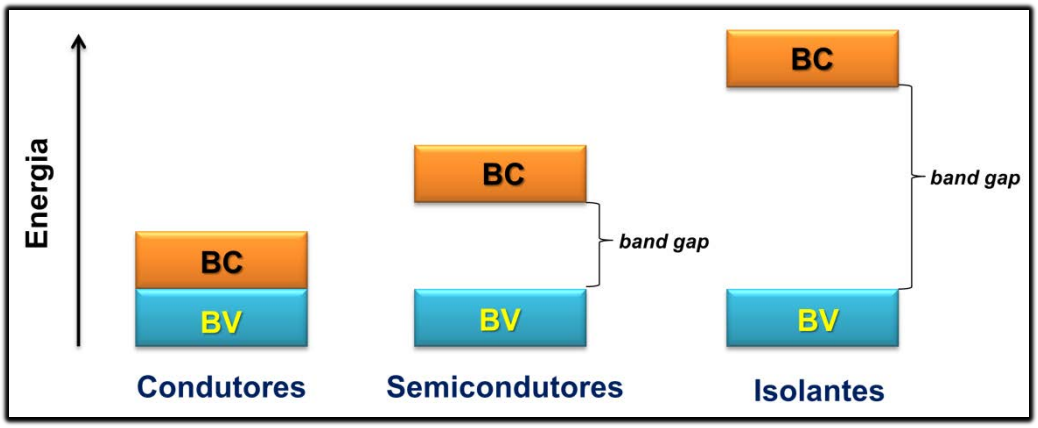
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: SHACKELFORD, J. F. Comportamento elétrico. In: _____. **Ciências dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. Cap.15, p. 346-367.

Nos materiais semicondutores as regiões permitidas, onde há probabilidade de se encontrar elétrons, são formadas pela sobreposição dos níveis de energia de

estados ocupados e desocupados, formando uma BV totalmente preenchida e outra banda de energia denominada de banda de condução (BC) vazia, respectivamente, separadas por uma região proibida, denominada de *band gap*, em que a porpabilidade de se encontrar elétrons, próximo da condição de 0 K e sem nenhuma fonte de excitação atuandodo sobre o sistema, é praticamente nula (KITTEL, 1978b) (SZE; LEE, 2010a). Enquanto que nos isolantes, a BV e a BC estão separadas por uma região proibida mais extensa, devido à natureza das ligações químicas estabelecidas entre os átomos. Para um condutor, devido à natureza das ligações químicas dos átomos constituintes do material, não há distinção entre BV e BC, de modo que há uma banda de energia contínua que distribui os elétrons de valência por todo o material até que ocupem os níveis de maior energia desta banda. Este limite é conhecido como nível de Fermi $(\mathrm{E_F})$ e a extensão desta ocupação é definida pela função de Fermi $(f(\mathrm{E}))$ (KITTEL, 1978c). Cabe ressaltar que os argumentos utilizados anteriormente para descrever o preenchimento das bandas de energia (BC e BV), foram discutidos admitindo-se a condição de 0 K de temperatura.

A Figura 10 ilustra uma representação das bandas de energia característica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Figura 10 - Representação das bandas de energia (BV e BC) de materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: SHACKELFORD, J. F. Comportamento elétrico. In: _____. **Ciências dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. Cap.15, p. 346-367.

O nível de Fermi estabelece um tratamento termodinâmico para o elétron a partir de suas características eletroquímicas, mais especificamente por meio do tratamento mecânico estatístico proposto por Fermi-Dirac (PUREUR NETO, 2001c) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

A condutividade elétrica é determinada por dois parâmetros fundamentais: a densidade de níveis de energia contidos em um metro cúbico do semicondutor (*N(E)),* isto é, a quantidade ou concentração de níveis possíveis de energia do material, e pela probabilidade destes níveis estarem ocupados, ou seja, a probabilidade de se encontrar um elétron em determinado nível com uma dada energia o qual é descrita pela função de Fermi ($f(\mathrm{E})$). Portanto, fazendo a integral do produto destes dois parâmetros de acordo com a equação 2 abaixo, determinamos o número de níveis de energia ocupados (n).

$$\mathrm{n} = \int N(\mathrm{E}) f(\mathrm{E}) \mathrm{dE} \qquad (2)$$

Portanto, se $N(\mathrm{E})$ for grande comparado a $f(\mathrm{E})$, isto é, se a densidade de níveis possíveis de energia for grande diante de uma pequena probabilidade de se encontrar o elétron ocupando estes níveis, logo haverá uma concentração baixa de níveis ocupados (EISBERG; RESNICK, 1985b) (PUREUR NETO, 2001a) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

O parâmetro que estabelece a quantidade ou concentração de níveis possíveis de energia do semicondutor, ou seja, o $N(\mathrm{E})$, pode ser resolvido adotando o modelo do elétron confinado em uma barreira de potencial, cuja solução é:

$$N(\mathrm{E}) = \frac{1}{2\pi}\left(\left(\frac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right)\sqrt{\mathrm{E}} \qquad (3)$$

onde $N(\mathrm{E})$ corresponde à densidade de níveis possíveis com energia $\mathrm{E}, \hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é constante de Planck e m é a massa do elétron.

Os níveis de energia podem estar ocupados por portadores de cargas de duas naturezas, os elétrons os quais migram de uma região de menor potencial para uma região de maior potencial, enquanto os buracos movimentam-se no sentido oposto (KITTEL, 1978e) (PUREUR NETO, 2001d) (SZE; LEE, 2010a). Desse modo, reescrevendo a equação 3 admitindo-se a existência destes dois tipos de portadores de cargas, temos que a densidade de estados na BC ($\mathrm{D_c}$) e a densidade de estados na BV ($\mathrm{D_v}$), adotando-se arbitrariamente que o nível de Fermi como referência de energia, é dada por:

$$D_c(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E - E_c} \quad (4)$$

$$D_v(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m_h}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{-E} \quad (5)$$

onde m_e e m_h correspondem à massa efetiva do elétron e do buraco, respectivamente,

Portanto, o transporte de cargas em um semicondutor, isto é a condutividade elétrica, é governada por dois tipos de portadores de cargas os quais existem no material em concentrações distintas: os portadores majoritários e os minoritários. Para semicondutores do tipo *p*, os portadores majoritários são os buracos, enquanto que para a classe de semicondutores do tipo *n,* os portadores majoritários são elétrons (KITTEL, 1978e).

De modo geral, monocristais de TiO_2 comportam-se como um semicondutor do tipo *n*, em que o processo de transporte de cargas é preferencialmente de elétrons, visto que são os portadores majoritários de carga e responsáveis pela condução no material (BAK et al., 2003). Entretanto, além da mobilidade do elétron no comportamento elétrico do TiO_2, é necessário considerar a mobilidade e a massa efetiva dos portadores minoritários (buraco), embora o TiO_2 comporta-se preferencialmente como um semicondutor do tipo *n* (KAVAN et al., 1996).

Com relação ao parâmetro $f(E)$, o qual estabelece a probabilidade de se encontrar um elétron em determinado nível com uma dada energia E*,* isto é*,* a distribuição de energia em um sólido. Para determinar esta distribuição aplica-se a conhecida distribuição de Fermi-Dirac, que fornece um tratamento quântico para os portadores de cargas no material (PUREUR NETO, 2001a) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Entretanto, existe uma dificuldade de estabelecer uma relação de como N partículas ou portadores idênticos estão distribuídas com uma dada energia E, ou seja, como determinar o número de n_i partículas com energia E_i localizadas nos N_i estados possíveis. Para tanto, por meio da análise combinatória, obtém-se o número do total (*W*) de maneiras possíveis que se pode organizar as n_i partículas sob determinadas condições, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli (EISBERG; RESNICK, 1985b). Assim, extrapola-se a função *W* impondo as condições de conservações em

que $\sum n_i = constante$ e $\sum n_i E_i = constante$. Portanto, a definição de n, proposto por Fermi, resulta no parâmetro $f(E)$ anteriormente apresentado, o qual denomina-se de nível ou função de Fermi, representado pela equação:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}+1} \qquad (6)$$

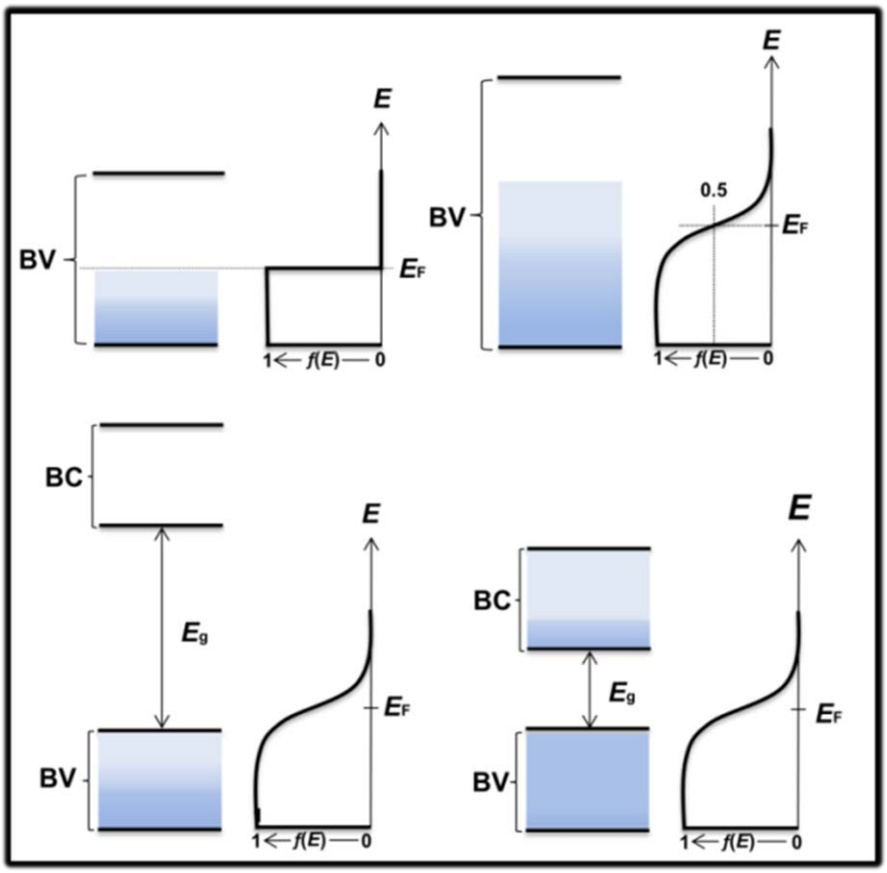
onde k é a constante de Boltzmann, E é a energia do estado mais energético ocupado por um elétron, E_F é o nível de Fermi e T a temperatura. A função distribuição de Fermi mostra que a ocupação da BC decresce exponencialmente com o aumento da razão E_g/kT (PUREUR NETO, 2001d) (EISBERG; RESNICK, 1985b) (ASCROFT; MERNIN, 2011a).

A Figura 11 exibe um diagrama de energia descrita pela função de Fermi para condutores em T = 0 K e T > 0 K, bem como um diagrama de energia descrita pela função de Fermi que determina as bandas de energia (BV e BC) para materiais isolantes e semicondutores em 298 K. A função de Fermi é válida para condutores, isolantes e semicondutores e pode assumir valores entre 0 e 1, dependendo da temperatura aplicada. Em um condutor a T = 0 K, $f(E)$ assume valor igual a 1 na BV e 0 na região próxima ao E_F, indicando que nesta condição os níveis de mais alta energia estão ocupados até o limite dado por E_F. Na condição de T > 0 K, os elétrons adquirem energia térmica para ocupar níveis desocupados acima do E_F, provocando um prolongamento no nível de Fermi no qual $f(E)$ agora assume o valor 0,5. Logo, a condutividade elétrica dos metais é maior do que para materiais isolantes e semicondutores, pelo fato que a energia térmica é suficiente para promover a ocupação de níveis acima do nível de Fermi, disponibilizando cargas (elétrons) para os átomos adjacentes (KITTELL, 1978c) (PUREUR NETO, 2001d) (SHACKELFORD, 2008).

Para isolantes em temperatura ambiente, $f(E)$ é praticamente igual a 1 em toda BV e 0 em BC, e E_F está localizado na região do espaçamento entre as bandas. Enquanto que nos semicondutores, sob mesmas condições de temperatura, o gráfico de $f(E)$ é semelhante ao descrito para os isolantes, diferenciando-se no tocante ao espaçamento das bandas, que neste caso é menor, resultando em uma maior probabilidade de promover elétrons de BV para BC, apenas fornecendo energia térmica ao sistema. Portanto, $f(E)$ assume valor de 1 essencialmente em

toda BV e valores próximos de zero, representados por uma queda suave de $f(\mathrm{E})$, na proximidade no nível de Fermi.

Figura 11 - Função de Fermi e representação da banda de valência de materiais condutores submetidos a 0 K (à esquerda superior) e T >0 k (à direita superior), de isolantes (à esquerda inferior) e semicondutores (à direita inferior) ambos a 298 K.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. (Adaptado de: SHACKELFORD, J. F. Comportamento elétrico. In: _____. **Ciências dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. Cap.15, p. 346-367.

Cabe ressaltar que para os semicondutores e isolantes, os elétrons podem ocupar apenas estados situados em BV ou BC e nunca na região proibida, uma vez que toda definição anteriormente apresentada para estes materiais refere-se aos materiais de natureza intrínseca os quais não possuem níveis intermediários no *band gap* (KITTEL, 1978a) (KITTEL, 1978b) (PUREUR NETO, 2001c).

Em sólidos os quais não sejam formados por monocristais puros, possuem um retículo cristalino com certo grau de impureza que pode ser atribuída à presença de dopantes, como nos semicondutores extrínsecos, ou até mesmo por imperfeições intrínsecas relacionadas à desordem estrutural, podem dar origem a níveis intermediários de energia no *band gap* alterando o posicionamento do nível de

Fermi, provocando alteração na estrutura eletrônica das bandas de energia (SHKLOVSKII; EFROS, 1984) (SMYTH, 2000b) (PUREUR NETO, 2001c).

A partir do conhecimento da estrutura eletrônica de um sólido é possível prever seu comportamento elétrico, ou seja, saber se ele comportará como um isolante, condutor ou semicondutor (CASAGRANDE, 2007). Muito do que se conhece a respeito das propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas de moléculas e sólidos podem ser previstas e estimadas a partir do cálculo de sua estrutura eletrônica utilizando simulações por meio de modelos computacionais baseados em conceitos quânticos os quais descrevem o comportamento das interações entre elétrons, núcleos, íons, etc. contidos nas ligações químicas e no ambiente químico (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004a) (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004b) (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004c).

Basicamente, a simulação de um modelo computacional hipotético se inicia pela escolha de três unidades fundamentais: uma estrutura molecular, um conjunto de funções de base e o nível da teoria a ser aplicada que melhor interpreta o sistema em estudo (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004b). A validade ou nível de confiança dos cálculos realizados pelos modelos são comparados aos dados experimentais como parâmetro de precisão, visto que na ausência de um *feedback* experimental, os cálculos podem servir para predizer determinadas propriedades difíceis ou até impossíveis de serem investigadas experimentalmente (SAMBRANO et al., 2010).

Na mecânica quântica, há diversos métodos teórico-computacionais utilizados para prever as propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos. Geralmente, o custo computacional na tentativa de criar modelos mais realista, seja para uma molécula com muitos átomos, para um sólido cristalino ou para uma superfície de um sólido, é o fator mais desafiador o qual vendo sendo estudado sistematicamente no intuito de reduzi-lo e mantendo o padrão de precisão o mais alto possível (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004a) (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004b) (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004c).

Para que os cálculos sejam efetuados faz necessário de antemão definir quais átomos fazem parte do sistema, qual a função que melhor descreve o potencial a ser considerado, as posições atômicas, os parâmetros de rede da cela do cristal e por fim, o que se deseja calcular (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004a).

Para discutir rigorosamente os cálculos envolvidos na obtenção da estrutura de bandas de energia seria necessário discorrer profundamente a respeito da teoria associada aos vários métodos de aproximação e dos códigos computacionais presentes no cálculo. Como não é nosso objetivo aqui, faremos adiante somente uma apresentação do diagrama de energia das estruturas eletrônicas para as três principais fases cristalinas do TiO_2 descrevendo de maneira resumida os métodos computaionais utilizados para este cálculo deste diagrama.

O TiO_2 possui uma estrutura eletrônica composta por uma banda de valência completa formada essencialmente por estados eletrônicos dos orbitais O 2p (2px, 2py e 2pz) do oxigênio e por uma banda de condução vazia formada quase que exclusivamente pelos orbitais Ti 3d ($3dx^2$-y^2, $3dz^2$, 3dyz, 3dzx e 3dxy) do titânio, separadas por um *band gap* (3,2 eV -anatase; 3,02 eV - rutilo e 2,96 eV - bruquita) (LITTER et al., 1999) (PAXTON; THIÊN-NGA, 1998) (WUNDERLICH et al., 2004).

A Figura 12 mostra a estrutura eletrônica dos três principais polimorfos do TiO_2 rutilo (a), anatase (b) e bruquita (c) calculada a partir da teoria do DFT e uma série de implementações computacionais para o cálculo do *band gap*.

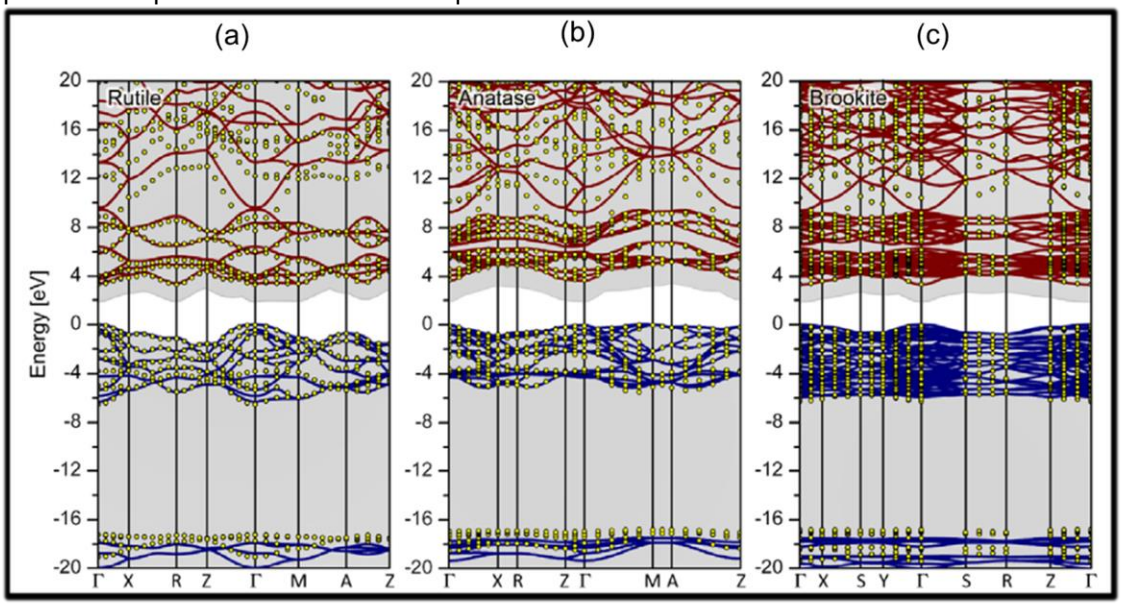
Como mencionamos anteriormente, não é objetivo deste trabalho discorrer sobre os métodos computacionais no cálculo da estrutura eletrônica de semicondutores, de modo que para discutir rigorosamente o diagrama das bandas de energia exibidos na Figura 12 seria necessário dissertar profundamente a respeito da teoria DFT, bem como de todas as aproximações e artifícios dos códigos computacionais presentes no cálculo.

Na Figura 12, as estruturas de bandas representadas por pontos (*quase-particle* - QP) são implementados no cálculo de aproximação GW para tentar corrigir o efeito de polarização no processo de excitação, definindo-se um autovalor de energia para o sistema que não é considerado nos autovalores de energia nas equações de Kohn-Sham empregadas no DFT (COCIORVA; AILBUR; WILKINS, 2002). Para os cálculos baseados na aproximação GW, os autovalores de energia de sistemas de muitos corpos podem ser aproximados quantitativamente às energias de excitação em metais, semicondutores e isolantes (HYBERTSEN. LOUIE, 1986).

As áreas cinza do diagrama de energia, da Figura 12, correspondem aos estados de máxima energia da BV e acima dos estados de mínima energia da BC, ou seja, as borda das respectivas bandas de energia. As linhas sólidas

correspondem aos estados eletrônicos ocupados na BV (linhas azuis) e BC (linhas vermelhas).

Figura 12 - Estruturas de bandas dos três principais polimorfos do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita obtidas por meio de cálculos computacionais.



Fonte: LANDMANN, M. RAULS, E. SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutilo, anatase and bruquita TiO_2, **J. Phys.: Condens. Matter.**, v.24, p.195503-195509, 2012.

O *band gap* para os três polimorfos do TiO_2 foram obtidos e comparados entre os métodos empregados para o cálculo. Empregando o método DFT-PBE os valores dos "*gaps"* para rutilo, anatase e bruquita foram de 1,88; 1,94 e 1,86 eV, respectivamente. Enquanto que para os métodos DFT-HSE06, PBE-G_0W_0 e HSE06-G_0W_0 (3,39, 3,46 e 3,73 eV - rutilo), (3,60, 3.73 e 4.05 eV - anatase) e (3,30, 3,45 e 3,68 eV- bruquita) foram os valores obtidos para os *band gaps* admitindo-se que as fases rutilo e bruquita são governadas por transições eletrônicas diretas, enquanto que para a anatase é do tipo indireta.

Portanto, o método DFT-PBE mostrou que no cálculo da estrutura eletrônica há uma subestimação nos valores do *band gap*, corrigido pelos métodos DFT-HSE06, PBE-G_0W_0 e HSE06- G_0W_0. No entanto, apesar de obterem valores mais próximos dos obtidos experimentalmente, além de dispor de um nível de discrepância menor que 0,15 eV, não obstante estão ligeiramente discordantes dos valores experimentais reportados na literatura: 3,2 eV (anatase), 3,02 eV (rutilo) e 2,96 eV (bruquita) (LITTER et al., 1999) (PAXTON; THIÊN-NGA, 1998) (WUNDERLICH et al., 2004).

2.3 Luminescêncnia

As propriedades luminescentes dos materiais é algo que instigava vários alquimistas, cientistas e filósofos desde a antiguidade. Registros históricos datam que há 2 mil anos, chineses e japoneses haviam observados os fenômenos luminescentes de alguns materiais. No entanto, registros científicos só foram encontrados no início do século XVII pelos europeus (FELDMAN et al., 2003).

Neste contexto, sem dúvida um fato que ficou marcado foi o fenômeno luminescente observado pelo sapateiro e alquimista Vicenzo Cascariolo, que ao camainhar pelo Monte Paterno localizado na província de Bologna na Itália, encontrou um mineral que “brilhava” emitindo uma luz vermelha, quando exposto à luz solar, depois de ser submetido a tratamento térmico na presença de carvão vegetal. Esta era uma prática comum entre os alquimistas da época para tentar reduzir metais presentes em alguns minerais mediante tratamento térmico na presença do carvão vegetal (agente redutor), na tentativa de obter prata ou ouro. Este mineral encontrado por Vicenzo qye brilahva quando exposto à luz solar, ficou conhecido como Pedra de Bolonga. Posteriormente, por volta de 1671, Kirchner descobriu que o fenômemo observado por Vicenzo, estava relacionado às impurezas associadas ao sulfeto de bário (BaS), presentes no mineral sufalto de bário ($BaSO_4$), constituinte da Pedra de Bologna, a qual apresentava propriedades luminescentes quando exposta à radiação eletromagnética (WRZYSZCZ et al., 2002).

A luminescência é uma propriedade óptica baseada na capacidade que átomos, moléculas e sólidos possuem de transformar a energia adquirida por diferentes fontes (eletromagnética, feixe de elétrons, diferença de potencial, mecânica, etc.) em luz (radiação eletormagnética), localizadas em diferentes regiões do espectro eletromagnético, com comprimento de onda acima da radiação térmica (MIELENZ, 1982) (KITAI, 2008).

O fenômeno de emissão da radiação eletromagnética, comumente conhecido como luminescência, recebe uma terminologia de acordo com a natureza do estímulo responsável pelo processo de transferência e/ou absorção de energia (MIELENZ, 1982) (BLASSE; GRABMAIER, 1994a) (BARTOLO; COLLINS, 2006). A Tabela 1 exibe os principais fenômenos luminescentes de acordo com a natureza da energia de excitação de cada fenômeno.

Tabela 1 - Tipos de fenômenos luminesventes de acordo com a origen da energia de excitação.

Fenômeno luminescente	Origem do fenômeno
Quimioluminescência	Reações químicas
Bioluminenscência	Mecanismos biológicos
Eletroluminescência	Potencial elétrico
Termoluminescência	Energia térmica
Catodoluminescência	Feixe de elétrons de alta energia
Triboluminescência	Interpelações mecânicas
Fotoluminescência	Fótons

Fonte: BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. How does a luminescent material materials absorb its excitation energy ? In:_____. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994b, Cap. 2, p. 10-31.

2.3.1 Fotoluminescência (FL)

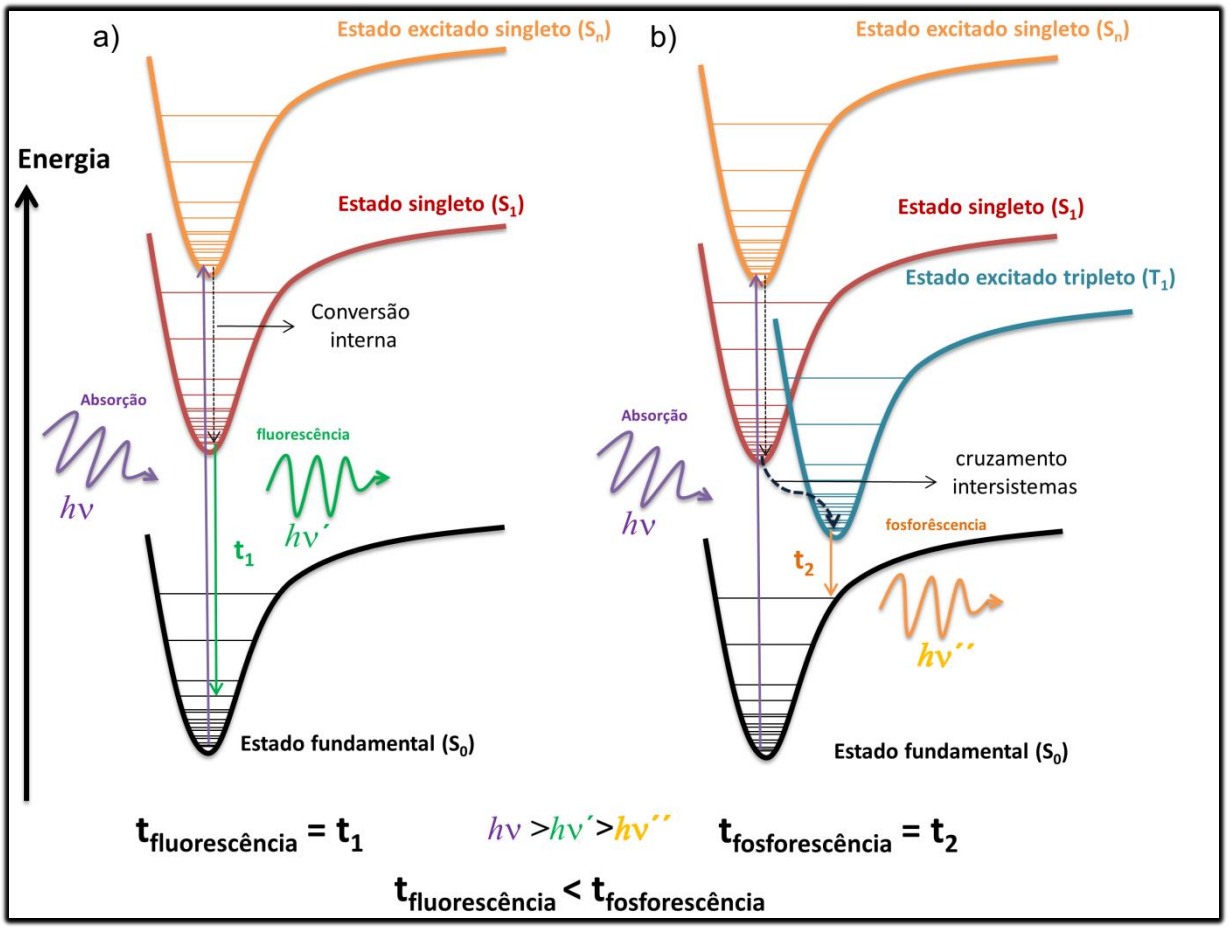
O fenômeno de fotoluminescência é baseado nos processos de absorção e posterior emissão de fótons de energia, por meio de transições eletrônicas permitidas, segundo a regra de seleção de Laporte e pela regra de seleção de spin (SHIVER; ATKINS; LANGFORD, 1994). A excitação conduz à promoção de elétrons localizados em estados, níveis ou bandas de menor energia para estados, níveis ou bandas mais energéticos, mediante a absorção discreta de energia (fótons), e posterior emissão, em tempos caraterísticos, na forma de radiação eletromagnética (decaimento radiativo) ou na forma de calor (decaimento não radiativo), por meio da relaxação dos elétrons localizados em estados mais energéticos quando retornam para os estados de menor energia ou são aprisionados por algum nível metaestável (BLASSE; GRABMAIER, 1994c) (BLASSE; GRABMAIER, 1994d) (PELANT; VALENTA, 2012b).

As transições eletônicas observadas entre os diferentes níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais de moléculas são melhores descritas em um diagrama de energia, mais conhecido como Diagrama de Jablonski exibido na Figura 13 na forma simplificada.

Quando uma molécula absorve uma quantidade discreta de energia (fótons), elétrons são promovidos para estados de maior energia (S_1, S_2, ..., S_n) sem que necessariamente ocupem o nível vibracional de menor energia do estado energético, mas sim, o de maior probabilidade de transição. Nesta condição, a molécula encontra-se em um estado energético denominado de estado excitado, cuja

instabilidade energética conduz a um rápido processo de relaxação vibracional conduzindo a molécula para um estado excitado (S_1), caso elétrons ocupem estados singletos de maior energia (S_2,...S_n) no processo de absorção, e dissipando este excesso de energia adquirida na absorção de fótons por meio da liberação de calor num processo não radiativo (ROHATZI-MUKHERJEE, 1992) (SKOOG et al., 2006a) (LAKOWICZ, 2010).

Figura 13 - Diagrama de Jablonski simplificado representando as transições eletrônicas possíveis no fenômeno de luminescência molecular.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: LAKOWICKZ, J. R. Introduction to fluorescence. In:_____. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3 ed. New York: Springer, 2010. Cap. 1, p.1-25.

Uma vez que os elétrons estão ocupando os níveis do estado energético S_1, existem três mecanismos possíveis de transição. O primeiro consiste no decaimento radiativo ($h\nu'$) pelo caminho $S_1 \rightarrow S_0$ que dá origem às emissões com intervalos curtos (10^{-5} a 10^{-8} s) envolvendo apenas a participação de estados singletos sem que haja mudança no spin eletrônico. Transições com estas caracteristicas são denominadas de fluorescência (DEMAS, 1983) (ALBANI, 2007).

O segundo, também é caracterizado por envolver transições entre estados de mesma multiplicidade, porém neste tipo de transição não ocorre liberação de energia, ou seja, é um processo de natureza não radiativa denominado de conversão interna, que libera apenas calor. Enquanto que no terceiro mecanismo, são permitidas transições entre estados de multiplicidade diferentes. Neste mecanismo, primeiramente ocorre um processo não radiativo, denominado de cruzamanto intersistemas, entre os estados $S_1 \rightarrow T_1$. Uma vez no estado tripleto (T_1), pode ocorrer uma transição $T_1 \rightarrow S_0$ acompanhada pela liberação de energia ($h\nu''$), definida como fosforescência, em que o tempo de vida é mais longo ($\geq 10^{-4}$ s) comparado à fluorescência. Uma vez que o spin eletrônico obedece ao pricípio de exclusão de Pauli, logo são mais estáveis eletronicamente, resulta em tempos de decaimentos maiores os quais podem permanecer por até minutos mesmo após cessada a fonte de excitação. Ainda por este mesmo caminho ($T_1 \rightarrow S_0$), pode ocorrer uma transição liberando apenas calor para o sistema por meio de um cruzamanto intersistemas (ROHATZI-MUKHERJEE, 1992) (BLASS; GRABMAIER, 1994c) (BLASSE; GRABMAIER, 1994d) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2001b).

Devido à rapidez com que as transições eletrônicas acontecem, elas ocorrem sem que haja alteração na posição dos núcleos na molécula, uma vez que o tempo envolvido em uma transição eletrônica ($\sim 10^{-15}$ s) é muito menor comparado ao movimento dos núcleos da molécula ($\sim 10^{-12}$ s) (FRANCK, 1926) (CONDON, 1928).

Vale relembrar que nas transições eletrônicas associadas tanto aos decaimentos radiativos quanto aos não radiativos, o processo de relaxação dos elétrons ocorre para os níveis vibracionais dos estados menos energéticos (S_1, T_1 e S_0), na condição em que haja maior probabilidade de ocorrência e não necessariamente para o nível vibracional de menor energia (BLASSE; GRABMAIER, 1994d) (LAKOWICZ, 2010). Neste sentido, na Figura 13 as setas as quais correspondem aos decaimentos radiativos (fluorescência e fosforescência) e não radiativos (conversão interna e cruzamento intersistemas) a forma de representar o retorno do elétron para um estado menos energético em um nível vibracional, foi ocasionalmente escolhido.

O espectro de absorção exibido para uma molécula isolada consiste em um pico estreito localizado na região onde a transição possui a maior probabilidade de ocorrer. Enquanto que na fase condensada (em solução ou em um sólido) o perfil do

espectro exibido geralmente apresenta-se na forma de uma banda larga, cuja máxima absorção refere-se ao comprimento de onda de maior intensidade, e as demais transições, as quais geram alargamento da banda, são atribuídas aos níveis rotacionais e vibracionais vizinhos de menor probabilidade de ocorrência (GERLOCH; CONSTABLE, 1994) (BLASSE; GRABMAIER, 1994a) (SKOOG et al., 2006a). Estas bandas são de grande utilidade para a caraterização óptica ou elétrica destes materiais, de modo que em alguns casos sob condições em temperatura ambiente, podem ser relacionadas aos níveis intermediários no *band gap* gerados em decorrência de imperfeições intrínsecas na estrutura do material (PIZANI et al., 2000) (LEITE et al., 2000) (LONGO et al., 2004) ou extrínseca devido à presença de impurezas (GFROERER, 2000) (HENDERSON et al., 2001).

As transições eletrônicas observadas nos semicondutores que governam o fenômeno de FL, são dependentes do atributo o qual define a condutividade elétrica nestes materiais, isto é o *band gap*. Com vimos anteriormente, a energia associada ao *band gap* óptico é uma característica dos semicondutores associada à sua estruturara eletrônica. No caso dos semicondutores intrínsecos, a probabilidade de um elétron ser promovido da BV para banda de BC a 0 K sem nenhum estímulo (térmico, eletromagnético, vibracional, etc.) é remota. Entretanto, na presença de perturbações de natureza térmica, a função de Fermi estabelece uma relação para a energia associada à probabilidade dos elétrons ocuparem estados mais energéticos além da BV em determinada temperatura, desde que a transição eletrônica proceda no sentido da BV para BC sem que haja participação de níveis energéticos na região proibida.

Além de perturbações térmicas, o semicondutor intrínseco quando excitado por uma fonte de energia de natureza eletromagnética, cuja energia seja maior ou igual do que seu *band gap*, elétrons localizados na BV são promovidos para a BC por meio da absorção de fótons. Por outro lado, a presença de defeitos relacionados á desordem estrutural a longa, média e curta distância podem gerar níveis intermediários de energia no *band gap*, alterando todo o processo de transição eletrônica baseada nos processos de excitação/emissão do fenômeno de FL à temperatura ambiente, pois o aumento da temperatura tende a fornecer energia térmica adicional para o elétron aprisionado nestes níveis intermediários, aumentando assim a probabilidade de escaparem destas “armadilhas” (PIZANI et al., 2000) (ORHAN et al., 2005a) (ANICETE-SANTOS et al., 2006).

Situação semelhante de aprisionamento de cargas pode ocorrer quando estes defeitos são representados por níveis intermediários de energia no *band gap* em virtude de impurezas associadas à presença de dopantes, ou seja, em semicondutores extrínsecos (SHKLOVSKII; EFROS, 1984) (ZALESKA, 2008) (SMYTH, 2000a).

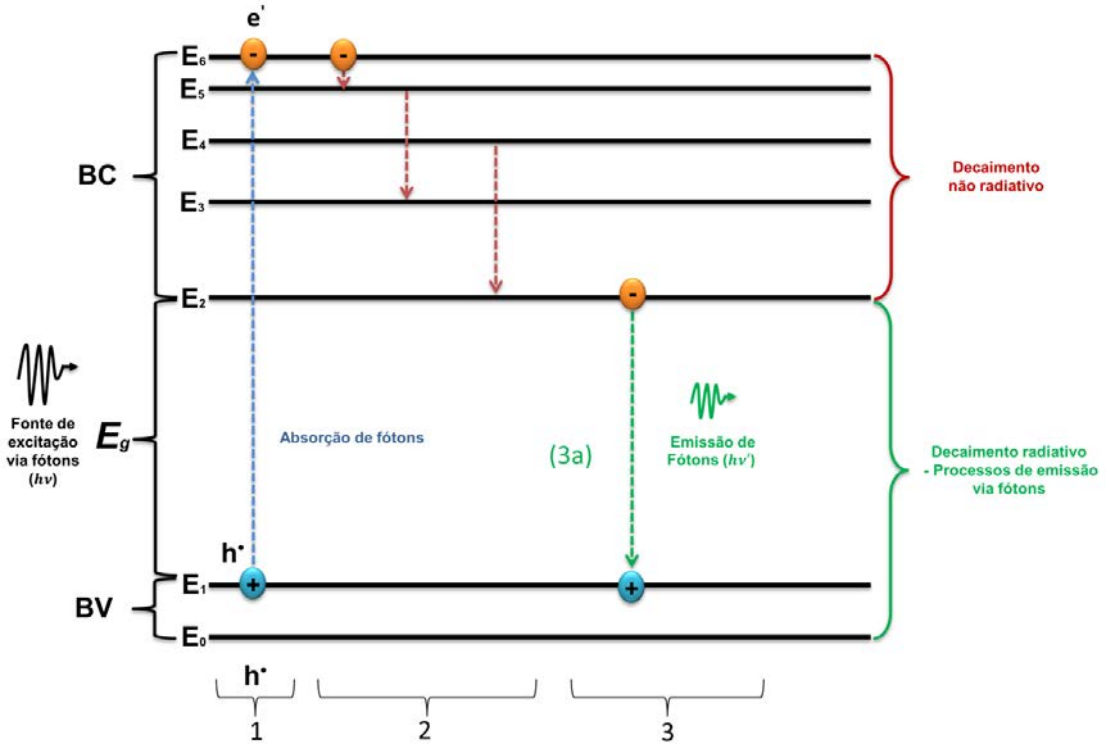
2.3.2 Modelos de fotoluminescência para sólidos

Existem na literatura diversos modelos criados para descrever o fenômeno da FL para sólidos, sobretudo os representados pelos semicondutores, de modo que não há um consenso a respeito da natureza ou das causas associadas à observação do fenômeno. No entanto, podemos encontrar na literatura alguns pontos convergentes em determinados modelos os quais se complementam, fornecendo uma direção para a compreensão dos aspectos que governam o comportamento fotoluminescente dos sólidos, bem como da natureza dos defeitos nestes materiais, os quais possam influenciar no fenômeno observado.

Neste sentido, a Figura 14 representa as possíveis transições eletrônicas que dão origem ao fenômeno de FL, observadas à temperatura ambiente, de um semicondutor após o elétron (e') localizado no estado fundamental E_0 na BV absorver fótons, deixando um buraco $(h^{\bullet})$ na BV, e ser promovido para estados de maior energia localizados na BC. Se a diferença de energia entre o estado onde o elétron se encontra e o estado mais próximo for pequena, ocorre um decaimento não radiativo, que consiste na dissipação de parte da energia eletrônica em energia térmica para a rede cristalina via excitação de fônons ou por meio de vibrações devido à relaxação da rede. Enquanto que, para uma grande diferença de energia entre os estados energéticos, impede que ocorra a absorção da energia pela vibração da rede, como por exemplo, as transições do tipo banda-banda, resultando em um decaimento radiativo via emissão de fótons com energia correspondente a diferença de energia entre os estados envolvidos na transição (emissão) (KITTEL, 1978d) (BLASS; GRABMAIER, 1994b) (GRAFT; REISFELD; PANCZER, 2005) (KITTEL, 1978d) (KITTEL, 1978e) (PELANT; VALENTA, 2012b) (DEMAS; CROSHY, 1971) (PELANT; VALENTA, 2012a).

O modelo de FL representado no diagrama da Figura 14, consiste basicamente na transição “direta” (1) de elétrons da BV para a BC, criando buracos $(h^{\bullet})$ na BV após a excitação via absorção de fótons, e posteriores decaimentos não radiativos (2) até um estado de menor energia (E_2) da BC. Uma vez ocupando este estado (E_2), o elétron, por meio de um decaimento radiativo (3a), emite uma luminescência ($h\nu'$) quando o elétron sofre recombinação com o buraco $(h^{\bullet})$.

Figura 14 - Diagrama esquemático das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno de fotoluminescência de um semicondutor intrínseco após absorção de fótons (seta azul).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: PELANT, I.; VALENTA, J. Luminescence of excitons. In:_____. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2012a. Cap. 7, p. 161-204).

Cabe mencionar que o fenômeno de FL exibido no diagrama da Figura 14, representa um modelo em que as transições eletrônicas que ocorrem após a absorção, correspondem a um semicondutor intrínseco cuja estrutura eletrônica possui ordenamento estrutural bem definido a longa, média e curta distância, de modo que neste tipo de estrutura, assumimos que não há níveis intermediários de energia no *band gap* que possam influenciar na dinâmica dos processos de excitação-emissão aprisionando cargas na região proibida (KITTEL, 1978e) (BLASS; GRABMAIER, 1994c).

Portanto, o modelo de FL apresentado na Figura 14 retrata de maneira mais simplificada, os fenômenos luminescentes baseados nas transições eletrônicas permitidas entre bandas de energia de um semicondutor intrínseco ordenado estruturalmente. Blasse e Grambmaier (p. 1, 1994a) propuseram um modelo de FL que basicamente resume-se as transições radiativas de forma direta entre a BV e a BC, bem como a existência de transições não radiativas. Contudo, com a evolução dos conhecimentos associados à ciência dos materiais relacionados às propriedades ópticas e elétricas, vários autores propuseram outros modelos na tentativa de maio elucidação do fenômeno de FL, uma vez que o modelo de Blasse era muito limitado (SCZANCOSKI, 2011).

Um modelo aperfeiçoado do apresentado por Blasse, proposto por Korzhik, implementa um diferencial no qual admite-se a presença de níveis intermediários de energia localizados no *band gap*, denominados de “buracos”, gerados em decorrência de defeitos de natureza intrínseca (distorções e/ou estresses na rede) ou impurezas relacionadas à presença de dopantes. Estes buracos atuam como armadilhadores de elétrons durante o processo de decaimento luminescente alterando o comportamento da FL (KORZHIK et al., 1996).

Neste sentido, Pizani et al. (2000, p. 824) produziram materiais tipo perovskitas de titanatos ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$) amorfos preparados via método Pechini (1967) que apresentaram intensa resposta fotoluminescente à temperatura ambiente, uma vez que a FL de estruturas desordenadas destes materiais em baixas temperaturas, ainda não tinha sido observada. Interessantemente estas estruturas perovskitas não exibiram um comportamento fotoluminescente intenso, à temperatura ambiente, quando se enobtram altamente ordenadas a longa distância (LEITE et al., 2001) (LEITE et al., 2000).

Logo, existem várias possíveis explicações reportadas na literatura a respeito do comportamento fotoluminescente à temperatura ambiente das perovskitas, que pode ser estendida para a compreensão do fenômeno para outros materiais semicondutores. Todavia, há uma consonância de que a origem da FL destes materiais está associada ao grau de ordem-desordem estrutural que tendem a gerar uma densidade eletrônica não uniforme no *band gap*, criando novos níveis intermediários de energia os quais participam dos processos radiativos e não radiativos, resultando em vários decaimentos luminescentes (processo multifóton)

observados na forma de uma banda larga que cobre praticamente toda região do visível (LEITE et al., 2003) (LONGO et al., 2004) (ORHAM et al., 2005b).

Desta maneira, um modelo proposto de FL baseado na polarização da rede cristalina, considera que durante o processo de excitação, elétrons podem movimentar-se na rede, e assim interagir com átomos vizinhos promovendo um efeito de polarização no material ou efeito *polaron*, resultando em deformações estruturais que provocam uma região de densidade eletrônica heterogênea ao longo do material (*bulk* e superfície). Desse modo, quando o elétron encontra-se em um estado de mínima energia na BC, pode ser atraído eletrostaticamente por alguns destes níveis intermediários próximos, que atuam como cargas positivas ($h^{\bullet}$) gerando um tipo de recombinação de cargas. Todavia, devido à instabilidade energética este par sofre aniquilação acompanhada pela liberação de energia na forma de fótons (LEONELLI; BREDNER, 1986).

Um modelo mais completo conhecido como modelo de Banda Larga vem sendo empregado no sentido de buscar maior compreensão a respeito do comportamento fotoluminescente de materiais tipo perovskitas e óxidos metálicos os quais possuem uma desordem estrutural observada a longa, média e curta distância.

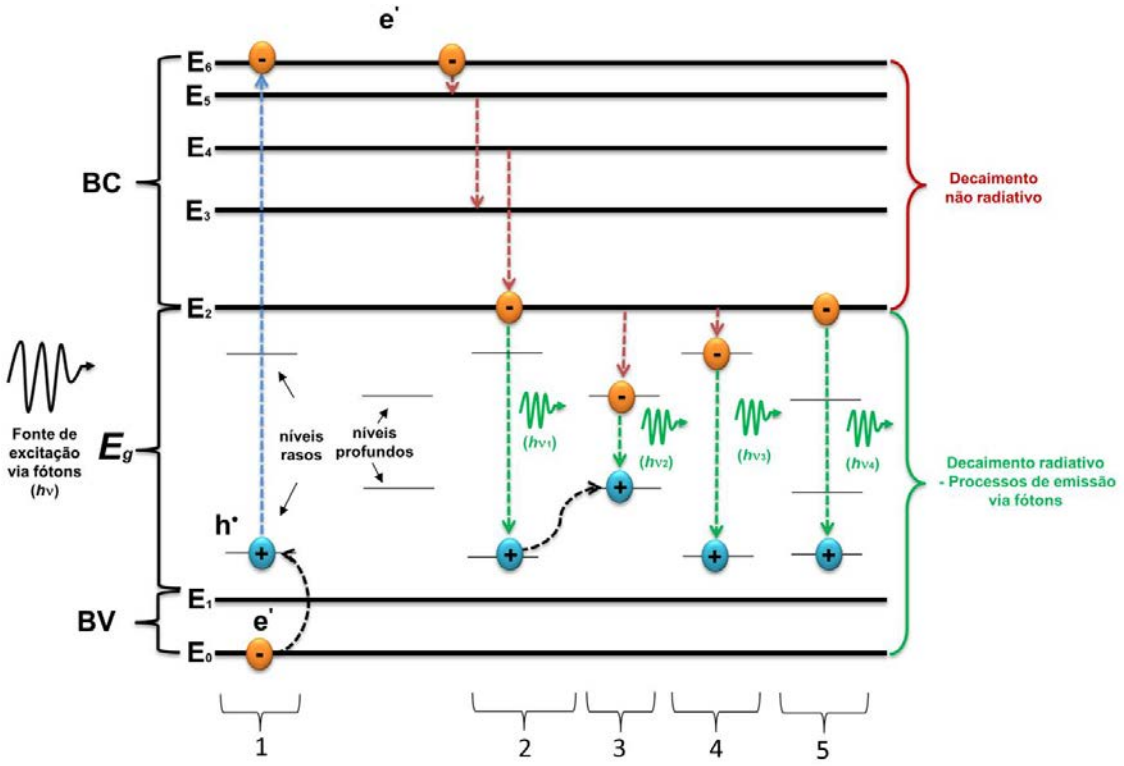
Neste sentido, Longo et al. (2004, p. 125115/1) e Orham et al. (2005b, p. 1284) conduziram estudos baseados em cálculos teóricos utilizando métodos *ab initio* a partir de um modelo periódico, concomitantemente a evidências experimentais para representar o ordenamento estrutural de materiais tipo titanato ($Ba_{0.5}Ti_{0.5}O_3$) e tungstato ($CaWO_4$). Eles observaram que os valores do *band gap* obtidos estavam diretamente relacionados à relação de ordem-desordem estrutural, uma vez que a diminuição observada do *band gap* foi obtida para materiais cuja desordem estrutural representava um material amorfo. Portanto, os autores concluíram que a diminuição do *band gap* está associada à criação de níveis intermediários de energia na região proibida, que participam efetivamente das transições eletrônicas.

Um detalhe muito importante proposto no modelo de Band Larga, considera que os níveis intermediários de energia estão dispostos aleatoriamente no *band gap,* porém, há níveis intermediários (níveis profundos) distribuídos aletoriamente que estão maios próximos das bandas de energia, enquanto níveis localizados na região mediana do *band gap* são ditos níveis profundos. Desse modo, uma etapa que precede à excitação pode ocorrer, de modo que os níveis rasos podem aprisionar

elétrons localizados nos estados de máxima energia na BV, e assim serem excitados para a BC a partir destes níveis. A forma aleatória de como estes níveis estão distribuídos no *band gap* pode ainda provocar o aprisionamento do elétron fotoexcitado em algum nível raso mais próximo da BC, aumentando a taxa de recombinação do par polaron $(e'/h^{\bullet})$. Dessa maneira, este processo de aprisionamento de elétrons pode ocorrer várias vezes e de maneira simultânea, por meio da existência de diversos níveis intermediários no *band gap*.

Baseado na concepção do modelo de Banda Larga, a Figura 15 ilustra um diagrama para representar a FL à temperatura ambiente, o qual pode ser representado por um semicondutor intrínseco que apresenta uma desordem estrutural a longa, média ou curta distância.

Figura 15 - Diagrama esquemático baseado no modelo de Banda Larga das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno fotoluminescente na presença de níveis intermediários de energia após absorção de fótons (seta azul) de um semicondutor que apresenta defeitos relativos à desordem estrutural. As setas pretas onduladas representam os possíveis eventos de armadilhamento de cargas pelos níveis rasos e profundos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: PELANT, I.; VALENTA, J. Luminescence of excitons. In:_____. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2012a. Cap. 7, p. 161-204.

Na Figura 15, antes o processo a excitação, o grau de desordem estrutural provoca uma densidade eletrônica heterogênea na rede, resultando em níveis intermediários de energia (rasos e profundos) no *band gap.* Esta não uniformidade na densidade eletrônica pode originar então, um efeito de polarização na rede do cristal, formando uma região de alta densidade eletrônica (ADE) e outra de baixa densidade eletrônica (BDE). Assim, elétrons localizados em estados de borda da BV podem exibir certa mobilidade e serem capturados pelos níveis rasos de cargas situados próximos da BV. Agora, dizemos que o sistema não está mais no estado fundamental, mas sim encontra–se em um estado excitado, pois o elétron está em um estado ligeiramente mais energético. Desse modo, um par éxciton $(e'/h^{\bullet})$ é gerado no processo de excitação (1), de modo que por este caminho o buraco $(h^{\bullet})$ permanece no nível raso e o elétron (e') é promovido para um estado de maior energia (E_6) na BC .

Na sequência (2), os elétrons fotoexcitados então podem sofrer sucessivos decaimentos não radiativos para estados menos energéticos na BC, desde que a diferença de energia entre os estados adjacentes envolvidos no processo seja pequena, até ocupar um estado de mínima energia na BC. Quando os elétrons estiverem povoando estado sde mínima energia na BC, estes poderam sofrer diversos decaimentos radiativos e não radiativos (2, 3, 4 e 5) em decorrência da presença dos níveis intermediários (rasos e profundos) distribuídos aleatoriamente no *band gap* e/ou serem aprisionados por estes níveis, e assim dar sequência na dinâmica dos processos de decaimento radiativo/não radiativo. Ainda deve ser considerado a possibilidade de ocorrência de um decaimento radiativo entre o elétron fotoexcitado para a BC e o buraco situado no nível raso, que capturou o elétron antes do processo de excitação.

Podemos encontrar na literatura vários trabalhos que atribuem o fenômeno de FL do TiO_2 a diversos fatores tais como: estrutura cristalina, tamanho, morfologia, vacâncias de oxigênio, *bulk*, superfície, desordem estrutural, etc.

O modelo de Banda larga, como vimos anteriormente, admite a existência de alguns fatores citados no parágrafo anterior de modo que a presença de cada um destes é responsável por uma emissão característica, mais conhecida como sub-bandas (*PL sub-bands*) ou bandas intermediárias, localizadas em determinada

região do espectro eletromagnético, de modo que o espectro resultante de todas estas contribuições luminescentes é a própria banda larga.

Desta maneira, geralmente o comportamento fotoluminescente do TiO_2 está bem consolidado em dois principais aspectos. O primeiro aspecto considera que as bandas intermediárias localizadas na região UV (maior energia) estão associadas à recombinação radiativa do par elétron-buraco e são definidas como luminescência intrínseca (LI et al., 2001) (WU et al., 2005) (FANG et al., 2008). O outro aspecto considera que as bandas de emissão localizadas na região de menor energia, são originadas a partir de defeitos associados às vacâncias de oxigênio, titânio intersticial e impurezas no cristal que são definida como luminescência extrínseca (FUJISHIMA; HONDA, 1972) (WU; SHIH; WU, 2005) (LEI et al., 2005).

Outro ponto convergente na literatura relata que a FL representada por uma sub-banda localizada próxima de 413 nm (~3,0 eV) é atribuída ao "auto-armadilhamento" do par éxciton, mais conhecido pelo termo *self-trapped éxcitons* (STE), localizado dentro do *cluster* octaédrico TiO_6 (TANG et al., 1994) (SARAF et al., 1998) (LEI et al., 2001) (WU; SHIH; WU, 2005).

Lei et al (2001, p. 1125) sintetizaram nanofios de TiO_2 (anatase) com diâmetro médio de 60 nm pelo método sol-gel. A FL á temperatura ambiente apresentou uma banda larga composta por três picos ou bandas intermediárias localizadas em 426, 465 e 525 nm, atribuídas centros de cor (F e F^+), respectivamente, em que as bandas de menor energia estão associadas às vacâncias de oxigênio e estados de superfície.

Dependedo do método empregado para a obtenção do material seja um óxido metálico ou uma perovskita, variáveis tais como temperatura, pressão, tempo de pocessamento, solvente, modo de aquecimento, etc. podem acarretar na formação ou redução de defeitos que estão relacionados à organização estrutural do material (SCZANCOSKI et al., 2009) (CAVALCANTE et al., 2009) Neste sentido, a escolha de determinado método de síntese ou de processamento de materiais podem naturalmente ser a gênese que controla o grau de ordem-desordem estrutural e, consequentemente, as propriedades destes materiais.

2.4 Síntese e processamento de nanomateriais

O processamento de nanomateriais parte basicamente de duas abordagens ou técnicas relacionadas ao modo de fabricação: *top-down* e *botton-up*, de modo que cada uma destas possuem suas vantagens e limitações (SENGÜL; THEIS; SIDDHARTHA, 2008) (WANG, 2003).

A abordagem *top-down* envolve a produção de nanomateriais a partir de sistemas de dimensionalidade maior, por meio de métodos físicos de preparação tais como: métodos litográficos, abrasivos ou moagem de alta energia (SENGÜL; THEIS; SIDDHARTHA, 2008). Os métodos de fabricação e/ou processamento baseado na técnica *top-down*, são muito empregados em larga escala, logo são utilizados no setor industrial devido ao alto rendimento de produção. No entanto, esta abordagem usualmente gera uma larga distribuição de tamanho das partículas, bem como a formação de uma camada amorfa na superfície ou até mesmo a formação completa de um material amorfo. Em alguns casos, pode ser inviável economicamente devido ao elevado custo operacional, quando houver necessidade do aumento da resolução espacial das técnicas litográficas (ZHANG, et al., 2004).

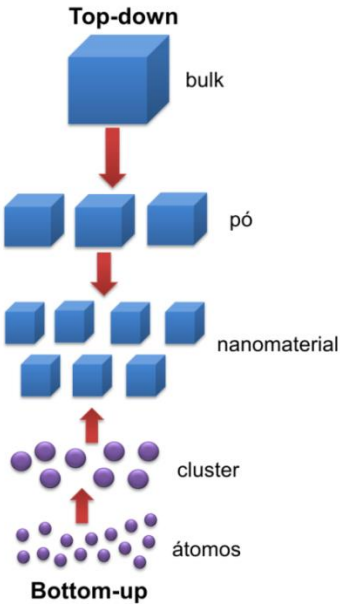
Por outro lado, a abordagem *bottom-up* parte do menor componente (átomo a átomo, molécula a molécula, ou *cluster* a *cluster*) para a obtenção de conjuntos nanométricos, como por exemplo, semicondutores nanométricos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. A técnica *botton-up* resolve as dificuldades da aproximação *top-down*, a partir da produção de nanomateriais partindo-se da escala atômica por meio de etapas de nucleação e crescimento utilizando precursores líquidos, sólidos ou gasosos por meio de reações químicas (método sol-gel, solvotérmicos, micela reversa, etc.) ou processos físicos (*Sputerring*, *Atomic layer deposition, Self assembled monolayers*, etc.*)* (BERGESON; AUERBACH, 2004) (WHITESIDES; GRZYBOWSKI, 2002). Geralmente, a abordagem *bottom-up* possui baixo rendimento na obtenção de nanomateriais, sendo limitada a poucas gramas. No entanto, possui maior controle com relação ao tamanho das nanoestruturas comparada a *top-down* (NICHOL; KHANDEMHOSSEINI, 2009).

Nos últimos anos, métodos híbridos baseados no emprego simultâneo das abordagens *botton-up* e *top-down* têm sido desenvolvidos para alcançar maior integração na fabricação de maneira mais eficiente, os quais possam, em escala

manométrica, apresentar elevada organização estrutural e propriedades distintas do *bulk* (ZHANG et al., 2004).

A Figura 16 ilustra um esquema que fornece uma noção de maneira bem simples, o conceito fundamental das abordagens *top-down* e *bottom-up* para a obtenção de materiais.

Figura 16 - Representação esquemática do principio das abordagens *bottom-up* e *top-down* para obtenção de nanomateriais.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado de: NICHOL, J. W.; KHANDEMHOSSEINI, A. Modula tissue enginnering: engineering biological tissues from the bottom up. **Soft. Matter.**, v. 5, n. 7, p. 1312-1319, 2009).

2.4.1 Processo sol-gel: fundamentos

Um mesmo material pode ser obtido por meio de rotas sintéticas ou processamentos diferentes, de modo que as características contidas em cada metodologia de preparo determinam suas propriedades, imprimindo a estes novos materiais propriedades intrínsecas (CHEN; MAO, 2007) (KICKELBILK, 2007) (CAVALCANTE et al., 2009) (SCZANCOSK et al., 2009).

Dentre os métodos de síntese empregados na obtenção de óxidos metálicos como TiO_2, SiO_2, ZrO_2, etc. destaca-se o processo sol-gel, por ser um método versátil e muito eficiente por conceber elevada homogeneidade química, pois é um processo que emprega baixas temperaturas, e dispõe de diversos parâmetros reacionais (pH, temperatura, catalisadores, tempo de envelhecimento, modo e velocidade de agitação, etc.), os quais podem ser controlados, além de empregar

precursores de elevada pureza, resultando em materiais de alta qualidade. Porém, o elevado custo de alguns precursores e o longo tempo de processamento, e ocasionalmente a não reprodutibilidade, em decorrência da sensibilidade do método diante de pequenas variações de temperatura e umidade do ar, são limitações e desvantagens do processo sol-gel (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988) (BRINKER; SCHERRER, 1990).

A química do processo sol-gel aplica-se às rotas sintéticas em que uma reação em meio homogêneo formado por partículas coloidais ou por cadeias poliméricas estáveis e dispersas em fluido, caracterizada pelo sol, desestabilize o meio reacional de modo controlado devido às alterações das condições físico-químicas da suspensão, resultando na formação de uma estrutura rígida denominada de gel, que ao ser submetido à secagem dá origem a um sólido. A definição do termo sol aplica-se aos coloides estáveis suspensos em um fluido com diâmetro entre 1 e 100 nm, enquanto que o gel é uma estrutura rígida, porém com certo grau de plasticidade que imobiliza o dispersante ou fase líquida em seus interstícios (poros) (BRINKER; SCHERRER, 1990) (PIERRE, 1998b).

O processo sol-gel é caracterizado basicamente por reações de hidrólise e várias reações de condensação (policondensação) de um precursor metálico, de modo que dependendo das condições do meio reacional tais como: temperatura, razão água/precursor, catalisador ácido ou básico, pH, velocidade de agitação, tempo de envelhecimento, etc. formará partículas coloidais ou cadeias poliméricas resultando em um material amorfo ou cristalino com morfologia específica (BRINKER; SCHERER, 1990) (PIERRE, 1998b).

De modo geral, o tipo de reação entre os regentes e os precursores do metal empregado no processo sol-gel, classifica-o como hidrolítico e não-hidrolítico. Assim, o termo hidrolítico emprega alcóxidos ou haletos metálicos que a partir de reações de hidrólise, formam espécies hidrolisadas que ao sofrerem reações de condensação, dão origem às partículas coloidais (sol coloidal) que tendem a se agregarem linearmente resultando em uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) (PIEREE, 1998). Neste tipo de processo hidrolítico, geralmente obtém-se um material amorfo cuja cristalização só ocorre mediante algum tipo de tratamento térmico (BRINKER, 1990).

Por ouro lado, o processo sol-gel não-hidrolítico utiliza reações de polimerização principalmente a partir de precursores como haletos metálicos, ou até

mesmo alcóxidos metálicos, os quais são empregados juntamente com ácidos orgânicos hidrocarboxílicos para formarem quelatos com os cátions metálicos do precursor, que interconectam-se formando cadeias poliméricas (sol polimérico) e posteriormente sob reação de polimerização, evoluem para uma estrutura rígida de cadeias poliméricas (gel polimérico). O polímero formando sob tratamento térmico (calcinação), elimina o material orgânico e cristaliza-se na forma de um óxido. O processo sol-gel não hidrolítico é uma variação do processo sol-gel que é mais conhecido como método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967) (KAKIHANA; YOSHIMUTRA, 1999).

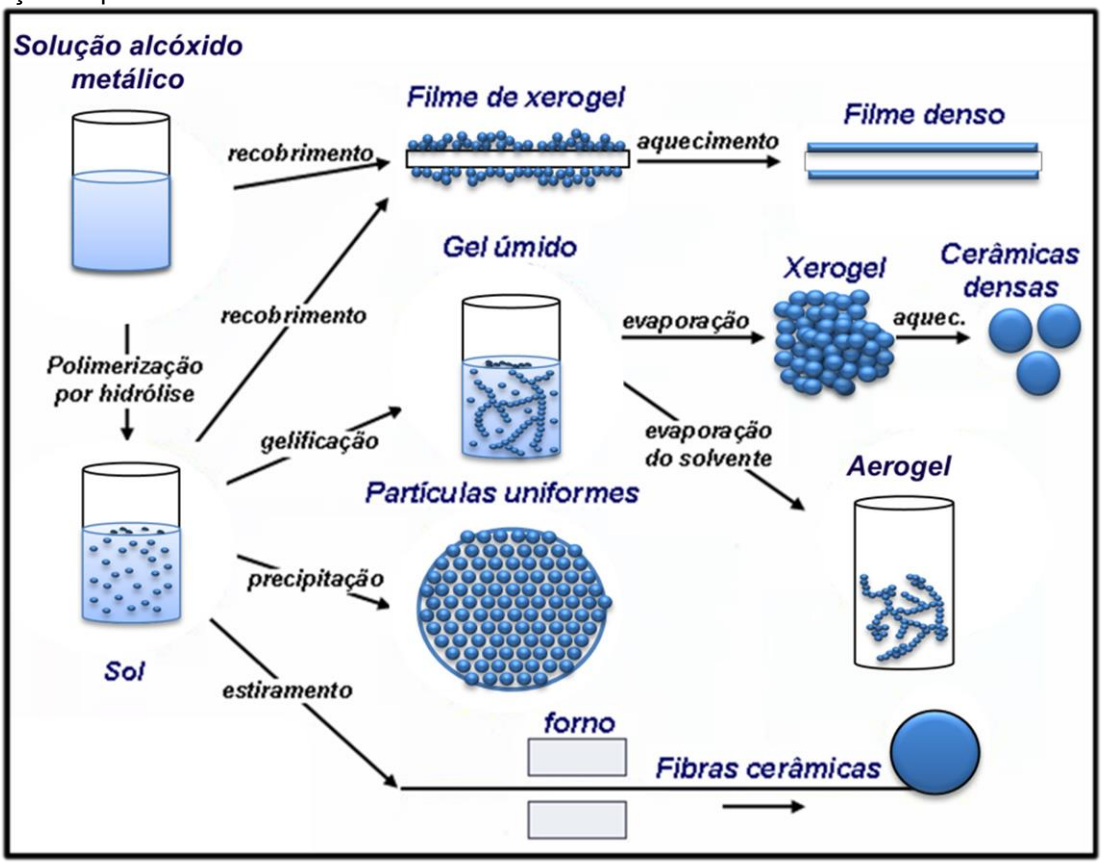
Portanto, o termo sol-gel é mais adequadamente empregado em métodos de síntese, que utilizam um precursor ionizante como um alcóxido metálico, em que as fases sol e gel são formadas a partir de reações de hidrólise e condensação, pois é uma rota mais versátil para a obtenção de soís estáveis (BRINKER; SCHERER, 1990) (HENCH; WEST, 1990).

De modo geral, as quatro principais etapas envolvidas no processo sol-gel que precisam ser amplamente monitoradas e bem conhecidas são: (1) formação do sol nas reações de hidrólise e condensação; (2) reações de policondensação para promover a transição da fase sol para a fase gel; (3) evolução do gel (gelatinização); (4) eliminação da fase dispersa líquida (secagem). Uma última etapa representada por um tratamento térmico pode ser considerada como parte do processo quando se deseja que o produto final possua características cristalinas ou quando o produto final do processo apresenta baixo grau de cristalinidade (BRINKER; SCHERER, 1990) (HENCH; WEST, 1990).

A Figura 17 ilustra todas as etapas do processo sol-gel, possibilitando uma visão ampla do processo, que podem ocorrer desde a mistura do precursor metálico (no caso representado por um alcóxido) com um solvente apropriado, até a obtenção do produto final com características e propriedades previamente planejadas na forma de pó, fibras, filme, etc.

Portanto, dependo da natureza e pureza do precursor metálico, tipo de solvente, quantidade de água, tipo de catalisador, temperatura, etc., as reações presentes no processo sol-gel são descritas, por um complexo mecanismo de reações, sobretudo de reações nucleofílicas representadas pelas reações de hidrólise condensação (LIVAGE et al., 1988) (BRINKER; SCHERER, 1990).

Figura 17 - Etapas envolvidas no processo sol-gel durante a passagem do precursor molecular até a obtenção do produto final.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptada: CHEMAT TECHNOLOGY. **Sol-gel technology**. Disponível em:< http://www.chemat.com/chemattechnology/files/Chemat_Sol-Gel_Brochure-101509.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2014).

2.4.1.1 Processo sol-gel: hidrólise

Os precursores mais utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos de metais de transição, sobretudo os de configuração d^0 como Ti e Zr, são os mais empregados devido à elevada eletronegatividade dos radicais (–OR) que compõem o alcóxido que tendem a estabilizar o metal em seu mais alto estado de oxidação, favorecendo assim o ataque nucleófilico nas reações de hidrólise (LIVAGE; HENRY; SANCHES, 1988) (PIERRE, 1998a).

Os mecanismos propostos para descreverem as reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos metálicos são complexos, devido à variedade de possibilidades em formar distintos arranjos estruturais em decorrência da elevada cinética das reações nucleofílicas (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Apesar das reações de hidrólise e condensação serem as mais importantes, no processo sol-gel a reação de permutação alcoólica entre um alcóxido metálico e

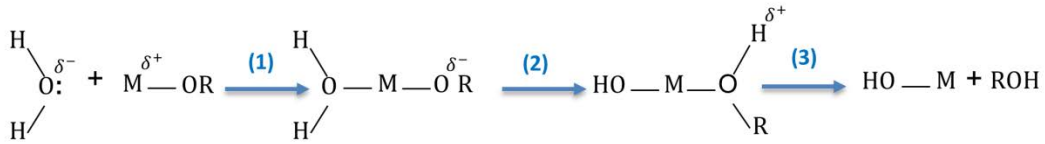
um álcool pode ocorrer antes da hidrólise, desempenhando papel fundamental na estabilidade do precursor na solução (NABAVI et al, 1990). A reação abaixo (7) representa uma reação hipotética de permutação alcoólica de um alcóxido metálico.

$$\mathrm{M(OR)}_z + \mathrm{xR'(OH)} \rightleftarrows \mathrm{M(OR)}_{z-x}\mathrm{(OR')}_x + x\mathrm{ROH} \qquad (7)$$

onde z é a carga do cátion metálico, $(-\mathrm{OR})$ e $(-\mathrm{OR'})$ representam os radicais orgânicos do precursor metálico e do álcool, respectivamente. Nos alcóxidos metálicos, $\mathrm{M(OR)_z}$ (M=metal ou metalóide; R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, *etc*.).

A elevada eletronegatividade do grupo $(-\mathrm{OR})$ favorece os ataques por meio de reações de adição nucleofílica de moléculas de $\mathrm{H_2O}$ ao cátion metálico, representando uma reação de hidrólise. A hidrólise de um alcóxido, dependendo da quantidade de moléculas de $\mathrm{H_2O}$ e da presença de catalisadores ácidos ou básicos no meio reacional, pode ser parcial, gerando espécies do tipo $\mathrm{M(OR)}_{z-x}\mathrm{(OR')}_x$ ou completa, em que todos os grupos $(-\mathrm{OR})$ do precursor são substituídos por grupos hidroxilas $(-\mathrm{OH})$ gerando hidróxidos metálicos (MOH) (LIVAGE; SANCHEZ, 1992) (PIERRE, 1998a).

A reação 8 abaixo representa as etapas que ocorrem na reação de hidrólise de um alcóxido metálico



(8)

A reação de hidrólise apesar de ter uma cinética muito elevada, ocorre basicamente em três etapas. A primeira (1) é descrita por uma reação de adição nucleofílica por meio do ataque de hidroxilas ($\text{-}\mathrm{OH}^{\delta-}$) ao átomo metálico que está positivamente carregado ($\mathrm{M}^{\delta+}$) em virtude da elevada eletronegativadade dos radicais $(-\mathrm{OR})$ ligados a ele. Este ataque nucleofílico conduz ao aumento do número de coordenação do cátion metálico. A segunda etapa (2) consiste na transferência, sem alterar o estado de oxidação, do próton ($\mathrm{H}^{\delta+}$) para o grupo ($\text{-}\mathrm{OH}^{\delta-}$). Por fim, na última etapa (3) ocorre a separação do ligante protonado ao ROH positivamente

carregado, permitindo que o átomo metálico retorne ao seu estado de oxidação mais estável (LIVAGE; HENRY; SANCHES, 1988) (BRINKER; SCHERER, 1990) (LIVAGE; SANCHEZ, 1992).

Entretanto, apenas a primeira etapa da hidrólise é bem conhecida, uma vez que as reações de condensação podem começar antes do término de todas as reações de hidrólise, de modo que grupos alcóxidos $(-\mathrm{OR})$ podem persistir no meio reacional devido à hidrólise parcial, tornando um mecanismo muito complexo de reações (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

O tamanho e a natureza química do grupo alcóxido $(-\mathrm{OR})$, influenciam a velocidade da reação de hidrólise, pois de acordo com a natureza química destes grupos, podem causar efeitos estéricos dependendo da disposição da cadeia do grupamento orgânico (-OR) (ramificada, aromática, cíclica, etc.) impedindo o ataque nucelofílico de moléculas de água retardando a reação de hidrólise (LÉONARD et al., 2008).

Além de desempenhar papel fundamental no processo sol-gel, controlando a etapa de hidrólise, a água também influencia fortemente na morfolofia do produto final, por meio dos mecanismos de nucleação e crescimento que ocorrem na formação das primerias partículas coloidais na reação de hidrólise e condensação (BRINKER; SCHERER, 1990) (HENCH; WEST, 1990).

2.4.1.2 Processo sol-gel: condensação

Como vimos anteriormente, apenas a primeira etapa da hidrólise é bem conhecida, uma vez que as reações de condensação podem ocorrer prematuramente e simultaneamente à hidrólise, dependendo das condições físico-químicas do meio reacional. Logo, as reações de condensação por meio de mecanismos de nucleação e crescimento formam os núcleos de partículas primárias (sol coloidal) a partir da agregação linear das espécies hidolisadas e/ou parcialmente hidrolisadas formadas na hidrólise (GOTIC et al., 1996).

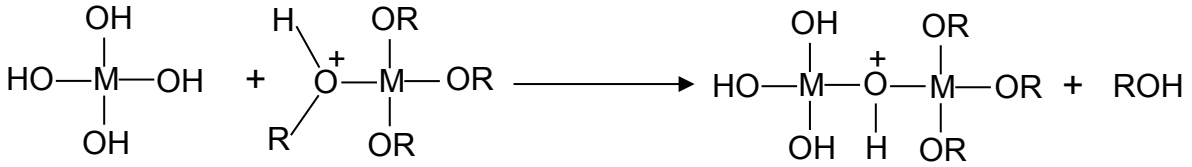
Em virtude da elevada reatividade dos ligantes hidroxos (M-OH) formados na hidrólise, quando estas espécies estão presentes em determinada concentração no meio reacional, a hidrólise será interrompida, promovendo na sequência a ocorrência das reações entre as espécies hidrolisadas para formar as ligações (–O–

M–O–), dando início às reações de condensação por meio de dois processos complexos, denominados de olação ou oxolação (PIERRE, 1998a).

Na olação, uma espécie M-OH reage com uma molécula solvatada do precursor metálico, por meio de um ataque nucleofílico do oxigênio da espécie nucleófila (M-OH) ao centro metálico da outra molécula, que contém como ligantes, espécies ($-H_2O^+$ ou $-R^+OH$) liberando uma molécula de água ou de álcool, dependendo do tipo de ligante (BRINKER; SCHERER, 1990). O produto da reação de condensação via olação, forma pontes hidroxo entre dois centros metálicos a partir da remoção dos ligantes da esfera de coordenação, de acordo com as seguintes reações:



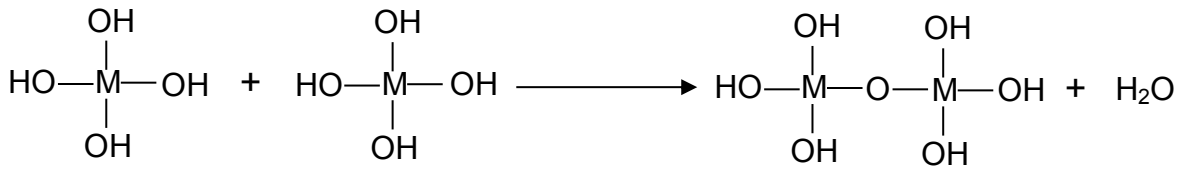
(9)



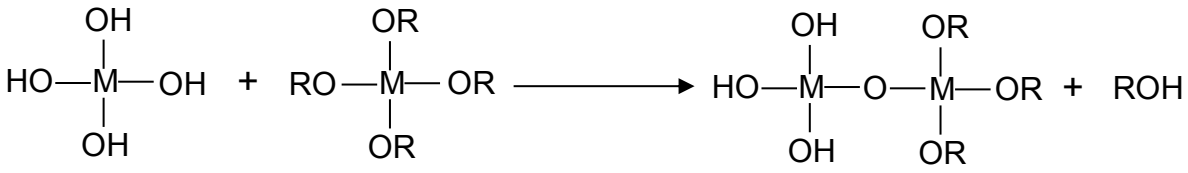
(10)

A condensação via oxolação, ocorre na ausência de ligantes ($-H_2O^+$ ou $-R^+OH$) na esfera de coordenação do metal, a qual envolve reações entre duas espécies hidroxo (M-OH), ou entre espécies M-OH e uma espécie não hidrolisada do precursor, formando pontes de oxigênio entre dois centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal está sob um regime de saturação, ocorre uma reação de substituição nucleofílica em duas etapas. A primeira (reação 11) consiste na adição nucleofílica do átomo de oxigênio da espécie nucleófila (M-OH) ao centro metálico de outra espécie M-OH, ou de uma espécie M-OR (reação 12), esta última espécie está presente caso a hidrólise seja parcial, formando pontes OH instáveis.

Na segunda e última etapa, os grupos de saída dão origem a moléculas de água ou de álcool, e ligações do tipo pontes de oxigênios são estabelecidas entre os centros metálicos (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988) (SANCHEZ et al, 1988) (BRINKER; SCHERER, 1990) (HIRATSUKA, SANTILLI; PULCINELLI, 1995) (PIERRE, 1998a).



(11)



(12)

O produto das reações de condensação formam as ligações (–M–O–M–), seja via oxolação ou olação, e dependo da cinética e da extensão da reação de codensação, uma quantidade de ligações (–M–O–M–) é estabelecida, dando origem a uma rede extensa MO_n, liberando basicamente água e álcool como produtos de ração. Portanto, as reações de hidrólise e as primeiras reações de condensação formam os núcleos de partículas primárias de MO_n, ou seja, a fase sol.

Imediatamente após a condensação o tempo requerido para que o sistema, por meio dos mecanismos de nucleação e crescimento, atinja tamanhos suficientes para formar as primeiras partículas para iniciar o processo de formação do sol, dependerá das condições físico-químicas do meio reacional. Este etágio de formação da fase sol também é conhecido como peptização (BRINKER; SCHERER, 1990).

A peptização pode ser catalisada com adição de íons peptizantes no meio reacional. Neste sentido, ácidos e bases são catalisadores que fornecem espécies H^+ e OH^- que podem atuar como íons peptizantes, de modo que estes íons tendem a um equílibrio entre os íons dissolvidos e adsorvidos à superfície dos primeiros grãos de MO_n em solução, acelerando os mecanismos de nucleação e crescimento e

consequentemente a formação do sol (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994) (YI; SAYER, 1996).

A presença de catalisadores ácidos e básicos promovem alterações nas cinéticas de hidrólise e condensação, bem como na estrutura do produto final. Em meio ácido as reações de hidrólise tendem a ocorrer por meio de mecanismo eletrofílico, ao passo que em meio alcalino, ocorrem via mecanismo nucelofílico (SANCHEZ et al., 1988).

Os catalisadores ácidos agem diretamente em solução protonando as cargas negativas do grupo alcóxido, o que acarreta no aumento da cinética da hidrólise, favorecendo a ocorrência das reações de condensação, devido à maior facilidade dos íons H_3O^+ em protonar as espécies parcialmente hidrolisadas gerando bons grupos de saídas, sem que seja a necessidade de transferência do próton na etapa de transição da hidrólise (BRINKER; SCHERER, 1990).

Dessa forma, as reações de condensação em meio ácido são preferencialmente direcionadas para regiões terminais da cadeia, favorecendo a obtenção de cadeias poliméricas extensas e com baixo grau de reticulação das cadeias –M–O–M–, ou seja, pouco ramificadas (LIVAGE; SANCHEZ, 1992).

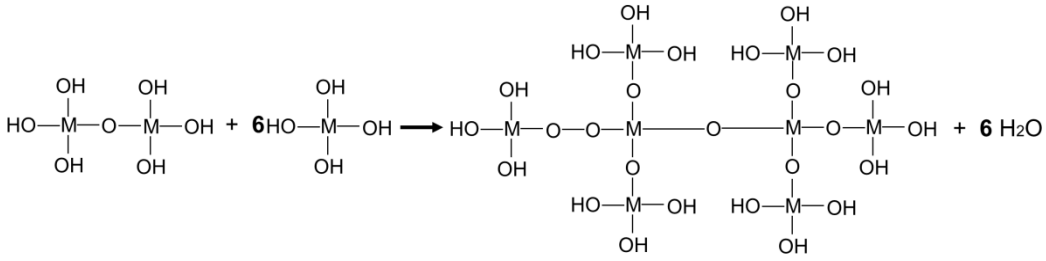
Por outro lado, em meio alcalino tende a formar fortes espécies nucleófilas por meio da despotonação de um grupo hidroxo (M-OH). Logo, tanto a condensação quanto a hidrólise, sob ação de um catalisador básico, sofrem preferencialmente ataques nucleofílicos direcionados para centro das cadeias, e não pelas extremidades, favorecendo a formação de cadeias mais compactas e ramificadas (LIVAGE; SANCHEZ, 1992) (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994) (YI; SAYER, 1996).

Por fim, terminado todo o processo de peptização com ou sem ação de catalisadores, o sol será formado de modo que na sequência sofrerá transição para a fase gel à medida que as reações de condensação ocorrem.

Portanto, após ocorridas várias reações de condensação (policondensação), um número maior de múltiplas ligações (–M–O–M–) são estabelecidas dando origem a um arranjo tridimensional poroso e rígido, ou seja, a fase gel, a qual matém uma fase dispersa adsorvida no interior de seus poros (HENCH; WEST, 1990) (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

A reação abaixo (13) representa uma das possíveis reações policondensação que podem ocorrer, na qual espécies M-OH reagem com o produto de uma reação de olação (reação 11), dando origem a uma rede tridimensional de MO_n ainda maior

e mais esturalmente organizada e interconectadas por múltiplas ligações cruzadas –M-O-M–, que no caso da condensação via olação, libera água que permanece retida no interior (poros) desta estrutura.



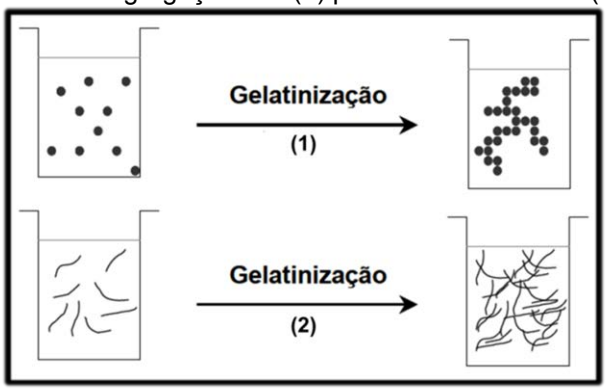
(13)

Após formada a fase gel por toda a extensão do meio reacional, este evolui ainda mais com o tempo, que determinará o tamanho e a extensão das ligações (–M–O–M–). A este processo de evolução da fase gel denomina-se de gelatinização.

2.4.1.3 Processo sol-gel: gelatinização e secagem

No início da transição sol→gel, o sistema, a princípio, possui praticamente a mesma viscosidade da fase dispersa, uma vez que o sistema neste estágio é formado apenas por pequenas partículas coloidais dispersas ou por cadeias poliméricas, dependo da natureza do precursor do metal (Figura 18). Na sequência ocorre a aglomeração destas partículas ou moléculas, formando pequenas cadeias ramificadas. Com o tempo, regiões de microgel são formadas, conferindo ao sistema uma densidade e índice de refração próximos da fase dispersante. Quando estas regiões de microgel se interconectam originando grandes estruturas, ocupando metade do volume total definido pelo sistema (solução), a viscosidade tende ao infinito e o sol atinge o ponto de gel. A partir deste ponto (gelatinização), o gel se desenvolve por meio do crescimento conjunto destas grandes estruturas, o que resultará na formação de uma enorme rede tridimensional que ocupará todo o volume compreendido pelo sistema (SAKKA; KAMIYA, 1982) (BRINKER et al., 1982).

Figura 18 - Etapa de gelatinização de acordo com as características do precursor e consequentemente com o modo e agregação das (1) partículas coloidais e (2) cadeias poliméricas

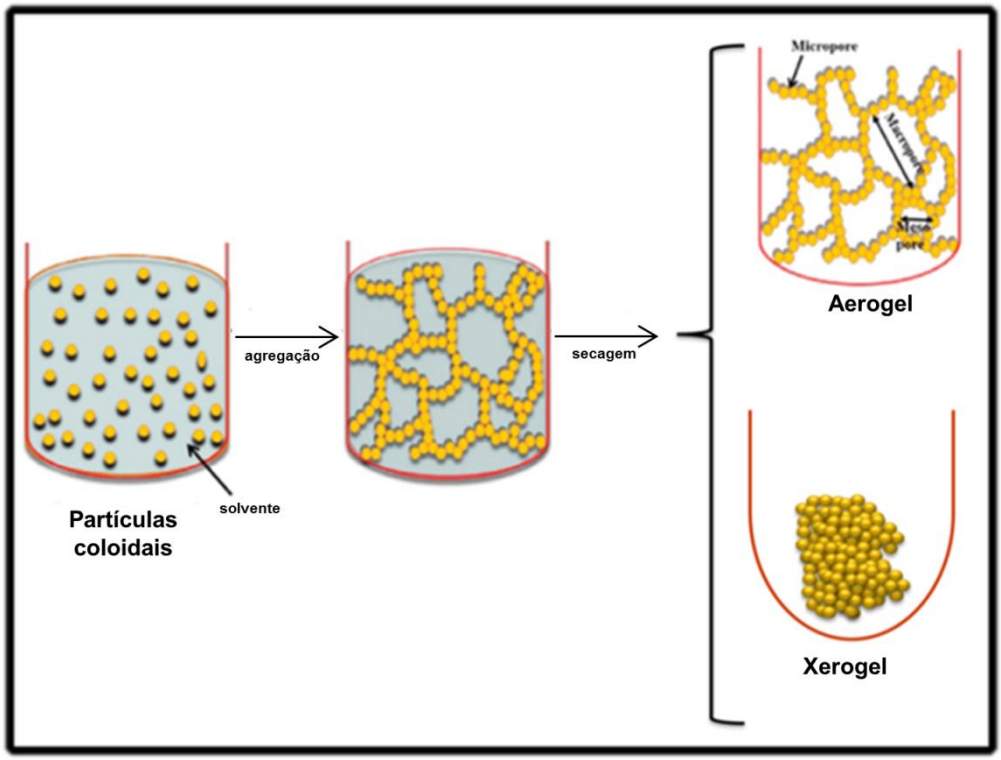


Fonte: HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI; C. V.; PULCINELLI, S. C. O. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quím. Nova**, v. 18, n.2. p. 171-180, 1995).

Após a gelatinização, á medida com que a fase dispersa composta pelo solvente e produtos liberados nas reações de hidrólise e condensação, como água e álcool, são eliminados do sistema por um processo denominado de secagem, a estrutura do gel torna-se cada vez mais rígida até se transformar em um sólido. Esta etapa do processo é crítica e deve ser muito bem controlada, uma vez que neste momento do processo é possível observar macroscopicamente no material a ocorrência de eventos tais como: encolhimento progressivo, densificação; desenvolvimento de tensão e fragmentação (KICKELBILK, 2007).

Quando o processo de secagem é realizado em condições normais de temperatura e pressão, uma condição de evaporação normal da fase dispersa contida no meio reacional, bem como da parcela contida nos poros, ocorre de modo que forças capilares podem atuar no sistema criando uma interface líquido-gel nos poros gerando pressões capilares que conduzem ao encolhimento do gel de modo a obter um xerogel (Figura 19). Caso o precursor do processo seja um alcóxido metálico, o xerogel compreende um óxido hidratado contendo várias impurezas provenientes dos grupos orgânicos do precursor, dos catalisadores ou dos templetes, caso estes últimos forem empregados. Por outro lado, sob condições moderadas de pressão e temperatura na etapa de secagem, o solvente é removido de modo que a rede do gel não colapsa, e um aerogel de baixa densidade é obtido (BRINKER; SCHERER, 1990) (HENCH; WEST, 1990).

Figura 19 - Etapa de gelatinização e secagem de um sol coloidal dando origem a um xerogel e/ou aerogel.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado: NAHAR, L.; ARACHCHIGE, I. U. Sol-gel methods for the assembly of metal and semiconductor nanoparticles. **JSM Nanotechnol. Nanomed.**, v. 1, n. 1, p. 1004-1/1004/6, 2013)

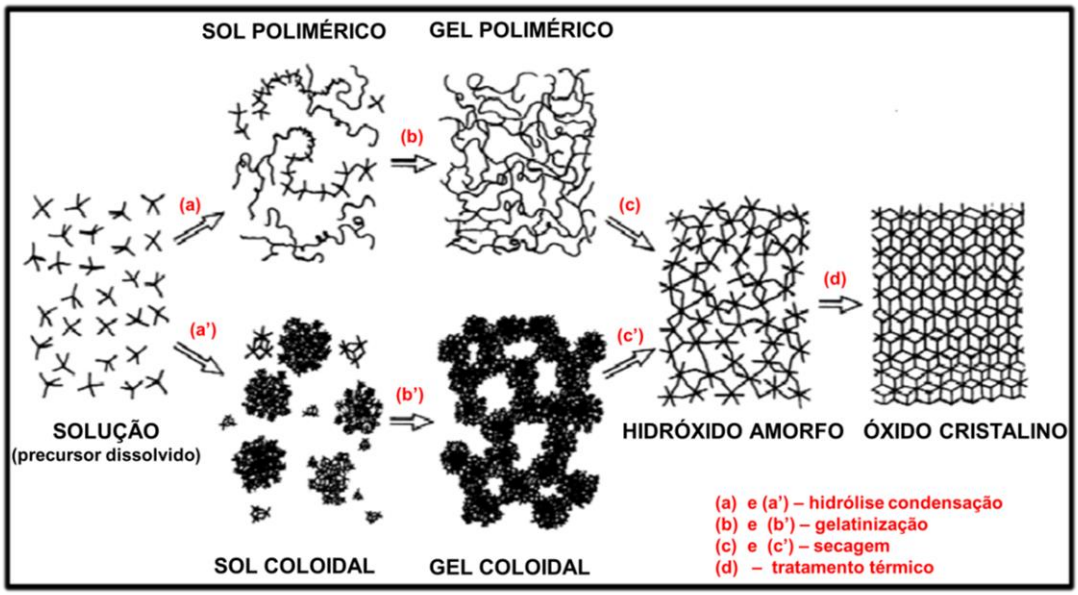
Logo, o controle da etapa de secagem é fundamental para obter um material com característica desejada, bem como para evitar a ocorrência de eventos que tendem a formar um material frágil. Neste sentido, o controle de dois parâmetros são fundamentais nesta etapa, a temperatura e o tempo de processamento. Geralmente, após a secagem obtém-se um material com fases metaestáveis, incluindo as amorfas, ou com baixo grau de cristalinidade (BRINKER; SCHERER, 1990).

Por fim, a Figura 20 exibe um esquema resumido das principais etapas envolvidas no processo sol-gel a partir de duas rotas nas quais a formação das fases sol e gel dependem da natureza do precursor.

Na Figura 19, a rota (a'-c') representa o processo a partir de um precursor ionizado (método hidrolítico) que gera as fases sol e gel com características coloidais. Enquanto que a rota (a-c), precursores não ionizados (não hidrolítico) formam fases (sol e gel) poliméricas. A partir do ponto de formação do gel, independente da rota, a sequência do processo sol-gel, que consiste na secagem dos géis, geralmente resulta em um material amorfo na forma de um hidróxido

metálico, que ao ser submetido a tratamento térmico (d) cristaliza-se na forma de um óxido.

Figura 20 - Esquema das principais etapas e reações contidas no processo desde o preparo do precursor. até a obtenção do gel e posterior obtenção de um material cristalino sob tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado : WESTIN, G. **A study of sol gel preparation on Mn-Sb oxides via bimetallic alkoxides or mixed acetate-alkoxide routes**. Stockholm: Stockholm University, 1994. 116 p. (Chemical communications, v. 4).

A etapa de cristalização por tratamento térmico via calcinação, por exemplo, não faz parte do processo sol-gel uma vez que ela é realizada após a secagem do gel, que representa o fim do processo. No entanto, existe a possibilidade de efetuar um tratamento térmico ainda nas etapas de hidrólise ou condensação para catalisar a formação de espécies hidrolisadas, e assim favorecer a evolução destas espécies para um agregado de partículas coloidais ou cadeias poliméricas na condenação, obtendo dessa forma, o gel desejado. Neste sentido, métodos hidrotérmicos podem ser empregados para catalisar as reações de hidrólise e condensação, e concomitantemente promover a cristalização do produto final.

2.4.2 Métodos hidrotérmicos : aspectos gerais

O método hidrotérmico ou técnica hidrotérmica se popularizou, atraindo o interesse de diferentes áreas da ciência e tecnologia, particularmente nos últimos 20 anos. O termo hidrotermal possui origem geológica, cujo primeiro indivíduo a fazer menção ao termo foi o Geólogo Britânico Sir Roderick Murchison (1792–1871) em

meados do século XIX. Este termo era usado para descrever os efeitos da água sob condições de elevada temperatura e pressão que ocorriam na crosta terrestre conduzindo a formação de rochas e minérios (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001b). Neste contexto, a busca da compreensão a respeito da formação de minérios na natureza sob condições hidrotérmicas, estimulou geólogos da época a desenvolver aparatos baseados na técnica hidrotérmica.

Em 1845 Schafthaul publicou o primeiro artigo científico reportando a obtenção de cristais de quartzo a partir da precipitação do ácido silícico em condições hidrotérmicas, conduzidas em um digestor de Papin (YOSHIMURA; SUDA, 1994) (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001b). O sucesso da síntese hidrotérmica reportada no artigo logo ganhou destaque entre os geólogos, mineralogistas e engenheiros da época tornando a técnica mais popular em laboratórios para simular as condições naturais existente na crosta terrestre para a formação de cristais sintéticos (RIMAN; SUCHANEKB; LENCKA, 2002).

No entanto, mesmo com todos estes progressos até o início da década de 90, ainda não havia uma definição global a respeito da síntese hidrotérmica. Morey e Niggli (1913, p. 1086) estabeleceram que a técnica hidrotérmica é uma reação que ocorre em água em condições próximas à temperatura crítica da água (~370°C) confinadas em um sistemas de bombas fechadas de alta pressão. No ano de 1970, Laudise definiu que a síntese hidrotérmica consiste no crescimento de cristais inorgânicos a partir de uma solução aquosa à temperatura ambiente ou próxima da ambiente (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001b). Em 1973, Lobachev estabeleceu que o grupo de métodos em que a cristalização é realizada sob aquecimento e altas pressões é definido como processo hidrotérmico (DEMYANETS; LOBACHEV, 1973). Rabenau (1985, p. 1026) propôs que métodos hidrotérmico são reações heterogêneas sob condições (>100 °C e >1 atm) na presença de solventes aquosos. Roy (1994, p.11) sugeriu que a síntese hidrotérmica tem necessariamente a água como catalisador e ocasionalmente um componente na fase sólida, os quais estão submetidos à elevada temperatura (>100 °C) e pressão (maior do que poucas atmosferas de pressão). Em 1992, Byrappa determinou que a síntese hidrotérmica é qualquer reação heterogênea que ocorre em meio aquoso processada acima da temperatura ambiente e sob pressão superior a 1 atm (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001b).

No entanto, foi em 1994 que Yoshimura propôs a definição mais ampla e aceita sobre a síntese hidrotérmica, a qual representa qualquer reação química heterogênea sob condições de temperatura e pressão (>100 °C e >1 atm) na presença de solventes aquosos ou não, condicionadas em sistemas fechados (autoclaves, reatores, bombas, etc.) para promover solubilização e/ou cristalização de compostos praticamente insolúveis em condições normais. Neste sentido, uma variante nos métodos hidrotérmicos são as reações em que o solvente não é a água, como por exemplo o uso de álcoois, logo recebem a denominação de métodos solvotérmicos ou solvotermais (YOSHIMUR; SUDA, 1994).

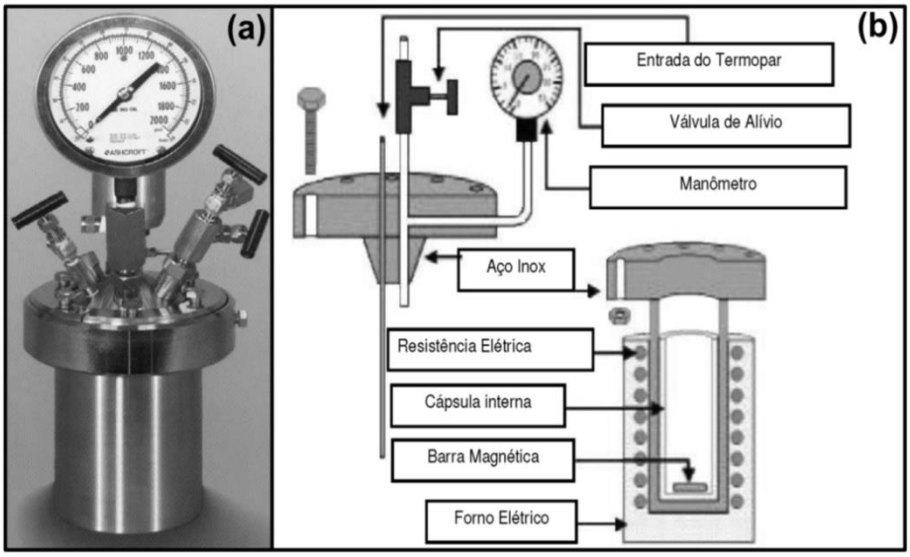
De modo geral, os métodos hidrotérmicos ou solvotérmicos operam sob regime de temperatura e pressão elevadas em sistemas fechados (autoclaves), permitindo que o solvente permaneça no estado líquido em temperaturas maiores do que seu ponto de ebulição, ou seja, dependo das condições termodinâmicas empregadas neste sistema fechado, há um equilíbrio entre a fase gasosa e a líquida, de modo que o sistema atinge um estado de fluido supercrítico que eleva a cinética da reação devido ao aumento dos eventos de colisão entre as partículas, que ocasionam no aumento significativo da solubilidade de precursores de difícil solubilização (LAUDISE; BALLMAN, 1961) (RABENAU, 1985).

Outro fator interessante e de certa forma vantajoso no que se diz respeito aos eventos que ocorrem nos processos hidrotérmicos, reside no fato de que na presença de fases amorfas em solução, as condições hidrotérmicas de temperatura e pressão, favorecem a ocorrência simultânea de processos de cristalização, reprecipitação e redissolução das espécies em solução (BALLMAN; LAUDISE, 1965) (OSKAM et al., 2002).

O aparato experimental de uma síntese hidrotérmica convencional consiste basicamente de um reator de aço inox, onde um recipiente inerte é posto em seu interior. A Figura 21 exibe uma imagem de um reator convencional e um esquema dos principais componentes deste reator hidrotérmico. Dependendo dos reagentes utilizados na síntese, pode-se utilizar, ao invés de uma recipiente de Politetrafluoretileno (PTFE), um recipiente de vidro no mesmo formato. O PTFE é mais usado em sínteses as quais empregam ácidos ou bases fortes, para evitar ataques químicos á parede do recipiente. O reator é lacrado com uma tampa que contém um manômetro, para monitorar a pressão da reação, uma válvula de segurança previamente calibrada para ser acionada quando a pressão ultrapassar o

valor estabelecido como valor de segurança e um termopar para controlar a temperatura do meio reacional (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001a).

Figura 21 - Reator hidrotérmico de aço inox (a). Detalhes dos principais componentes do reator (b)



Fonte: (a) BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Apparatus. In: _____. **Handbook of hydrothermal technology**. Norwich: Noyes Publications, 2001a. Chap. 3, p. 82-151. (b) MOURAO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

O aquecimento de um sistema hidrotérmico convencional é efetuado por uma fonte externa, a qual pode ser um banho de óleo, uma manta de aquecimento ou uma resistência elétrica, de modo que nestes três exemplos citados o aquecimento ocorre por condução térmica, em que a transferência de calor dependerá, sobretudo, da condutividade térmica dos materiais que constituem o reator e o recipiente que suporta a solução. Neste tipo de aquecimento, as regiões da solução em contato com as paredes do recipiente e do reator aquecerão mais rapidamente, resultando em um gradiente térmico no meio reacional. Em decorrência desta diferença de temperatura ao longo do meio reacional, correntes de convecção surgem no interior da solução que tendem ao equilíbrio com o tempo, mantendo assim, a temperatura constante em todo o meio reacional (SCZANCOSKI, 2008) (BARRADO, 2008).

A grande desvantagem do aquecimento condutivo empregado nas sínteses hidrotérmicas convencionais, reside no longo tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico, e sobretudo, pelo gradiente térmico gerado devido às correntes de convecção no interior da solução (CLARK, 1996) (CHENG et al., 1997). Outro ponto desfavorável é de limitar o emprego de reagentes voláteis, como alguns metais

calcogênios, os quais devido à lenta taxa de aquecimento são praticamente inviáveis no método hidrotérmico por aquecimento condutivo (WHITTAKER; MINGOS, 1992).

Entretanto, o avanço tecnológico permitiu a evolução de vários setores tanto da ciência quanto industrial, que refletiu na evolução dos métodos hidrotérmicos, de modo que o design de novos reatores concomitantemente ao advento e adaptação de novas formas de aquecimento, principalmente via radiação micro-ondas, traçaram novos rumos para as sínteses hidrotérmicas.

2.4.2.1 Métodos hidrotérmicos assistidos por micro-ondas

Durante a Segunda Grande Guerra Mundial, o uso das radiações micro-ondas foi extremamente explorado e desenvolvido para fins militares, mais precisamente dirigidos para o desenvolvimento de dispositivos de telecomunicação, como por exemplo, os radares, que conduziu, anos mais tarde, na criação de fornos domésticos de micro-ondas, inserindo uma nova concepção no aquecimento da matéria para diversos fins (GALEMA, 1997).

As primeiras aplicações em pesquisa na área de química ocorreram no início da década de 70, em que uma descarga elétrica gerada por um gás gerou micro-ondas que foram aplicadas em experimentos para decomposição de moléculas orgânicas (álcoois, cetonas, ésteres, etc.) (LIU; WIGHTMAN, 1971). Em 1986, quando foram observados aumentos significativos das cinéticas em reações realizadas sob a exposição de micro-ondas, empregando um forno convencional de micro-ondas, é que o uso das radiações micro-ondas na química ganhou considerável atenção, inserindo assim um novo procedimento de aquecimento baseado nas propriedades dielétricas dos materiais (GEDYE; RANK; WESTAWAY, 1991) (HICKS; MAJETICH, 1995).

Apesar da grande expectativa gerada pela aplicação das radiações micro-ondas na ciência, mais precisamente na química, surgiram paralelamente grandes discussões a respeito da compreensão deste tipo de aquecimento e quais os efeitos associados a este tipo de radiação sobre a matéria (STUERGA; GAILLARD, 1996) (GALEMA, 1997). Entretanto, com o avanço das pesquisas utilizando o aquecimento por micro-ondas, os pesquisadores perceberam algumas vantagens em relação ao aquecimento condutivo, como por exemplo, o aquecimento uniforme e mais rápido

da amostra ou da solução, acelerando os mecanismos de difusão e, consequentemente, diminuindo o tempo de processamento, garantindo assim economia energética (SCHANCE, 2003) (OGHABEI; MIRZAEE, 2010) (KITCHEN et al., 2014).

Processos térmicos que empregam as radiações micro-ondas fornecem um aquecimento mais homogêneo no meio reacional, quando comparados ao processo de aquecimento condutivo, pois este último além de ser lento, o processo de transferência de energia depende de correntes de convecção no meio reacional e da condutividade térmica do material o qual está sendo utilizado no aquecimento (MINGOS; BAGHURST, 1991) (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009) (COZZOLI et al, 2011).

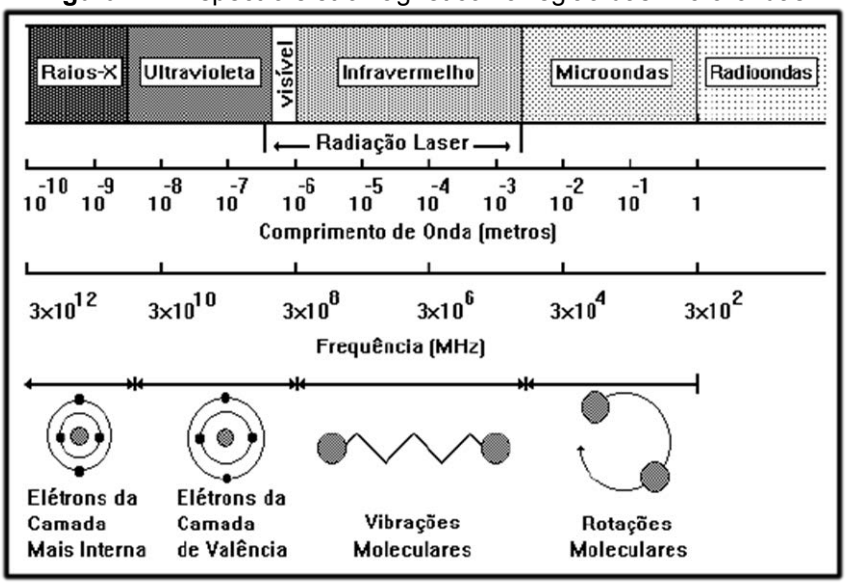
Neste sentido, buscando resolver os problemas dos gradientes térmicos e da lenta taxa de aquecimento nas sínteses hidrotérmicas convencionas, foi que pesquisadores começaram a empregar a radiação micro-ondas nos métodos hidrotermais. Abu-Sharma et al. (1975, p. 1475) reportaram que alguns minerais inorgânicos podem ser dissolvidos em ácidos mais rapidamente até por uma ordem de grandeza, quando submetidos à radiação micro-ondas em condições hidrotérmicas (< 200°C, 10–20 bars). Similarmente, o emprego da radiação micro-ondas em condições hidrotérmicas, provocou o aumento da cinética de reação, por duas ordens de grandeza, na precipitação de vários metais a partir de polióis na síntese de ferritas, materiais fósforos, etc. (KOMARNENI; ROY; LI, 1992).

A região do espectro eletromagnético que compreende as micro-ondas cobre uma faixa de frequências entre 300 a 300.000 MHz, localizadas logo após o regime das frequências do Infravermelho (Figura 22). Fornos domésticos ou industriais operam com frequências de 900 MHz ou 2,45 GHz. Geralmente, para fins domésticos e científicos o uso das micro-ondas opera com 2,45 GHz (STUERG, 2006).

A Tabela 2 mostra um comparativo entre as energias de ligação de diferentes naturezas as quais estão envolvidas em uma reação química. A energia associada à frequência de 2,45 GHz é da ordem de 10^{-5} eV, logo esta frequência não é suficientemente energética para promover o rompimento de ligações (iônicas, covalentes, ligações de hidrogênio, etc.) além de ser menor do que a energia associada ao movimento Browniano. Entretanto, o emprego das micro-ondas na frequência de 2,45 GHz é capaz de provocar a rotação de moléculas polares, e

assim causar o aquecimento do sistema por um mecanismo denominado de rotação dipolar.

Figura 22 - Espectro eletromagnético na região das micro-ondas



Fonte: NOGUEIRA, A. R. et al. Digestão de amostra assistida por micro-ondas. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., 2000, São Carlos. **Anais**... São Carlos: UFSCar: São Paulo : Fapesp, 2000. p. 106-149. Disponível em :< www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/46958/1/Binder1.pdf> Acesso em: 10 out. 2014.

Tabela 2 - Comparativo entre as energias associadas às ligações químicas, ao movimento Browniano e a frequência de uma radiação micro-ondas (MO) normalmente empregada sem sínteses químicas

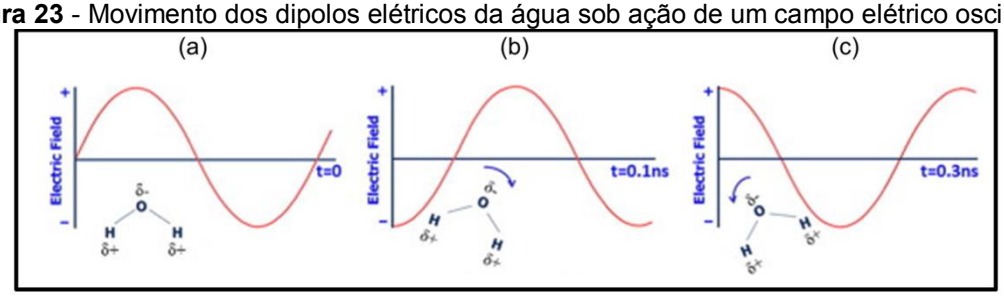
	Movimento Browniano	Ligação de hidrogênio	Ligação covalente	Ligação iônica	Frequência (MO)
Energia (eV)	~0.0017(200 K)	~0,04-0,44	~4,51 (C-H); ~3,82 (C-C)	~7,6	10^{-5}

Fonte: STUERG, D. Fundamentals of microwave: Matter interactions. In:_____. Microwave in organic synthesis. Willey-VCH Verlag GmbH & Co, Whinheim, 2006. Cap. 1, p. 1-61.

Em síntese via úmida, o processo de aquecimento por micro-ondas é governado dois principais mecanismos, o primeiro é resultante da interação dos dipolos moleculares com as micro-ondas (polarização dipolar ou rotação dipolar) e o segundo emerge da interação entre espécies eletricamente carregadas com as micro-ondas (condução iônica). Enquanto os dipolos presentes na reação (moléculas de solventes ou reagentes polares) estão envolvidos nos mecanismo de aquecimento por polarização dipolar, as partículas carregadas em solução (normalmente íons) contribuem para o aquecimento por condução iônica. É possível que em uma mesma solução, ocorra aquecimento pelos dois mecanismos simultaneamente (GABRIEL, et al., 1998) (KINGMAN; AL-HARAHSHEH, 2004).

A Figura 23 ilustra a interação de uma molécula de água sob ação de um campo elétrico oscilante radiação micro-ondas.

Figura 23 - Movimento dos dipolos elétricos da água sob ação de um campo elétrico oscilante.



Fonte: KAPPE, CO. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Mircowave synthesis: an introdction. In:_____. **Practical microwave synthesis for organic chemists**: strategies, instruments, and protocols. Ed. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009a. v.1, Cap. 1, p. 1-9.

Em t=0 s não há variação do campo elétrico e a molécula está na posição em equilíbrio (a). Em t=0,1 ns a polarizabilidade da molécula faz com que o dipolo se oriente na direção do campo elétrico atuante (b). Em t=0,3 ns, o dipolo tende a retornar a sua posição de equilíbrio inicial, antes que ocorra nova interação com o $\vec{E}$ reorientando-se novamente (c). Entretanto, se os dipolos não possuem tempo suficiente para realinharem-se com o campo elétrico oscilante (radiação de alta frequência) ou reorientam-se rapidamente (radiação de baixa frequência) então nenhum aquecimento irá ocorrer por polarização dipolar. Esta dependência do tempo de orientação dos dipolos com a frequência do $\vec{E}$, na eficiência do aquecimento, é descrita por um parâmetro físico denominado de tempo de relaxação (KAPPE, DALLINGER; MURPHREE, 2009).

Contudo, existe uma razão prática para que os fornos convencionais de micro-ondas utilizem uma radiação com frequência de 2,45 GHz, uma vez que a maioria dos alimentos aquecidos no forno utiliza ou são compostos parcialmente de água. Para os dipolos das moléculas de água, esta frequência é adequada para dar tempo suficiente para provocar o movimento cíclico de orientação e desorientação (retorno a posição inicial), resultando assim, na rotação das moléculas e consequentemente no aquecimento (MINGOS; BAGHURST, 1991) (GALEMA, 1997). (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009b).

O tempo de relaxação, além de estar relacionado com a frequência do campo elétrico, depende da geometria e tamanho da molécula dipolar, assim como da natureza das interações intermoleculares. Neste sentido, o tempo de relaxação

considerando um movimento rotacional de moléculas esféricas é dado pela seguinte expressão (KINGMAN. AL-HARAHSHEH, 2003) (STUERGA, 2006).

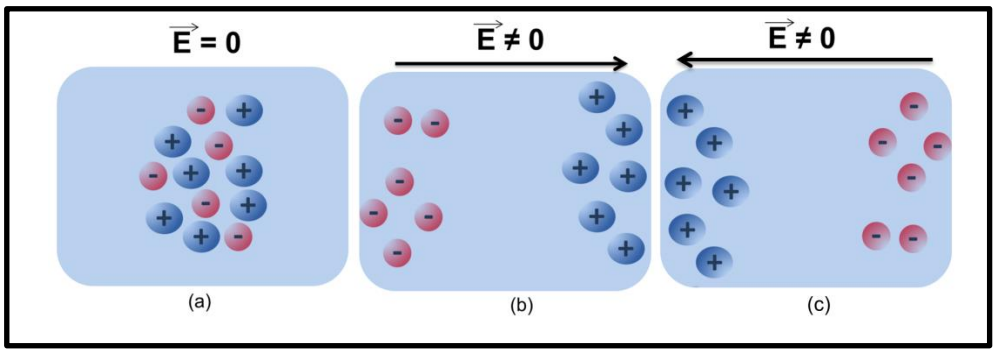
$$\tau = \frac{4\pi r^3 \eta}{kT} \qquad (14)$$

onde r é o raio da molécula, η é a viscosidade do meio, k representa a constante de Boltzmann e T à temperatura do sistema.

No aquecimento por condução iônica, os íons (ânions e cátions) em solução representam partículas carregadas que na presença de um campo eletromagnético oscilante (micro-ondas) tendem a migrar para direções opostas no meio reacional devido à atração eletrostática gerada pela diferença de potencial do campo elétrico. Esta migração iônica em direções opostas dos íons muda á medida que o campo oscila, gerando colisões entre os íons, resultando em dissipação de calor pra a solução (LEADBEATER; TORENIUS, 2002) (OBERMAYER; KAPPE, 2002).

A Figura 24 ilustra uma representação simples do mecanismo de condução ou migração iônica de aquecimento por radiação micro-ondas

Figura 24 - Mecanismo de condução iônica no aquecimento por micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (Adaptado: NOGUEIRA, A. R. et al. Digestão de amostra assistida por micro-ondas. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., 2000, São Carlos. **Anais**... São Carlos: UFSCar: São Paulo : Fapesp, 2000. p. 106-149. Disponível em :< www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/46958/1/Binder1.pdf> Acesso em: 10 out. 2014.

. Em (a) os íons em solução estão em movimento Browniano de modo que não há presença de um campo elétrico atuando sobre o sistema. À medida que um campo elétrico oscilante começa a atuar sobre a solução (a) e (b), cátions e ânions migram em direções opostas repetidas vezes, provocando fricção entre estes íons, dissipando assim, energia na forma de calor para a solução, enquanto o campo

estivar oscilando em determinada frequência (GABRIEL, et al., 1998) (KINGMAN S.W; AL-HARAHSHEH, 2004) (COZZOLI et al., 2011).

Estes efeitos de condução iônica serão mais expressivos se na solução há uma concentração ideal de íons que possuem elevada mobilidade iônica ou se o aquecimento é conduzido em líquidos iônicos. De forma análoga, no mecanismo de rotação dipolar a quantidade de calor gerada por este mecanismo dependerá, além da frequência da radiação micro-ondas, da natureza do dipolo das espécies em solução para interagir com o campo oscilante, ou seja, da capacidade destas espécies em converter energia das micro-ondas em energia térmica.

Neste sentido, a habilidade de um material sólido ou um solvente em converter a energia contida na radiação micro-ondas em calor, é determinada por um parâmetro físico denominado de tangente de perda (tan δ), o qual está relacionado com as propriedades dielétricas do material (GALEMA, 1997) (KAPPE, 2004).

Esta tangente de perda é obtida pela razão (tan $\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$) onde ε'' representa o termo dissipativo ou perda dielétrica, dada pela permissividade dielétrica do material ou solvente que indica a capacidade de absorver e converter energia eletromagnética em energia térmica. Enquanto ε', corresponde ao termo capacitivo determinado pela constante dielétrica, que indica a polarizabilidade da molécula, ou seja, a capacidade que os dipolos possuem de se alinharem ao campo elétrico oscilante. Portanto, mesmo no mecanismo de rotação dipolar a capacidade das moléculas em absorver energia das micro-ondas e converte-las em calor, dependerá também das propriedades dielétricas do meio. Por isso o aquecimento pode ser melhor denominado como aquecimento por perda dielétrica (GABRIEL, et al., 1998) (GALEMA, 1997) (MINGOS; BAGHURST, 1991) (LEADBEATER; TORENIUS, 2002).

A Tabela 3 exibe alguns valores de tangente de perda para a maioria dos solventes utilizados em síntese química. De acordo com os valores de tangente de perda, os solventes ou materiais podem ser classificados como fortes absorvedores (tan δ > 0,5), moderados (tan δ ≈0,1-0.5) e fracos (tan δ < 0,1) (KAPPE, 2004).

Tabela 3 - Valores do fator de perda dielétrica para diferentes solventes

Solventes	tan δ
Etileno glicol	1,350
Etanol	0,941
Isopropanol	0,799
Ácido acético	0,174
Água	0,123
Acetona	0,054
Hexano	0,020

Fonte: KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angew. Chem.** 2004, v. 116, p. 6408-6443.

Para fins práticos, um aquecimento eficiente utilizando radiação micro-ondas com frequência de 2,45 GHz (frequência de forno convencional) exige a presença de um solvente ou material considerado forte absorvedor (tan δ > 0,5). (GABRIEL, et al., 1998). No entanto, a maioria dos solventes e alguns materiais sólidos, as propriedades dielétricas que determinam a tangente de perda são fortemente dependentes da temperatura. Neste sentido, o etanol em temperatura ambiente é um forte absorvedor de micro-ondas (tan δ = 0,941), porém, a 100 °C esta capacidade absorvedora cai significativamente para 0,241 (ROBINSON, 2010).

Dessa forma, a expressão que relaciona as propriedades dielétricas com a temperatura, além de outras variáveis, é dada por:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \left|\vec{E}\right|^2}{\rho C_p} \qquad (15)$$

onde $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ (K.s^{-1}) é a taxa de variação da temperatura com o tempo, f(Hz) é a frequência do campo elétrico aplicado, ε_0 corresponde à permissividade dielétrica no vácuo, ε'' representa a permissividade dielétrica do material, $\left|\vec{E}\right|$ é a magnitude do campo elétrico interno, ρ é a densidade e C_p a capacidade calorífica do material (OGHABEI; MIRZAEE, 2010).

Similarmente, existe outra expressão que define um parâmetro que relaciona as propriedades dielétricas das espécies utilizadas para promoverem o aquecimento, dada por:

$$D = \frac{\lambda_0}{2\pi}\left[\frac{2}{\varepsilon_r(\sqrt{1+tg^2\delta-1})}\right]^{1/2} \quad (16)$$

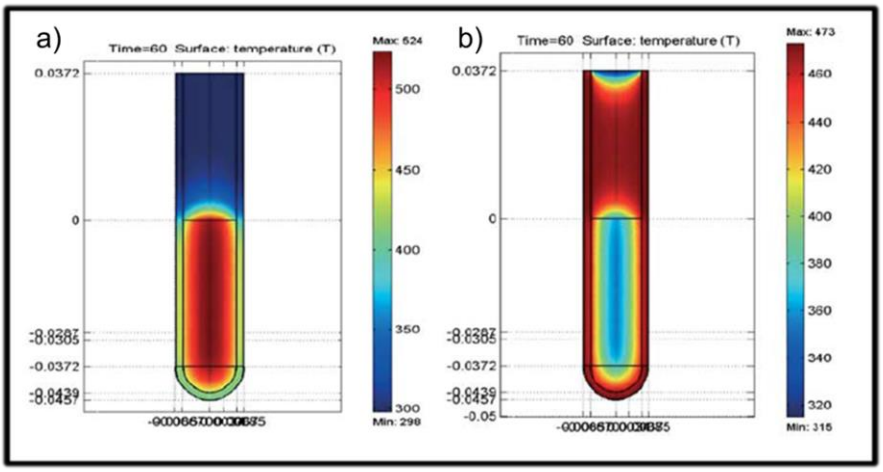
onde λ_0 (m) representa o comprimento de onda da radiação incidente e ε_r é a permissividade dielétrica relativa ($\varepsilon_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$). O parâmetro D descrito pela equação 22 é denominado de profundidade de propagação, e corresponde à capacidade de penetração da radiação incidente (MINGOS, BAGHURST, 1991). À medida que a radiação se propaga no interior do sólido pode haver atenuação acentuada da amplitude da radiação incidente devido às características físicas do material (REZENDE; SILVA; MARTIN, 2000).

Portanto, o parâmetro D depende da frequência do campo elétrico associado à radiação micro-ondas e da temperatura, pois alteram a tangente de perda. Geralmente, a tan δ poderá ser mais eficiente no aquecimento em temperaturas menores ou quando a frequência do campo incidente for alta. De maneira análoga, para espécies que possuem altos valores de tan δ, a capacidade de propagação será menor favorecendo o fenômeno de absorção da radiação (KAPPE; 2004).

Além do fenômeno de absorção da radiação, a interação entre radiação micro-ondas com a matéria pode ser dada pelos fenômenos de reflexão ou transmissão (GALEMA, 1997). O fenômeno de reflexão geralmente é observado nos metais, mais precisamente os que apresentam alta constante dielétrica, de modo que mesmo que não haja acoplamento da radiação com o material, esta interação pode acarretar na indução de cargas na superfície do metal. A transmissão está presente nos materiais denominados de isolantes ou transparentes à radiação micro-ondas. Geralmente os valores de tan δ para esta classe de materiais são menores que 0.1. O PTFE e a alumina são bons exemplos de materiais isolantes. Já o fenômeno de absorção, ocorre nos materiais que promovem o acoplamento da radiação micro-ondas. Os absorvedores podem ser divididos em isolantes (tan δ >0,5), como por exemplo, NiO, CuO e SiC, ou mistos. A classe dos materiais mistos é na verdade uma variação dos isolantes, por conter impurezas ou fases secundárias acopladoras de micro-ondas, de modo que estas fases são aquecidas preferencialmente por conter uma tangente de perda maior do que o *bulk* (VIOLETTE; WHITE; VIOLETTE, 1987) (CHUNG, 2001) (REZENDE; SILVA; MARTIN, 2000).

Portanto, o processo de aquecimento por micro-ondas empregado nas sínteses hidrotérmicas ou em sínteses químicas de modo geral, dependerá de parâmetros relacionados com a radiação micro-ondas (frequência), os que estão associados às espécies empregadas para promoverem o aquecimento (tangente de perda, tempo de relaxação, concentração de íons, mobilidade iônica, etc.) e dos parâmetros físicos relacionados à interação radiação/matéria (absorção, transmissão, reflexão, profundidade de propagação, temperatura, etc. Baseado nestas conclusões, a Figura 25 exibe uma comparação real entre dois modos de aquecimento, condutivo e por micro-ondas, de um sistema nas mesmas condições, ou seja, o solvente, o tempo de aquecimento e recipiente utilizados como suporte para a solução, são os mesmos. Para efeito comparativo entre os modos de aquecimento, o sistema foi aquecido por intervalos de tempos iguais .

Figura 25 - Comparação do perfil térmico entre o aquecimento por micro-ondas (a) e condutivo (b).



Fonte: SCHANCE, J. S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Mol. Divers.**, v.7, n. 2/4, p. 293–300, 2003.

Como podemos observar pela escala de temperatura dada pelo gradiente de cor da Figura 25, o aquecimento por micro-ondas é mais rápido e mais homogêneo, garantindo apenas o aquecimento do meio reacional, enquanto que no modo condutivo de aquecimento, as paredes do recipiente estão em uma temperatura maior que o meio reacional, o qual gera gradientes de temperatura no sistema.

Portanto, a capacidade de aumentar o ponto de ebulição de determinados solventes, e assim aumentar sua permanência na fase líquida sob condições hidrotérmicas, aliado à rapidez e à homogeneidade no aquecimento empregado pela radiação micro-ondas, são fatores que aumentam a cinética das reações por um

fator entre 10-1000, fazendo dos métodos hidrotérmicos via micro-ondas uma alternativa interessante e vantajosa em determinados casos (SCHANCE, 2003).

Sikhwivhilu et al. (2010, p. 45) e colaboradores avaliaram dois processos de tratamento térmico na síntese hidrotérmica de nanotubos de TiO_2, e observaram que a síntese dos nanotubos assistida por micro-ondas, além de ser mais rápida do que a submetida ao aquecimento convencional ou condutivo, produziu nanotubos somente do óxido metálico (TiO_2) nas fases anatase e rulilo, enquanto que na síntese hidrotérmica convencional, além das fases do óxido de titânio, titanatos de potássio ($KTiO_3$) foram formados. A única vantagem do tratamento hidrotermal convencional observada pelos autores residiu na maior área superficial das estruturas sintetizadas, sendo este um bom parâmetro para melhor eficiência de um catalisador em reações de fotocatálise.

2.5 – Processos fotocatalíticos

Como fotocatalisador, o uso do TiO_2 teve início em meados da década de 30. Em 1938, Doodeve e Kitchener reportaram que espécies ativas de oxigênio eram produzidas a partir da absorção de radiação UV do TiO_2 em suspensão de corantes, que resultava no aumento da degradação do corante. Nesta publicação o TiO_2 era denominado como fotosensibilizador (DOODEVE; KITCHENER, 1938).

A evolução da fotocatálise caminhou paralelamente com o avanço das pesquisas voltadas a fim de investigar as propriedades do TiO_2 aplicadas às reações fotoeletroquímicas, tornando-se o material referência nesta área de pesquisa. Dentre muitas vantagens do TiO_2, frente aos outros candidatos à fotocatalisadores, destacaram-se: alta fotoreatividade, elevada estabilidade física e química, baixo custo e baixa toxicidade (FUJISHIMA; HONDA, 1972) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) (AL-EKABI; SERPONE et al., 1989) (GRÄTZEL, 2001).

Neste contexto, a fotoeletrólise da água por um processo fotoeletroquímico ficou amplamente conhecida, quando Honda e Fujishima, em 1972, reportaram a produção de hidrogênio e oxigênio, na forma de gás, após a exposição da radiação eletromagnética em uma célula fotoeletroquímica, composta por um eletrodo semicondutor (TiO_2) e um contra eletrodo (platina), interconectados por um pequeno circuito elétrico de baixa resistência elétrica, que tende a causar um efeito de polarização no par éxciton, de modo que os elétrons fotogerados serão direcionados

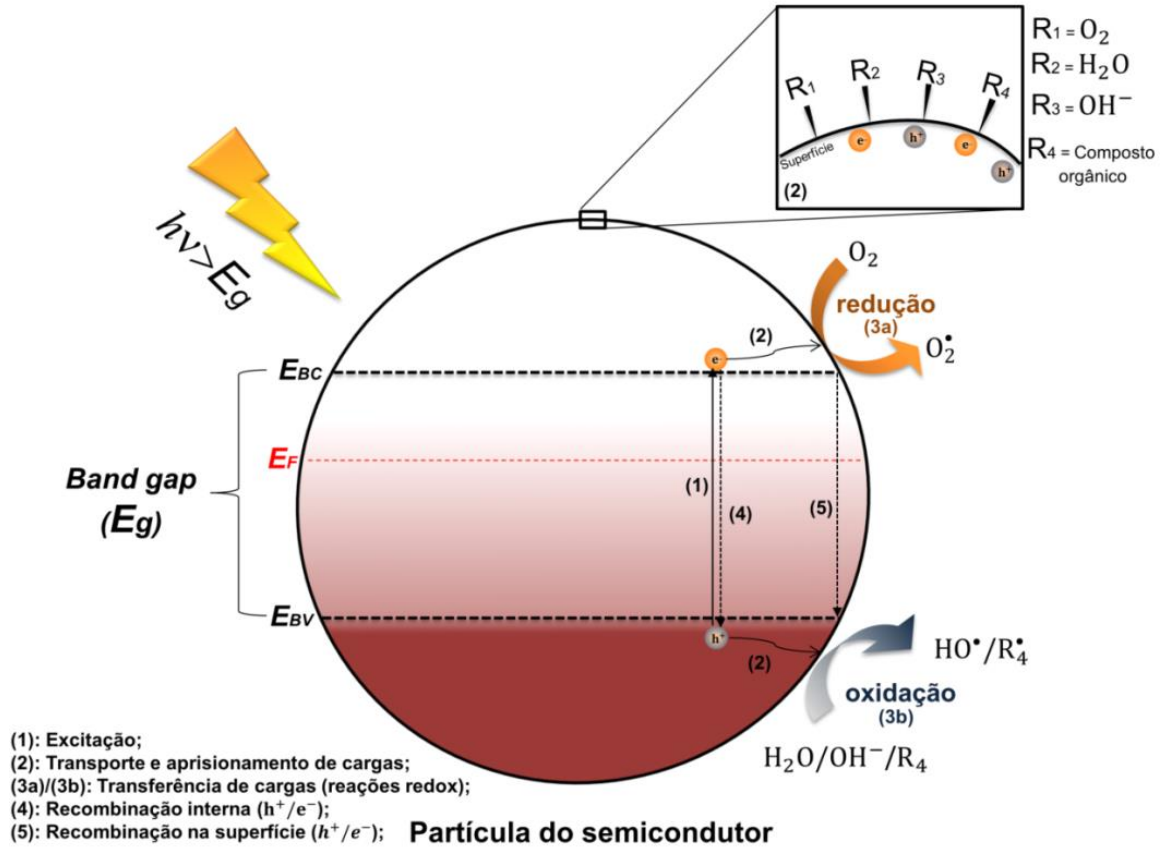
para o contra eletrodo para impedir a recombinação do pares éxcitons e favorecer as reações de oxirredução na superfície dos eletrodos. (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Embora os princípios dos processos fotoeletroquímicos afiguram-se aos mesmos daqueles associados à fotodegradação de compostos orgânicos, todavia a dinâmica da geração dos pares éxcitons é distinta para cada um dos sistemas. Diferentemente das células fotoeletroquímicas, em que, após a geração dos polarons $(e'/h^{\bullet})$ a partir da fotoativação do eletrodo semicondutor, as reações redox ocorrem separadamente na superfície dos eletrodos (fotoânado= semicondutor e cátodo=metal) com o auxílio de um potencial externo, na fotocatálise heterogênea após a fotoativação do semicondutor gerando os éxcitons, exige a necessidade de que as cargas migrem para a superfície do material onde ambas as reações redox ocorrem simultaneamente através da transferência destas cargas às espécies adsorvidas na superfície, caso contrário os processos de recombinação dos polarons ocorrem diminuindo a eficiência do processo (KAWAI; SAKATA, 1980) (HENDERSON, 2011) (COWAN; DURRANT, 2013).

A Figura 26 exibe um esquema das principais etapas envolvidas no processo de fotoativação de semicondutor no processo fotocatalítico.

As cargas geradas após a absorção de fótons de energia (1) podem ser transportadas e aprisionadas em sítios ativos ou inativos na superfície (2), para posteriormente desencadear as reações redox, pois os buracos são fortes agentes oxidantes (+1,0 V a +3,5 V *vs*. *NHE*) e os elétrons são fortes agentes redutores (+0,5 V a -1,4 V *vs*. *NHE*) (CHONG et al., 2010). Assim, os elétrons podem conduzir a redução de espécies receptoras de elétrons, como por exemplo, o oxigênio molecular adsorvido à superfície do TiO_2 (3a), produzindo o íon radical superóxido $(O_2^{\bullet -})$. Ao passo que os buracos, oxidam compostos adsorvidos à superficie (3b), que geralmente são moléculas de água ou até mesmo a própria molécula do composto orgânico, gerando compostos de elevado poder de oxidação, principalmente os radicais hidroxilas, via oxidação da água. Caso o transporte e aprisionamento do par $(e'/h^{\bullet})$ na superfície não seja eficiente, as recombinações radiativas e/ou não radiativas no interior (*bulk*) (4) ou na superfície (5) ocorrem.

Figura 26 - Esquema simplificado das principais etapas envolvidas na fotoativação da partícula de um semicondutor em num processo fotocatalítico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. (Adaptada: HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. **Surf. Sci. Rep**. v. 66; p. p.185-297, 2011)

Devido às várias etapas que podem ocorrer em todo o processo fotocatalítico, compõem um processo complexo de reações, de modo que propor um mecanismo que represente todas as reações envolvidas no processo é algo trabalhoso. Porém, uma reação a qual representa a espinha dorsal da fotocatalise heterogênea, se inicia a partir da fotoativação do catalisador (semicondutor) para gerar a separação das cargas ($h^{\bullet}/e'$) e por seguinte desencadear as demais reações que promoverão a degradação da molécula do composto alvo (SURI et al., 1993) (HERRMANN, 1999) (HENDERSON, 2011). (ZHAO et al., 1998) (PERA-TITUS et al., 2004).

Neste sentido, para que se inicie o processo fotocatalítico é necessário que haja primeiramente a geração do par éxciton na etapa de fotoativação (eq. 17) quando o semicondutor (SC) absorve fótons com energia maior ou igual ao *band gap* do mesmo.

$$SC + h\nu \rightarrow e'_{BC} + h^{\bullet}_{BV} \qquad (17)$$

$$e'_{BC} + h^{\bullet}_{BV} \rightarrow h\nu \quad (18)$$

$$e'_{BC} + h^{\bullet}_{BV} \rightarrow \text{calor} \quad (19)$$

Geralmente, os elétrons e o buracos fotogerados a partir do processo de fotoativação do catalisador, são representados por ($e'_{(BC)}$) e ($h^{\bullet}_{(BV)}$), respectivamente, pois estão localizados em suas respectivas bandas de energia. Entretanto, se não houver transporte e aprisionamento das cargas ($h^{\bullet}_{(BV)}/e'_{BC}$) na superfície do semicondutor, a eficiência fotocatalítica é comprometida pela recombinação das cargas via decaimento radiativo (eq. 18) ou via recombinação não radiativa dissipando calor para o meio (eq. 19) (BLASSE; GRABMAIER, 1994c) (HERRMANN, 1999) (PELANT; VALENTA, 2012a).

Contudo, se a recombinação for evitada, a degradação dos contaminantes orgânicos procede via duas reações fotocatalíticas distintas. Neste sentido, existe um consenso entre os pesquisadores de que as etapas de adsorção-fotoativação-recombinação são bem definidas e consideradas como etapas iniciais do processo fotocatalítico. Entretanto, definir precisamente quais são às espécies responsáveis por iniciar a oxidação da molécula do contaminante é difícil devido à complexidade do número das reações possíveis de ocorrerem. Neste contexto, existe um grupo que defende um mecanismo direto baseado na oxidação direta do contaminante, e outros pesquisados que advogam na defesa de reações via radicais os quais possuem alto poder de oxidação (HOFFMANN; CHOI; BAHNEMANN, 1995).

Portanto, como os mecanismos que descreverem as reações fotocatalíticas heterogêneas consideram que estas rações ocorrem somente na região de interface semicondutor/molécula, basicamente os mecanismos dividem-se em processos diretos e indiretos. Essencialmente, as reações diretas ocorrem quando a fotodegradação da molécula do contaminante se processa na superfície do semicondutor devido ao ataque direto das “cargas positivas” fotogeradas ($h^{\bullet}_{BV}$) após a fotoativação do mesmo. Enquanto que as reações indiretas, estão associadas à degradação do contaminante via produção indireta de radicais, sobretudo, do radical hidroxila, formado a partir da oxidação de moléculas de água adsorvidas à superfície do semicondutor pelos buracos ($h^{\bullet}_{BV}$) assim como, pela redução de moléculas adsorvidas pelos $e'_{(BC)}$ formando por esta rota, radicais de menor poder oxidante (PERA-TITUS et al., 2004).

Portanto, devido à maior abrangência das reações fotocatalíticas indiretas sobre as diretas, serão discutidos na sequência apenas os mecanismos relacionados à fotocatalise heterogênea indireta.

2.5.1 Fotocatálise heterogênea indireta

A maioria dos mecanismos propostos para descrever a degradação de um contaminante via processo fotocatalítico está associada às reações fotocatalíticas indiretas, cujo radical hidroxila $(\mathrm{HO}^{\bullet})$ é o principal radical responsável em degradar completamente o contaminante, transformando-o em $\mathrm{CO_2}$ e $\mathrm{H_2O}$, além de ser responsável por catalisar outras reações as quais irão produzir radicais intermediários de menor poder oxidante. Entretanto, a disponibilidade e os mecanismos de formação dos radicais hidroxilas no meio reacional ocorrem por meio de um complexo conjunto de reações que geralmente seguem as seguintes etapas: adsorção, fotoativação; transporte e aprisionamento de cargas (manutenção e recombinação dos éxcitons) e geração dos radicais hidroxilas e outros radicais de menor poder oxidante(AL EKABI; SERPONE, 1988) (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1989) (MATTHEW, 1991) (LINSEBIGLER; LU. YATES, 1995) (LITTER, 1999) (HERRMANN, 1999) (CHONG et al., 2010).

A partir de agora, os mecanismos referentes às reações de fotocatálise heterogênea indireta serão abordados adotando o TiO_2 como exemplo de semicondutor.

- Adsorção de espécies na superfície do catalisador (TiO_2):

$$\mathrm{Ti^{IV} + H_2O \rightarrow Ti^{IV} - H_2O} \quad (26)$$

$$\mathrm{Ti^{IV} + H_2O \; + \; O_{ret}^{2-} \rightarrow Ti^{IV} - OH^{-} + O_{ret}H^{-}} \quad (27)$$

$$\mathrm{sítios + R_1 \rightarrow R_{1(ads)}} \quad (28)$$

onde, $\mathrm{O_{ret}^{2-}}$ representa o oxigênio do retículo cristalino do TiO_2; $\mathrm{R_1}$ é um substrato que pode ser uma molécula orgânica do contaminante (TURCHI; OLLIS 1990) (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995).

Assim, a adsorção de espécies receptoras ou doadoras de elétrons é de grande importância no processo fotocatalítico, uma vez que na ausência destas, o processo de recombinação das cargas tende a ocorrer diminuindo a eficiência fotocatalítica. Neste sentido, o transporte e o aprisionamento dos elétrons e buracos fotogerados para superfície do TiO_2, tende a ocorrer no sentido de que espécies, tais como: oxigênio molecular, água e íons encontram-se adsorvidos (HENDERSON, 2011).

- Fotoativação do TiO_2:

$$\mathrm{TiO_2} + \mathrm{h\nu} \rightarrow \mathrm{e'_{BC}} + \mathrm{h^{\bullet}_{BV}} \qquad (20)$$

Para o TiO_2, a fotoativação ocorre pela absorção de fótons de energia $(h\nu)$ igual ou maior que o valor do *band gap* óptico (3,2 eV – anatase; 3,02 eV - rutilo e 2,96 eV - bruquita) (WUNDERLICH et al., 2004), que promove excitação de elétrons $(\mathrm{e'_{BC}})$ da BV para a BC, enquanto que na BV a falta de elétrons gera na mesma proporção os buracos positivos $(\mathrm{h^{\bullet}_{BV}})$ causando a separação das cargas.

A eficiência do processo fotocatalítico, sobretudo, está assentada na dinâmica de separação das cargas do par $(\mathrm{h^{\bullet}_{BV}/e'_{BC}})$ a qual envolve o transporte e o aprisionamento das cargas em sítios na superfície do catalisador, que podem ou não favorecer as reações redox para que seja possível a degradação da molécula do contaminante (HENDERSON, 2011).

Desde os primeiros trabalhos reportando o uso do TiO_2 a partir de processos fotoeletroquímicos utilizando a radiação solar, os pesquisadores depararam-se com o infortuno relacionado à fotoatividade restrita, em decorrência da estrutura eletrônica baseada na absorção em ~3,2 eV, restringindo o uso do TiO_2 na região do UV, uma vez que o espectro solar contém apenas 5 % da radiação na faixa do UV.

A princípio, esta desvantagem foi contornada pelo emprego de dopantes (metais, não metais e metalóides) incorporados à estrutura ou à superfície do TiO_2. De modo geral, estes dopantes podem criar níveis intermediários de energia no *band gap* que altera os processos de absorção e emissão de luz, ou criam na superfície do TiO_2 *sites* armadilhadores de elétrons que retardam a recombinação dos éxcitons, aumentando a disponibilidades destas cargas fotogeradas para

reagirem com espécies adsorvidas à superfície do TiO_2, e assim dar sequência a todo o processo fotocatalítico (ZALESCKA, 2008).

Alterações no comportamento de absorção óptica, a partir da geração de novos níveis intermediários de energia no *band gap*, observado no TiO_2 dopado, podem também ser evidenciadas no TiO_2 puro, desde que estes materiais apresentem defeitos associados à desordem estrutural a longa-média-curtas distâncias os quais estão relacionados às características da metodologia de preparo destes materiais (LEITE et al. 2001) (LONGO et al., 2004) (ORHAN et al., 2004) (ANICETE-SANTOS et al., 2005) (CAVALCANTE et al, 2009) (SCZANCOSK et al, 2009).

Ainda na perspectiva do TiO_2 puro, alterações nas propriedades ópticas do TiO_2 quando encontra-se em escala manométrica (<10 nm), sugere que no domínio desta dimensão, um efeito de confinamento quântico geralmente governa o processo de absorção, deslocando a absorção para regiões de alta energia (*blue shift)* à medida que a distribuição média de tamanhos de partículas diminui (SERPONE; LAWLESS; KHAIRUTDINOV, 1995) (TOYODA; TSUBOYA, 2003) (SATOH et al., 2008).

Os processos de absorção de fótons pela superfície podem fornecer contribuições significativas para a capacidade total de absorção de fótons de uma nanopartícula TiO_2, uma vez que nanomateriais possuem uma área superficial maior que expõem uma quantidade maior de átomos na superfície, tornando a absorção de fótons na superfície mais intensa. Por exemplo, um raio nominal de ~3-4 nm de nanopartícula TiO_2, gera uma proporção de átomos de superfície na ordem de 10 vezes mais, comparado aos átomos do *bulk*. Nesta condição, a região de superfície de nanopartículas de TiO_2 poderia explicar um aumento de ~10% (ou mais) da absortividade óptica observada no material (HENDERSON, 2011).

Por fim, a etapa de fotovativação do TiO_2 envolve um processo complexo de transferência, aprisionamento e recombinação de cargas que determinarão a sequência dos eventos posteriores no processo, os quais são baseados em mecanismos de reações entre as cargas fotogeradas com as espécies doadoras e receptoras de elétrons as quais encontram-se adsorvidas à superfície do semicondutor, que promoverão a fotodegradação direta da molécula do contaminante ou via indireta pela geração de radicais com elevado poder oxidante.

- Manutenção de cargas

$$Ti^{IV} - H_2O + h^{\bullet}_{BV} \rightarrow Ti^{IV}(HO^{\bullet}) + H^{+} \quad (21)$$

$$Ti^{IV} - OH^{-} + h^{\bullet}_{BV} \rightarrow Ti^{IV}(HO^{\bullet}) \quad (22)$$

$$Ti^{IV} - HO^{\bullet} + e^{'}_{BC} \rightarrow Ti^{III} - OH^{-} \quad (23)$$

$$Ti^{IV} + e^{'}_{BC} \rightarrow Ti^{III} \quad (24)$$

Como vimos, outras etapas podem ocorrer quase que simultaneamente após a fotoativação, como é o caso do transporte e o aprisionamento das cargas fotogeradas em sítios na superfície, devido às espécies adsorvidas (H_2O e OH^{-}) garantindo assim, a manutenção destas cargas e minimizando os eventos de recombinação dos pares éxcitons (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995). Moléculas de água e íons hidroxilas adsorvidos à superfície do TiO_2, $Ti^{IV} - H_2O$ e $Ti^{IV} - OH^{-}$, respectivamente, por meio do transporte e aprisionamento das cargas fotogeradas, buracos (eqs. 21 e 22) e elétrons (eqs. 23 e 24), mantêm estas cargas que originarão na geração dos radicais hidroxilas ($Ti^{IV}(HO^{\bullet})$ e sítios na superfície ($Ti^{III} - OH^{-}$ e Ti^{III}), respectivamente.

- Recombinação de cargas

$$e^{\prime}_{BC} + h^{\bullet}_{BV} \rightarrow energia\ térmica \quad (25)$$

$$e^{\prime}_{BC} + Ti^{IV}(HO^{\bullet}) \rightarrow Ti^{IV} - OH^{-} \quad (26)$$

$$h^{\bullet}_{BV} + Ti^{III} - OH^{-} \rightarrow Ti^{IV} - OH^{-} \quad (27)$$

Devido à complexidade das reações fotocatalíticas, concomitantemente há uma disputada entre as reações descritas na etapa de manutenção das cargas fotogeradas, de forma que mesmo que moléculas sejam adsorvidas à superfície do TiO_2, processos de recombinação dos pares éxciton podem ocorrer tanto no *bulk* (eq. 25), desativando o fotocatalisador liberando energia térmica (PELANT; VALENTA, 2012b), quanto na superfície (eqs. 26 e 27) diminuindo a produção indireta de radicais os quais poderiam atuar na degradação da molécula do contaminante (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995). Após a absorção de

fótons de energia pelo TiO_2, os processos de recombinação dos éxcitons ocorrem rapidamente $1x10^{-7}$ à $1x10^{-8}$ s, caso a transferência das cargas fotogeradas às espécies adsorvidas na superfície não ocorra (LINSEBIGLER; LU e YATES, 1995).

- Geração dos radicais hidroxilas ($HO^{\bullet}$)

As etapas anteriores de manutenção e recombinação das cargas, a eminência da geração dos radicais hidroxilas, e de outros radicais, já se inicia nestas etapas a partir de moléculas de água e oxigênio adsorvidas à superfície do TiO_2.

Como vimos anteriormente, a geração do radical hidroxila se dá, sobretudo a partir do aprisionamento dos buracos fotogerados ($h^{\bullet}_{BV}$) pelos grupos OH^- adsorvidos à superfície do TiO_2. Portanto, quando o buraco é capturado pelos grupos OH^- da superfície, este processo geralmente é representado pelo radical hidroxila $HO^{\bullet}$. Entretanto, evidências mostram que o átomo de oxigênio do retículo cristalino (O^{2-}_{L}), localizado diretamente abaixo do hidróxido adsorvido, ou seja, abaixo do átomo de titânio na superfície ligado a um grupo OH^-, é o principal responsável em capturar o ($h^{\bullet}_{BV}$). Desse modo, a maneira mais adequada de representar a natureza química do radical hidroxila, gerado a partir da captura do buraco fotogerado pelos grupos OH^-, seria uma forma ressonante (eq. 28) entre o grupo hidroxila e o oxigênio do retículo (SUN; PIGNATELLO, 1995).

$$Ti(HO^{\bullet}) = \{Ti^{IV} - O^{2-}_{L} - Ti^{IV}\} - HO^{\bullet} \Leftrightarrow \{Ti^{IV} - O^{\bullet} - Ti^{IV}\} - HO^{\bullet} \quad (28)$$

O processo de formação de $HO^{\bullet}$ na superfície (eqs. 21 e 22), demanda de uma abstração de um elétron do adsorbato (semicondutor) alterando a ligação $Ti^{IV} - OH^-$, de modo que imediatamente após sua formação, o radical hidroxila permanece associado com os sítios Ti^{IV} (JARDIM; ZIOLLI, 1998). Assim, após a formação dos radicais hidroxilas, estes por sua vez podem dar sequência ao processo fotocatalítico indireto oxidando as espécies orgânicas, como mostra as equações abaixo:

$$Ti^{IV}(HO^{\bullet}) + R_{1(ads)} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2(ads)} \quad (29)$$

$$Ti^{IV}(HO^{\bullet}) + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2 \quad (30)$$

$$HO^{\bullet} + R_{1(ads)} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2(ads)} \quad (31)$$

$$HO^{\bullet} + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2 \quad (32)$$

onde R_1 e R_2, representam um substrato de uma molécula orgânica e um substrato oxidado, respectivamente (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995).

Nas reações descritas pelas equações 29-32, a reação entre um composto orgânico e um radical hidroxila na superfície do catalisador ou ambos livres em solução, pode ocorrer de diversas formas. Neste sentido, o radical hidroxila pode atacar uma molécula do composto alvo adsorvida adjacente (i); ou atacar uma molécula que esteja livre (em solução) (ii); difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução (iii); ou pode difundir da superfície do TiO_2 para a solução como radical livre (iv), e assim, também atacar a molécula do contaminante em solução (JARDIM, ZIOLII, 1998).

Portanto, os mecanismos descritos para descrever a reação entre um radical hidroxila e uma molécula do contaminante adsorvida ou não, não possui distinção entre as situações 29 e 30 ou entre 31 e 32, uma vez que, devido à elevada reatividade dos radicais hidroxilas, este não é capaz de difundir muito além da superfície do catalisador sem sofrer algum tipo de reação com alguma espécie ao longo do caminho. Logo, distinguir as reações que ocorrem para um radical adsorvido das reações de um radical livre próximo à superfície do catalisador é praticamente impossível. Cabe então, admitir que os radicais hidroxilas são difusíveis sob certo regime (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995) (GONIAKOWSKI; NOGUERA. 1995).

- Geração de radicais superóxidos $(O_2^{\bullet -}/HO_2^{\bullet})$

Anpo et al (1991, p. 543) propuseram que as reações de fotocatálise heterogênea indireta é mais abrangente e não se restringe à fotodegradação da molécula alvo apenas via ataque dos radicais $HO^{\bullet}$, pois consideram que outros radicais de menor poder oxidante, como os superóxidos $O_2^{\bullet -}$, também são formados no processo, a partir de moléculas de oxigênio adsorvidas à superfície do TiO_2, preferencialmente em sítios Ti^{III} na superfície associados às vacâncias de oxigênio,

e o os elétrons (eq. 33). O produto desta reação desencadeia outras (eqs. 34-37) produzindo radicais $(O_2^{\bullet -}/HO_2^{\bullet})$, ânions (HO_2^-) e moléculas (H_2O_2) que participam efetivamente no complexo mecanismo de fotodegração da molécula alvo (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995).

$$Ti^{III} + O_2 \rightarrow Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} \quad (33)$$

$$Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Ti^{IV} - HO_2^{\bullet} \quad (34)$$

$$Ti^{IV} - HO_2^{\bullet} + Ti^{IV} - HO_2^{\bullet} \rightarrow Ti^{IV} - H_2O_2 + O_2 \quad (35)$$

$$\text{ou } Ti^{IV} - O_2^{\bullet -} + Ti^{IV} - HO_2^{\bullet} \rightarrow Ti^{IV} - HO_2^- + O_2 \quad (36)$$

$$Ti^{IV} - HO_2^- + H^+ \rightarrow Ti^{IV} - H_2O_2 \quad (37)$$

Segundo as equações acima (33-37), as moléculas de oxigênio evitam o processo de recombinação dos éxcitons, quando encontram-se adsorvidas à superfície do TiO_2, sequestrando os elétrons fotogerados para formar os íons superóxidos $(O_2^{\bullet -})$ (eq. 33), os quais são percussores de moléculas de H_2O_2. Uma vez formados em solução, estes radicais superóxidos podem ser protonados com íons H^+, dando origem às espécies protonadas $(HO_2^{\bullet -})$ dos superóxidos (eq. 34). Assim, à medida que estas espécies $(HO_2^{\bullet -})$ vão se formando, podem se combinarem para produzir moléculas de peróxido de hidrogênio (eq. 35), ou reagir com $O_2^{\bullet -}$ remanescente em solução dando origem aos íons HO_2^- (eq. 36), os quais também são precursores de H_2O_2 ao serem protonados (eq. 37) (OKAMOTO et al., 1985) (PETERSON; TURNER; NOZIK, 1991) (FOX; DULAY, 1993) (HOFFMANN, CHOI; BAHNEMANN, 1995).

A presença do peróxido de hidrogênio desempenha papel fundamental na eficiência do processo fotocatalítico, visto que sob determinadas concentrações intercepta a produção de radicais hidroxilas gerando radicais peróxidos $(HO_2^{\bullet})$ de menor potencial de oxidação (eq. 38), diminuindo a eficiência do processo. Entretanto, dependendo da energia da radiação eletromagnética, absorvem esta radiação gerando os radicais hidroxilas (eq. 39) (OKAMOTO et al., 1985) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

$$H_2O_2 + 2HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (38)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (39)$$

Por fim, ainda que satisfatoriamente aceito, o mecanismo indireto das reações fotocatalíticas heterogêneas para o catalisador TiO_2, o qual propõem a obtenção de maneira indireta do radical hidroxila, não é um mecanismo exclusivamente posto como inviolável ou inquestionável. Devemos considerar que o mecanismo de oxidação direta via buracos fotogerados e outros, como por exemplo, via estados excitados do oxigênio podem ocorrer simultaneamente, embora com menor frequência (JARDIM; ZIOLLI, 1998).

Neste contexto, Richard e Boule (1995, p. 431) e Stafford et al. (1994, p. 6343), sustentam a ideia de simultaneamente dos mecanismos, dentro de uma regiosseletividade. Fox e Dulay (1993, p. 341) observaram que o mecanismo das reações é fortemente dependente da fase (sólido/líquido ou sólido/gás) em que a reação se processa, e sugerem que em solventes inertes a oxidação pode ocorrer: (i) via oxidação direta pelos buracos fotogerados (mecanismo direto); (ii) em meio aquoso, via radicais hidroxilas ligados à superfície do catalisador (mecanismo indireto); (iii) em meio gasoso, via oxigênio singlete (mecanismo via estados excitados). Sun e Pignattello (1995, p. 2065) sugerem que a espécie iniciadora do processo oxidativo, a qual é a base de qualquer mecanismo proposto para as reações fotocatalíticas heterogêneas, são determinadas pela natureza dos compostos orgânicos e das características associadas à acidez ou alcalinidade do meio reacional.

Efetivamente, a ocorrência de qualquer mecanismo proposto para descrever um processo fotocatalítico possui fortes relações com parâmetros e/ou características particulares do processo tais como: natureza química do catalisador, estrutura molecular do composto orgânico, concentração do catalisador, concentração do composto alvo (poluente), fluxo de oxigênio, temperatura, pH, tipo de reator, características da fonte de radiação eletromagnética, etc. (FLETCGER, 1977) (OLLIS, SERPONE, PELIZZETTI, 1991) (SURI et al., 1993) (HERRMANN, 1999) (DIJKSTRA et al., 2001) (GRZECHULSKA; MORAWSKI, 2002) (GUILLARD et al., 2003) (GOGATE; PANDIT, 2004) (HERRMANN, 2005) (HERRMANN, 2010).

3 OBJETIVOS

O foco deste trabalho é estudar, por meio de uma proposta de metodologia de síntese baseada no processo sol-gel seguido por tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas, a relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO_2 puro, os aspectos relativos à:

- ✓ influência do método de obtenção sobre a natureza estrutural do TiO_2,
- ✓ como a extensão do ordenamento estrutural está associada aos possíveis defeitos presentes no material;
- ✓ entender como o grau de ordem-desodem a longa-média-curtas distâncias atuam sobre as propriedades ópticas baseadas nos processos que envolvem transições eletrônicas como a fotoluminescência e a fotocatálise.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi proposto uma metodologia para a obtenção de nanoestruturas de TiO_2 puro baseada no processo sol-gel seguido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. Esta secção descreve detalhadamente a metodologia de síntese empregada para a obtenção dos materiais, apresentando todos os reagentes utilizados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades estruturais e ópticas as quais são o foco do trabalho.

4.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. Os fornecedores e pureza de cada regente empegado estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes químicos utilizados na metodologia de sinete e padrões comerciais de TiO_2 empregados em algumas técnicas de caracterização e teste fotocatalítico

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Aldrich	97%
Álcool Etílico (absoluto)	CH_3CH_2OH	Synth	99,8 %
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	37% (v/v)
Dióxido de titânio	TiO_2 (anatase)	Vetec	99,8%
Dióxido de titânio	TiO_2 (P25)	Aldrich	99,5 %
Rodamina B	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Synth	99 %

4.2 Metodologia experimental

A proposta para obtenção das nanopartículas de TiO_2 foi realizada em duas etapas. A primeira foi baseada no processo sol-gel convencional, sobretudo, a partir das reações de hidrólise, sob catálise ácida, de um alcóxido de titânio para formação de fase sol. A segunda, essencialmente, consistiu no tratamento térmico pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM) da solução (sol) obtida na etapa anterior, para conduzir mais rapidamente as reações de policondensação para

a formação da fase gel, e posteriormente as estruturas de TiO_2. Detalhes destas duas etapas serão apresentados na sequência.

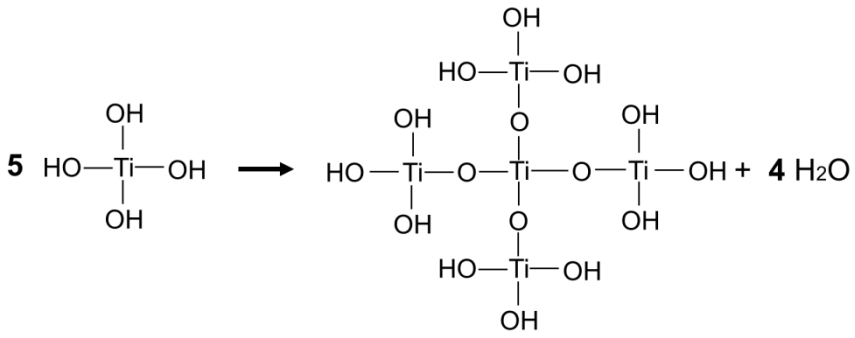
Para a primeira etapa (processo sol-gel) utilizou-se o isopropóxido de titânio (ISOTi) como precursor do titânio, álcool etílico absoluto (EtOH) como solvente do alcóxido, ácido clorídrico como catalisador da reação de hidrólise e água deionizada duplamente destilada (18,2 MΩ.cm) para promover as reações de hidrólise e posterior condensação. A quantidade de reagente utilizado seguiu a seguinte proporção molar 1:20:0,75:4 (ISOTi:EtOH:HCl:H_2O).

Primeiramente, adicionou-se o ácido clorídrico no álcool etílico sob agitação magnética até pH~1.00, monitorado com auxílio de um pHmetro (QUIMIS – modelo Q400MT). Na sequência, esta mistura foi sonificada durante 2 min em um sonificador de ponteira (UNIQUE - modelo DES500) operando com frequência de 20 kHz com a adição concomitante do isopropóxido de titânio, o que conduziu em uma solução levemente amarelada e transparente, característica de um oligômero formado por meio das pontes alcóxidas entre os monômeros do isopropóxido de titânio, assim como pela interação entre os monômeros e os grupos OH^- do álcool etílico. Em seguida, manteve-se esta solução sob agitação magnética durante 1 h, para estabilizar o ISOTi no solvente, e garantir maior ataque dos íons H^+ do HCl aos grupos alcóxidos em torno do átomo de Ti, disponibilizando as primeiras espécies parcialmente hidrolisadas em solução. Após 1 h de agitação, a solução foi sonificada novamente durante 2 min juntamente com a adição de água deionizada, para promover a hidrólise efetiva por meio da substituição nucleofílica dos grupos alcóxidos ($OCH(CH_3)_2$) do ISOTi com as moléculas de água, formando as espécies hidrolisadas, ($Ti(OH)_4$), e álcool isopropílico. Imediatamente após a formação das espécies hidrolisadas $Ti(OH)_4$, estas podem reagir entre si ou com outras espécies parcialmente hidrolisadas por meio de reações condensação. Nesta etapa formam-se os primeiros núcleos de partículas primárias (sol).

Observou-se nesta última etapa um aumento da viscosidade da solução, que pode ser atribuída à eminência da transição sol→gel. Uma vez que somente a reação de hidrólise é bem conhecida no processo sol-gel, torna-se possível a ocorrência precoce de reações de condensação, sem que a hidrólise seja completada, a partir das primeiras espécies $Ti(OH)_4$ em solução.

A transição sol→gel ocorrerá somente quando um número suficiente de espécies $Ti(OH)_4$ existir em solução, que a partir de várias reações de condensação (policondensação), resultará em uma estrutura tridimensional organizada (gel) composta por uma rede com ligações -Ti-O-Ti- acompanhado pela liberação de água, que fica retida no interior dos poros desta estrutura.

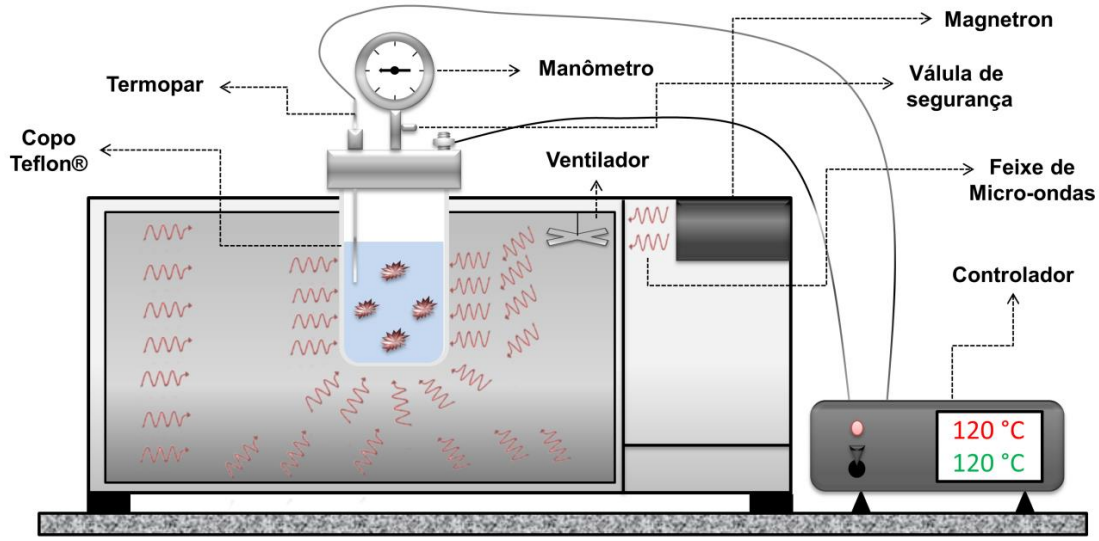
$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4HOCH(CH_3)_2 \qquad \textbf{(hidrólise)}$$



(condensação)

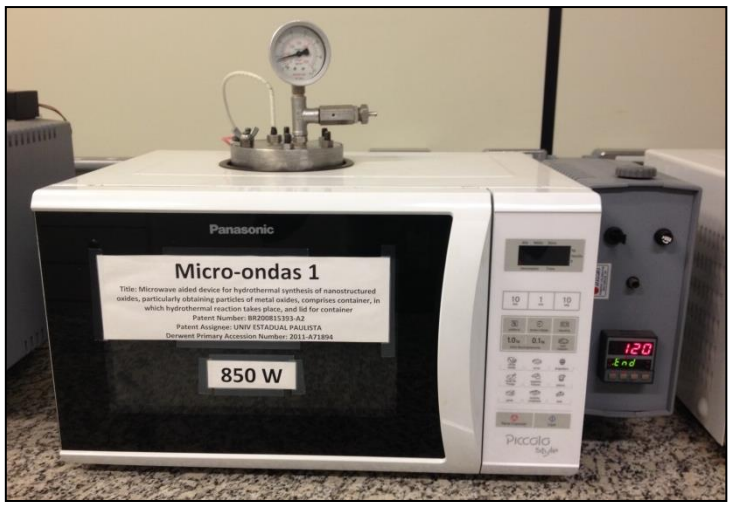
Para promover efetivamente a transição sol→gel de modo a aumentar a cinética das reações de condensação para a formação do TiO_2, empregou-se tratamento térmico por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM) utilizando-se o um forno de micro-ondas doméstico comercial (850 W e 2.45 GHz) adaptado (Figuras 27 e 28). Então, logo após a adição de água, a solução foi colocada em um recipiente de Teflon® de capacidade de 90 mL, e em seguida foi inserido em umreator composto por uma base de Teflon® selado com uma tampa de metal que contém um manômetro, um termopar e uma válvula de segurança (Figura 33), para que o tratamento térmico via método SAM seja processado. O termopar está conectado ao controlador de temperatura (INCON – NCT 300) que está acoplado ao sistema eletrônico do forno micro-ondas para que seja possível ajustar eletronicamente tempo e a temperatura de processamento. Utilizou-se tempos de processamento de 2, 4, 8, 16 e 32 min a 120 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min^{-1}, cuja pressão no interior no reator permaneceu constante (~3 mbar) em todo intervalo de processamento estabelecido a partir do momento que o sistema atingiu o patamar (120 °C).

Figura 27 - Representação esquemática dos componentes presentes no tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28 - Equipamento utilizado para realização do tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas.



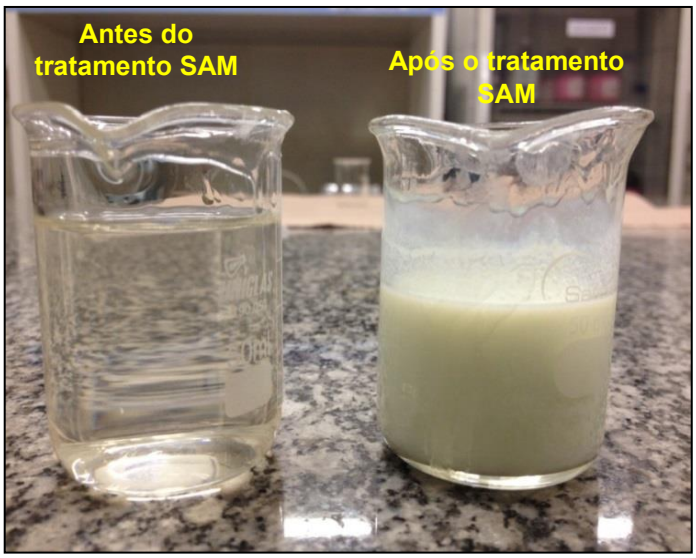
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

À medida que as reações de condensação entre as espécies $(\mathrm{Ti(OH)_4})$ aumenta em virtude do processo térmico, ligações múltiplas do tipo -Ti-O-Ti- com condensação cruzada formam-se dando origem a uma estrutura porosa tridimensional ainda mais extensa e organizada a qual contém uma fase dispersa (subprodutos das reações anteriores, geralmente água e álcool) no interior dos

poros, caracterizando assim, a formação do gel (BRINKER; SCHERER, 1990) (LIVAGE; SANCHEZ, 1992).

A Figura 29 ilustra o aspecto visual da solução antes e após o tratamento térmico via método SAM. Observa-se que o aspecto da solução antes, apresentou transparência e leve viscosidade, características da formação da fase sol. Nesta condição, a formação do TiO_2 a partir da transição sol→gel ocorre pelas etapas de condensação, gelatinização e envelhecimento à temperatura ambiente, que nesta condição ocorreu em 5 dias. Por outro lado, logo após a formação da fase sol, a solução foi submetida ao método SAM que catalisou as reações de condensação, diminuído o tempo requerido para que estas reações ocorressem. Assim, terminado o processamento via SAM, notou-se um aspecto denso e viscoso da solução, característica da ocorrência efetiva da transição entre as fases sol→gel.

Figura 29 - Aspectos da solução antes e após tratamento via método SAM.



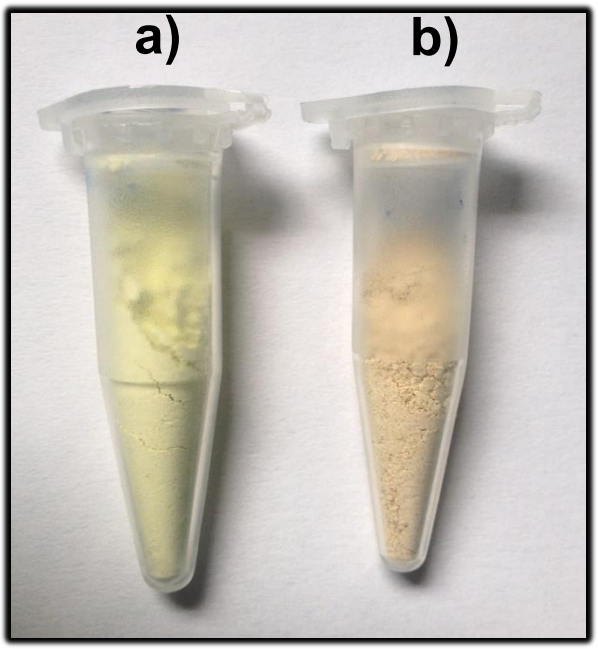
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Portanto, completada a etapa de processamento térmico pelo método SAM, o gel formado ainda contém resíduos orgânicos e inorgânicos em sua estrutura e nos seus poros, oriundos dos reagentes e solventes utilizados.

Para eliminação da fase dispersa do gel, a etapa de secagem foi realizada colocando-se o sistema (gel) em uma chapa de aquecimento a 40 °C até a eliminação completa da fase dispersa, obtendo-se assim, o xerogel. Este material foi pulverizado em um almofariz de ágata com auxilio de um pistilo e um pó de cor

esverdeada foi obtido. Por fim, o xerogel foi calcinado em forno tipo mufla (EDEGCON – 3P 1800) a 380 °C e 450 °C durante 12 h, para eliminação de possíveis impurezas relacionadas à matéria orgânica, proveniente do precursor de titânio e do cloro presente no catalisador (ácido clorídrico) e a coloração do pó alterou de verde para bege (Figura 30).

Figura 30 - Aspecto do gel após a secagem em 40 °C (a) e após calcinação a 380 °C e 450 °C (b).

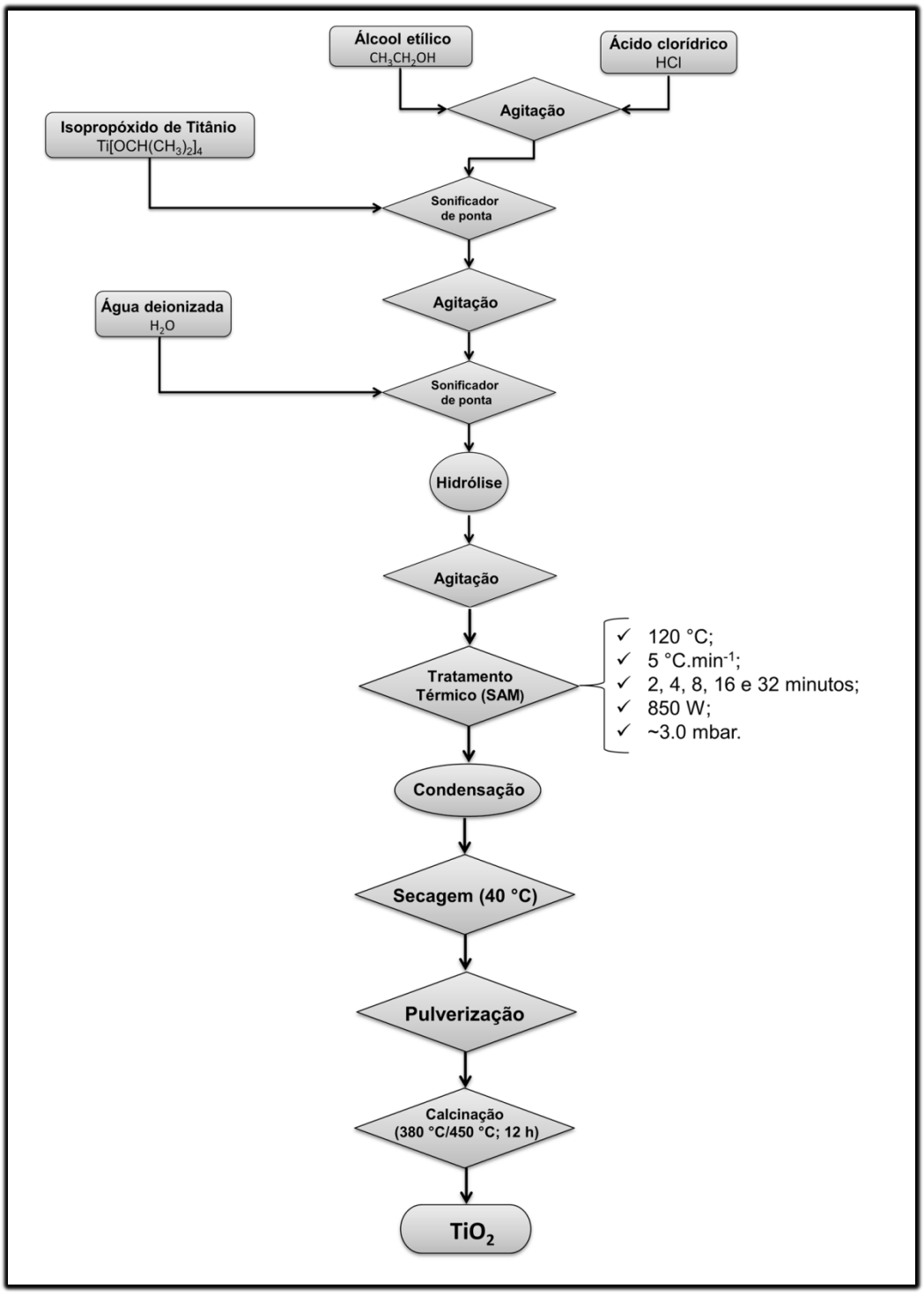


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 31 exibe o fluxograma da metodologia de síntese descrita anteriormente. A escolha da temperatura de 120 °C empregada pelo método SAM para transição sol→gel e consequentemente para obter as nanopartículas de TiO_2, foi adotada a partir de um teste prévio utilizando-se um sistema solvotérmico convencional (Figura 32) composto por uma célula reacional constituída por um recipiente de borossilicato (DURAN® – GL 45) devidamente selado com uma tampa de rosca de Politereftalato de etileno (SCHOTT – GL 45). Assim, a solução a qual continha a síntese descrita anteriormente até o momento após a adição de água deionizada, foi inserida no interior da célula reacional e submetida a tratamento térmico por meio de aquecimento condutivo a partir de um banho de silicone controlado termicamente por um chapa de aquecimento acoplado ao termopar. Portanto, monitorou-se a síntese até observar alteração nas características do sistema, o qual era de límpido e transparente (sol) no inicio, e tornou-se turvo e

viscoso (gel) em determinada temperatura. Neste momento, verificou-se no display do termopar a temperatura de ~120 °C, indicando que nesta temperatura ocorreu a transição sol→gel.

Figura 31 - Fluxograma da metodologia de síntese para obtenção do TiO_2 baseado no processo sol-gel seguido de pelo método (SAM).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 32 - Fotografia do experimento teste para verificação da temperatura de transição sol→gel baseado no tratamento solvotérmico convencional.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 Caracterização

Os materiais sintetizados, de acordo com a metodologia detalhada no item 4.2, foram caracterizados e analisados por técnicas de análise estrutural microestrutural tais como: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo; microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, espectroscopia de energia dispersiva, espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de espalhamento Raman; pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). para o estudo das propriedades texturais como área de superfície e tamanhos de poros; por técnicas baseadas nas propriedades ópticas: espectroscopia de absorção óptica na região do ultra violeta (UV-Vis) e Espectroscopia de fotoluminescência e por técnicas baseada em análise térmica como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

Como a maiorias das técnicas experimentais possuem uma nomenclatura estabelecida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (IUPAC, 2014) são mais adequadamente representadas no idioma inglês, adotamos

a postura de especificar a nomenclatura das técnicas em português quando possível, seguida da nomenclatura correta (em inglês) entre parênteses e na forma abreviada adequada.

4.3.1 Difração de raios X

A técnica de Difração de raios X (*X-ray Diffraction* - XRD) foi realizada em um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC com radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å) na região 2θ entre 10° e 90° com varredura realizada com passo angular de 0.02° e tempo de passo de 2 segundos, para posterior ajuste dos difratogramas pelo método Rietveld. A técnica de XRD foi empregada para fornecer informações a respeito do ordenamento estrutural a longa distância na identificação da estrutura cristalográfica das amostras de TiO_2. Foi realizado um tratamento nos dados de difração de raios X a partir do refinamento Rietveld para um melhor detalhamento e compreensão do comportamento do ordenamento estrutural a longa distância.

Do ponto de vista prático, a aplicação dos métodos dos mínimos quadrados na análise por refinamento Rietveld, é processada até que se obtenha o melhor ajuste entre um padrão de difração observado de uma amostra e um padrão calculado que representa um modelo próximo da estrutura real da amostra, os quais são concomitantemente refinados ajustando-se parâmetros relacionados à estrutura do cristal, efeitos ópticos da difração, fatores instrumentais, radiação de fundo (*background*) e outras características da amostra as quais possam ser modeladas de acordo com a natureza de cada amostra (RIETVELD, 1969) (SAKATA, 1979).

O método dos mínimos quadrados, o qual compreende o fundamento do refinamento Rietveld, define o melhor ajuste a partir da minimização da soma do quadrado da diferença entre as intensidades do padrão de difração observado e o calculado, de acordo com a função de minimização representada pela equação abaixo:

$$S = \sum_{i=1}^{N} w_i \left(y_{i(obs)} - y_{i(calc)}\right)^2 \qquad (40)$$

onde N é o número de pontos coletados pelo difratograma; w_i corresponde ao peso conferido a cada intensidade i do difratograma, o qual é inversamente proporcional

ao quadrado do desvio padrão estimado ($w_i = \frac{1}{y_i^2}$); $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ são as intensidades medida e calculada, respectivamente, no i-ésimo ponto do perfil. Portanto, quando não se observa mais variação nos parâmetros refinados, S atingiu um valor mínimo e o melhor ajuste foi alcançado, determinando assim o fim do refinamento (RIETVELD, 1969)

Os parâmetros refinados são expressos por índices denominados de fatores de discordância (Fatores *R*), que determinam a qualidade do ajuste ao final de cada ciclo. Todo este processamento de dados a partir de um conjunto de informações contidas em um difratograma experimental comparado com um modelo calculado foi efetuado pelo software *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON; Von DRELLE, 2001).

Os principais índices que compõem os Fatores de Discordância são: índice do ponderamento (*Expected Weigthed Factor Profile* - R_{wp}), valor estatisticamente esperado (*Weigthed Factor Profile* - R_{exp}), fator de Bragg (*Bragg Factor* - R_B) e índice de convergência (*Reduced Chi-square* - χ^2). O cálculo para obtenção destes fatores é baseado em um conjunto de dados representados pelo número inteiro (n), e quando expressam o número total de pontos do difratograma experimental subtraído do número de pontos excluídos, são empregados para os cálculos dos fatores R_{exp}, R_{wp} e χ^2. Enquanto que, se este número inteiro representa apenas os pontos relativos à contribuição de difração de Bragg, (n) é utilizado para o cálculo dos índices relacionados à estrutura cristalina da amostra, representado pelo índice R_B. Embora estes índices forneçam parâmetros para definir a qualidade do refinamento, apenas o R_B. contém informações relacionadas à estrutura cristalina (RIETVELD, 1969) (PAWLEY, 1981) (ALBINAT; WILLIS, 2004).

As equações que representam os índices baseados nos Fatores de Discordância estão representadas abaixo:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(y_{i(obs)} - y_{i(calc)}\right)^2}{\sum_i w_i \left(y_{i(obs)}\right)^2}} \qquad (41)$$

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i \left(y_{i(obs)}\right)^2}} \qquad (42)$$

onde n corresponde ao o número total de pontos do difratograma experimental subtraído do número de pontos excluídos e p é o número de parâmetros refinados.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (43)$$

$$R_B = 100 \sum_h \frac{|I_{h,obs} - I_{h,calc}|}{|I_{h,obs}|} \quad (44)$$

onde $I_{h,obs}$ e $I_{h,calc}$ são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg de índice h = (h k l).

Portanto, após efetuada a análise por refinamento Rietveld é possível obter informações estruturais (quantificação de fases cristalográficas, dimensão da célula unitária, posições e ocupações atômicas, tamanho de cristalito, microdeformações na rede, orientação preferencial, etc.) (RIETVELD, 1969) (SAKATA, 1979) (BISH; HOWARD, 1988).

Utilizou-se a análise de refinamento Rietveld para os dados obtidos das amostras e os valores calculados foram comparados com os padrões difratométricos dispostos no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e processados com auxílio do software *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON; DRELLE, 1994) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo

A técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV (*Scanning electron microscopy* - SEM) é uma técnica que permite obter informações associadas aos aspectos morfológicos, como por exemplo, tamanho e forma de amostras sólidas, espessura e contorno de grão para filmes, após incidir sobre a superfície da amostra, um feixe de elétrons (10-20 keV). A energia cinética dos elétrons secundários e retroespalhados, originada da interação feixe/amostra, é convertida em sinal elétrico que formará as imagens (micrografias eletrônicas). Informações mais detalhadas podem ser obtidas ampliando a resolução do microscópio eletrônico

com auxílio de um canhão de elétrons por emissão de campo (Field emission gun-FEG) (GOLDSTEIN et al., 1992a). Logo, a análise morfológica das amostras de TiO_2 foi realizada pela técnica FEG-SEM

Acoplado ao microscópio eletrônico, posto para efetuar a análise morfológica baseada na técnica FEG-SEM, um espectrômetro que consiste basicamente de um detector de raios X, compõem um equipamento poderoso de caracterização microestrutural, morfológica e composicional de sólidos. Neste caso, o espectrômetro acoplado refere-se à técnica de EDS que detecta os raios X emitidos pela ionização das camadas eletrônicas internas dos átomos constituintes do material, os quais são empregados para obter a composição elementar presente na amostra (GOLDSTEIN et al., 1992b).

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (*Field emission gun scanning electron microscopy* - FEG-SEM) foi realizada em temperatura ambiente e as informações foram registradas utilizando um microscópio eletrônico JEOL JSM 7500F com operação com feixe de elétrons incidentes em 6 kV. A partir de um espectrômetro acoplado ao microscópio eletrônico, informações microestruturais (composição elementar química) das amostras foram realizadas por meio da técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (*Energy dispersive spectrocopy* - EDS) com detector Thermo Fisher Scientific Ultra Dry e o software de operação NSS 2.3.

As amostras foram preparadas a partir a dispersão de cerca 1 mg de amostra (pó) em álcool isopropílico e sonificadas durante 20 min. Na sequência, uma alíquota desta dispersão foi depositada em substrato de Si e fixado no porta amostra de Silício com fita adesiva de carbono. Após evaporado o solvente da dispersão em temperatura ambiente, o porta amostra foi inserido no interior do microscópio para dar inicio as análises.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão assemelha-se muito à técnica de Microscopia eletrônica de varredura, diferenciando-se desta, essencialmente, no que diz respeito ao princípio de interação radiação/matéria a qual é transformada em sinal elétrico. Assim, as informações morfológicas baseadas nas imagens geradas por FEG-SEM sãs obtidas a partir da interação da amostra

com os elétrons secundários e elétrons retroespalhadaos. Enquanto que as micrografias por TEM, estas informações são obtidas por meio da interação dos elétrons transmitidos, de modo que devido ao alto poder de resolução, podendo alcançar até ~0,2 nm, ou seja, da amplitude do deixe transmitido permite, além dos detalhes morfológicos, um estudo das propriedades cristalográficas e químicas dos materiais em escala nanométrica (LIU, 2005).

Portanto, diante a técnica de FEG-SEM, a TEM possui duas principais vantagens: (i) capacidade de obter um detalhamento morfológico, no modo imagem, em regiões muito específicas da amostra (da ordem 10^{-9} m) com um poder de magnificação de até milhões de vezes; (ii) possibilidade de identificação de defeitos de interface e maior compreensão da estrutura cristalina por meio da difração de elétrons (*Selected area* electron *diffraction* – SAED) obtida em alta resolução (*High resolution transmission electron microscopy* – HR-TEM). Assim como na técnica de FEG-SEM, um detector de raios X de energia dispersiva pode ser acoplado ao microscópico eletrônico de transmissão, de modo que o microscópio adquire uma configuração onde o feixe de elétrons operando com maior corrente e, consequentemente, maior intensidade, produz mais sinal o que torna possível a análise química elementar de áreas com dimensões nanométricas (SMITH, 2005).

Contudo, a técnica de HR-TEM é uma técnica de caracterização poderosa que engloba em um mesmo equipamento a capacidade de obter informações de um domínio manométrico por meio de análises morfológicas, cristalográficas e microestruturais.

A análise da composição química elementar foi efetuada em um espectrômetro acoplado ao microscópio pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy dispersive spectroscopy* - EDS), porém com uma energia de operação bem maior do que a técnica de EDS realizada por FEG-SEM, dispor de um conjunto instrumental, o qual garante maior resolução.

Análises de MET foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um microscópio eletrônico JEOL 2100 operando em 200 kV. As amostras foram preparadas a partir da dispersão de cerca 1 mg de amostra (pó) em etanol e sonificadas durante 20 min. Na sequência, por imersão rápida, grades de cobre (*copper grids*) foram imersas nesta suspensão e, após, secas em temperatura ambiente.

4.3.4 Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A técnica de Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray Photoelectron spectroscopy* - XPS) foi efetuada em amostras na forma de pó utilizando um espectrômetro UNI-SPECS UHV System com pressão menor que $5x10^{-7}$ Pa. A linha Mg Kα foi utilizada ($h\nu$ = 1253,6 eV) como fonte de ionização, e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução Si 2p, Ti 2p, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley (SHIRLEY, 1972). A composição em porcentagem atômica da camada da superfície (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos espectros corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield (SCOFIEL, 1976), com uma precisão de ±5%. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixada em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando função do tipo Voigtiana (Gaussiana - 70% + Lorentziana - 30%). A largura à meia altura (*full width at half maximum* - FWHM) dos picos variaram entre 1,0 e 2,0 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de ±0,1 eV

4.3.5 Espetroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética resultante da interação da luz (fótons) sobre moléculas e sólidos que ao interagirem com a fonte incidente, provoca um espalhamento inelástico, denominado de espalhamento Raman, alterando as frequências da luz espalhada e incidente as quais estão diretamente relacionadas às alterações dos níveis rotacionais e vibracionais presentes na estrutura atômica destes compostos (TURREL, 1996).

O desenvolvimento da instrumentação utilizada na espectroscopia Raman permitiu que o feixe de excitação fosse direcionado a um microscópio, permitindo que o material seja analisado em regiões pontuais obtendo-se espectros de maior resolução por meio de ampliações permitidas pela ótica do microscópio, de modo que regiões na amostra de até 1μm de diâmetro sejam analisadas seletivamente (DELAHAYE et al., 1996).

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos à temperatura ambiente para amostras na forma de pó, em um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T-64000 acoplado com um detector CCD utilizando um laser de HeNe (λ = 632,81 nm) com um potência e saída de 8 mW. Uma lente de 50 μm foi empregada para evitar o sobreaquecimento da amostra. Os dados foram coletados com tempo de aquisição de 30 s na região entre 90 e 1000 cm^{-1}.

4.3.6 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método BET permitiu a caracterização textural fornecendo informações a respeito da área de superfície, diâmetro médio de poros a partir das curvas de adsorção/dessorção de um gás sobre das amostras de TiO_2. As medidas foram realizadas em um equipamento da MICROMERITICS modelo ASAP 2020 utilizando o N_2 como gás de adsorção/dessorção.

4.3.7 Espetroscopia óptica de absorção na região do ultravioleta/visível (UV-visível)

Para determinação da energia associada ao *band gap óptico*, e uma breve noção da estrutura eletrônica de bandas de energia das estruturas do TiO_2 obtido, foi empregado a técnica de Espectroscopia óptica de absorção óptica na região UV-visível (*UV-vis absorption spectroscopy*). Os espectros ópticos foram registrados à temperatura ambiente na faixa espectral de 200 a 800 nm em modo reflectância difusa, em um espectrômetro Varian® modelo Cary 5G. O cálculo para determinação da energia do *band gap* óptico foram realizados a partir do método de Kubelka-Munk e as arpximações feitas por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972) (NOBBS; 1985):

Amostras na forma de pó foram transferidas para o porta amostra até que completasse o volume requerido para análise. A calibração do equipamento foi realizada a partir dos registros dos espectros ópticos de um padrão com 99 % de refletância e outro padrão cuja reflectância é de 0,2 %.

4.3.8 Espetroscopia de fotoluminescência (FL)

Os espectros de emissão fotoluminescente foram registrados à temperatura ambiente em amostras na forma de pó utilizando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash) acoplado com um fotomultiplicador Photonics. Um laser de Criptônio (Coherent Innova 90 K) com comprimento de onda em 354 nm foi empregado como fonte de excitação, operando com máximo de potência de saída mantido em 500 mW, e uma potência de 11 mW sobre a amostra.

Para melhor compreensão a respeito do perfil dos espectros fotoluminescentes obtidos, principalmente o perfil de banda larga, estes espectros foram ajustados com auxilio do software PeakFit (JANDEL SCIENTIFIC, 1995) que essencialmente simula um perfil para o espectro de FL observado, a partir da aproximação de uma função (Gaussiana, Voigtiana ou Lorentziana) descrita por uma curva composta de várias contribuições individuas as quais descrevem o espectro experimental (NUCCI, VANDERKOOI, 2008).

4.3.9 Ressonância paramagnética eletrônica

A Ressonância paramagnética eletrônica – RPE (*Electron Paramagnetic Resonance - EPR*) ou também conhecida como Ressonância de spin eletrônico é um tipo de técnica espectroscópica de ressonância magnética que utiliza radiação de micro-ondas para identificação e monitoramento de espécies com elétrons desemparelhados (paramagnéticas), tais como: radicais, cátions, ânions e certos metais de transição na presença de um campo magnético estático (WEIL; BOLTON, 2007).

Quando aplicada em amostras sólidas, é uma técnica de análise estrutural para identificação da presença de defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos de origem paramagnética tais como: vacância de oxigênio, impurezas substitucionais ou intersticiais as quais provocam a quebra da simetria, alterando o número de coordenação e o estado de oxidação do metal ligante no caso de óxidos metálicos (CHEN; GIAMELLO, 1993).

A técnica de Ressonância paramagnética eletrônica (*Electron paramagnetic resonance* - EPR) foi realizadq com o uso de um espectrômetro Varian modelo E-4 operando na banda X (9 GHz) acoplado a um frequencímetro e a um amplificador

lock-in com interface para um computador que controla remotamente o sistema por meio de conexões GPIB. As amostras na forma de pó foram analisadas à temperatura ambiente. O campo magnético foi calibrado utilizando o padrão 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) cujo fator *g* é bem definido ($g \approx 2{,}0037$).

4.3.10 Análise térmica

A análise térmica das amostras foi efetuada a partir de curvas de decomposição térmica baseadas nas técnicas de Termogravimetria (*Thermogravimetry* -TG) e Calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry* - DSC) para avaliar o decomposição térmica do material obtido nas temperaturas empregadas para calcinação do xerogel. As curvas de TG/DSC foram registradas utilizando-se o equipamento com compensador de energia da NETZSCH modelo STA 409EP em intervalo de temperatura entre 25° e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}, sob fluxo de O_2. Foram utilizados aproximadamente 10 mg da amostra suportada em um cadinho de alumina.

4.3.11 Experimento fotocatalítico

A avaliação do potencial fotocatalítico das estruturas de TiO_2 foram realizadas diante a fotodegradação do corante Rodamina B ou cloreto de [9–(2–carboxifen)i–6– dietilamino–3]–xantenilideno–dietilamoni). A Rodamina B é um corante amplamente empregado em testes fotocatalíticos para avaliar a eficiência de materiais para o uso como catalisadores em reações de fotocatálise heterogênea, sobretudo, pela facilidade de acompanhar sua cinética de fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-vis, uma vez que o perfil do seu espectro não apresenta superposição de picos referentes aos seus metabolitos (MOURÃO et al., 2010).

Geralmente em testes fotocatalíticos, onde se deseja fazer uma comparação entre diferentes amostras (catalisadores), adota-se padronizar todo o experimento de forma que, geralmente, utiliza-se as mesmas quantidades em massa das amostras. Neste sentido, o planejamento do experimento fotocatalítico iniciou-se com a utilização do TiO_2 comercial (P25) em diferentes quantidades de massa do catalisador (5, 100 e 500 mg), visto que o potencial fotocatalítico deste material é

bem conhecido. A concentração da solução de Rodamina B utilizada foi de $1x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.

Após preparada a solução e aferida a massa do catalisador, a mistura foi colada em banho ultrassônico durante 10 min, protegido da incidência de luz. Logo na sequência, o sistema ficou sob agitação mecânica, utilizando-se uma barra magnética, durante 20 min para garantir o equilíbrio de adsorção das moléculas do corante à superfície do catalisador. Por fim, a mistura foi irradiada utilizando um sistema (Figura 33) composto de uma lâmpada de 9 W (GT5 STALUX) com máximo de emissão em 253,7 nm, um mini compressor de ar (BOYU) com fluxo de 1x4 $L.min^{-1}$ e pressão de 0,014 Mpa, e um agitador magnético inseridos dentro de em uma caixa para evitar a exposição com outras fontes de luz.

Alíquotas de 5,00 mL foram retiradas em intervalos de tempo de irradiação (0, 5, 10, 15, 25, 25, 50, 70, 100, 140, 190, 250 min) e a concentração para cada intervalo de tempo foi medida a partir das medidas de absorbância em um espectrofotômetro JASCO modeloV-660.

Figura 33 - Sistema utilizado para realizar os experimentos fotocatalíticos na fotodegradação da Rodamina B utilizando como catalisador as estruturas de TiO_2



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização estrutural, microestrutural, textural e térmica, bem como as propriedades ópticas baseadas na fotoluminescência e fotocatálise do TiO_2 obtido pelo processo sol-gel seguido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM) em diferentes tempos de processamento e diferentes temperaturas de calcinação.

5.1 Ordenamento estrutural a longa distância (XRD) e análise térmica (TG/DSC)

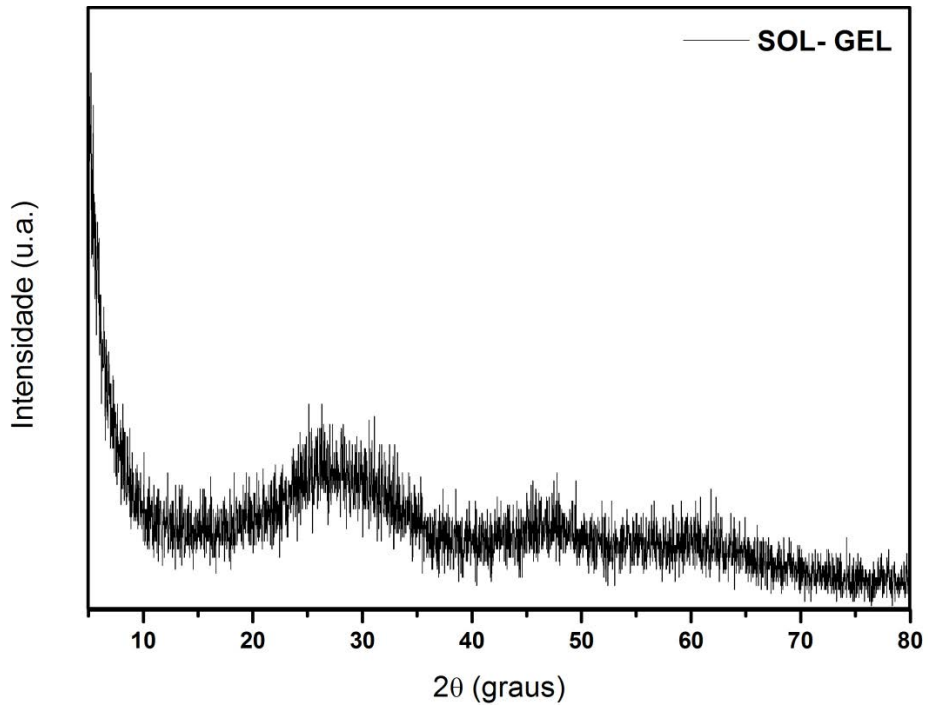
A primeira etapa desse trabalho consistiu em observar a influência dos parâmetros experimentais nas características do produto final obtido, sobretudo, no que se diz respeito da influência do tratamento térmico pelo método SAM. A amostra analisada pela técnica de difração de raios X (XRD), representada pelo difratograma exibido na Figura 34 abaixo, consiste no material obtido sem a etapa de tratamento térmico pelo método SAM. Logo, a amostra foi obtida a partir do processo sol-gel convencional em que, principalmente, as reações de policondensação ocorreram em condição ambiente. Observou-se que transição da fase sol→gel nestas condições demorou em torno de 5 dias, de modo que o aspecto “leitoso” e viscoso do sistema já diferenciava-se do aspecto límpido e transparente da fase sol inicial. Assim, após transcorrido estes 5 dias, o gel foi seco em chapa elétrica à 40 °C e assim, caracterizado.

Como pode ser visto na Figura 34, o difratograma da amostra, obtida após a síntese baseada somente no processo sol-gel, revela a presença de pico largo de difração com baixa intensidade. Este pico está localizado próximo de $2\theta \approx 25°$ e refere-se aos planos (101) da fase anatase de acordo com a base de dados ICSD n° 24276 (*Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD*)*. Portanto, este difratograma aponta que o grau do ordenamento estrutural a longa distância (>20 Á) é baixo.

Portanto, o grau de ordem-desordem estrutural a longa distância do TiO_2 obtido a partir do processo sol-gel, sem a utilização do tratamento térmico pelo método SAM, possui um leve ordenamento devido a presença, embora de baixa intensidade, de um pico largo na região próxima de $2\theta \approx 25^{\circ}$, o qual afigura-se ao

plano (101) da fase anatase (ICSD 24276). No entanto, o perfil do difratograma é característico de um material amorfo.

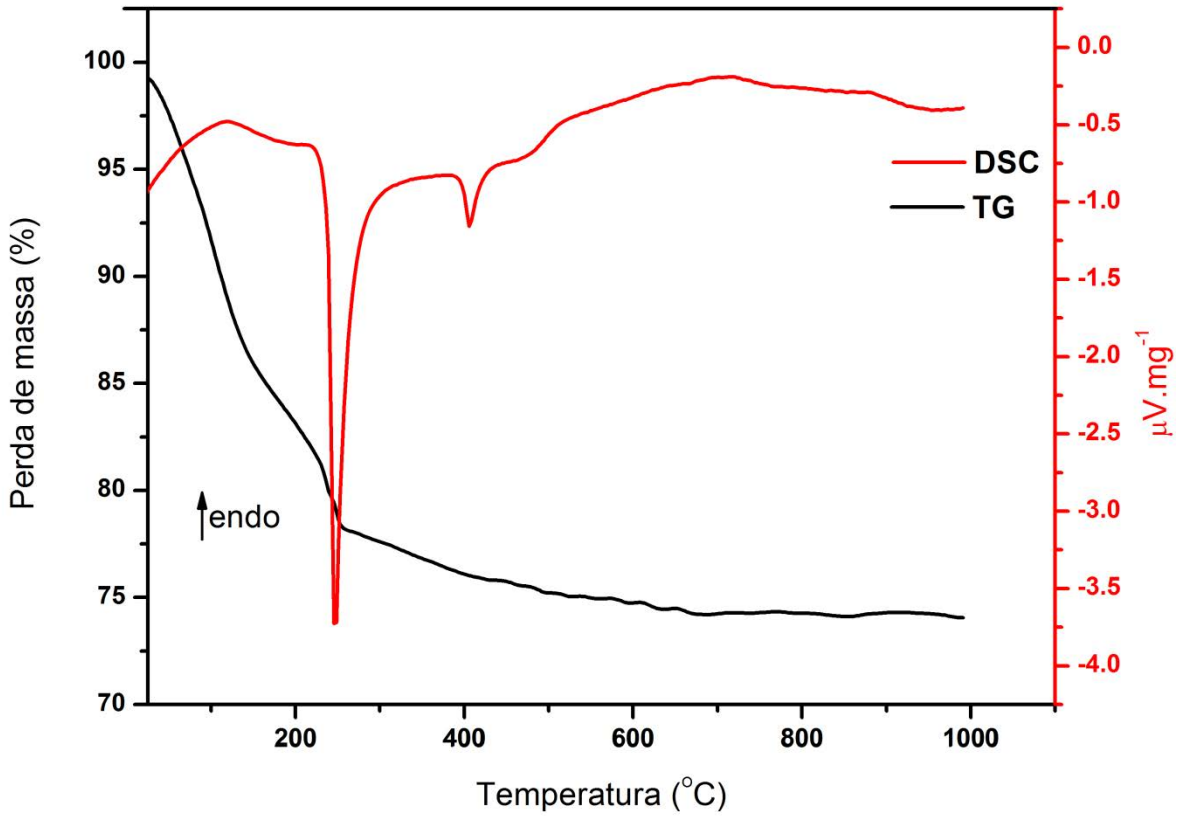
Figura 34 - Difratograma de raios X da amostra de TiO_2 obtida pelo método sol-gel sem o emprego do método solvotémico assistido por micro-ondas (SAM)



Neste sentido, a partir do difratograma exibido na Figura 34 a formação do TiO_2 obtido somente pelo processo sol-gel convencional, ocorre primeiramente a partir dos íons H^+, adicionados à solução antes da água, que protonam os grupos alcóxidos permitindo assim, um ataque mais efetivo das moléculas de água aos grupos alcóxidos remanescentes, que tendem a aumentar a taxa de hidrólise das moléculas de isopropóxido de titânio. Porém, mesmo com adição de um catalisador ácido para aumentar a cinética das reações de hidrólise e condensação, o tempo observado para promover a transição sol→gel (5 dias), sem empregar o tratamento térmico pelo método SAM, foi elevado, concomitantemente com a produção de um material amorfo. Esta constatação é muito importante para dar sequência no estudo, uma vez que o intuito é obter nanoestruturas de TiO_2 na forma cristalina.

Outro parâmetro observado nesta amostra, preparada somente pelo processo sol-gel convencional, está representado nas curvas de decomposição térmica a partir das analises térmicas baseadas nas técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise exploratória diferencial (DSC) (Figura 35).

Figura 35 - Curvas de TG/DSC da amostra de TIO_2 obtida pelo processo sol-gel sem tratamento térmico pelo método SAM



O perfil da curva de TG revela que a perda total foi de 25,47 %, cujo perfil da curva TG representa uma decomposição térmica em três estágios, sendo que os dois primeiros são bem acentuados, enquanto o terceiro é suave. O primeiro ocorre até aproximadamente 142° C, enquanto o segundo procede até 245 °C. A partir de 245° C, a decomposição térmica varia pouco de modo que após 405 °C a perda de massa é praticamente desprezível (~1,49%).

Os dois primeiros estágios de decomposição térmica (≤ 245 °C), a partir da curva DSC, mostra a presença de um pico endotérmico largo centrado em 105 °C acompanhado por uma intensa perda de massa (20,56%), que está relacionada com um processo físico decorrente da eliminação de moléculas adsorvidas, como por exemplo, água e espécies inorgânicas provenientes do catalisador ácido (HCl) (FARIAS; GUEDES E SILVA; RESTIVO, 2005). Um estreito pico exotérmico em 245 °C, representa um processo de oxidação dos grupos alcóxidos do precursor (YOUN et al., 2000). Normalmente, espera-se que compostos orgânicos sofram oxidação em temperaturas próximas de 350-400 °C. Entretanto, devido à atmosfera oxidante

empregada na análise, a presença de O_2 promoveu uma rápida reação de oxidação das espécies orgânicas provenientes dos grupos alcóxidos do isopropóxido de titânio o que explica o formato estreito e acentuado deste pico (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

No terceiro estágio de decomposição térmica (≥ 245°C), um segundo pico exotérmico, porém menos intenso que o anterior, é observado em 405 °C acompanhado por uma ligeira perda de massa (3,42%). A presença deste estreito pico revela que um processo de cristalização ocorreu, visto que a atmosfera oxidante empregada na análise, retardou a oxidação da matéria orgânica presente. A ligeira perda de massa neste terceiro estágio, pode ser explicada pela remoção de moléculas de água a partir da cristalização do hidróxido de titânio para formar o óxido ($\mathrm{Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O}$) (CAO, 2005). A partir de 405 °C, não é observado nenhum evento significativo que altere o perfil da curva DSC. Somente a presença de alguns picos endotérmicos de forma alargada, o qual poder ser atribuída à sublimação de espécies orgânicas remanescentes que não foram eliminadas anteriormente (GULI; CHEN; LI, 2011).

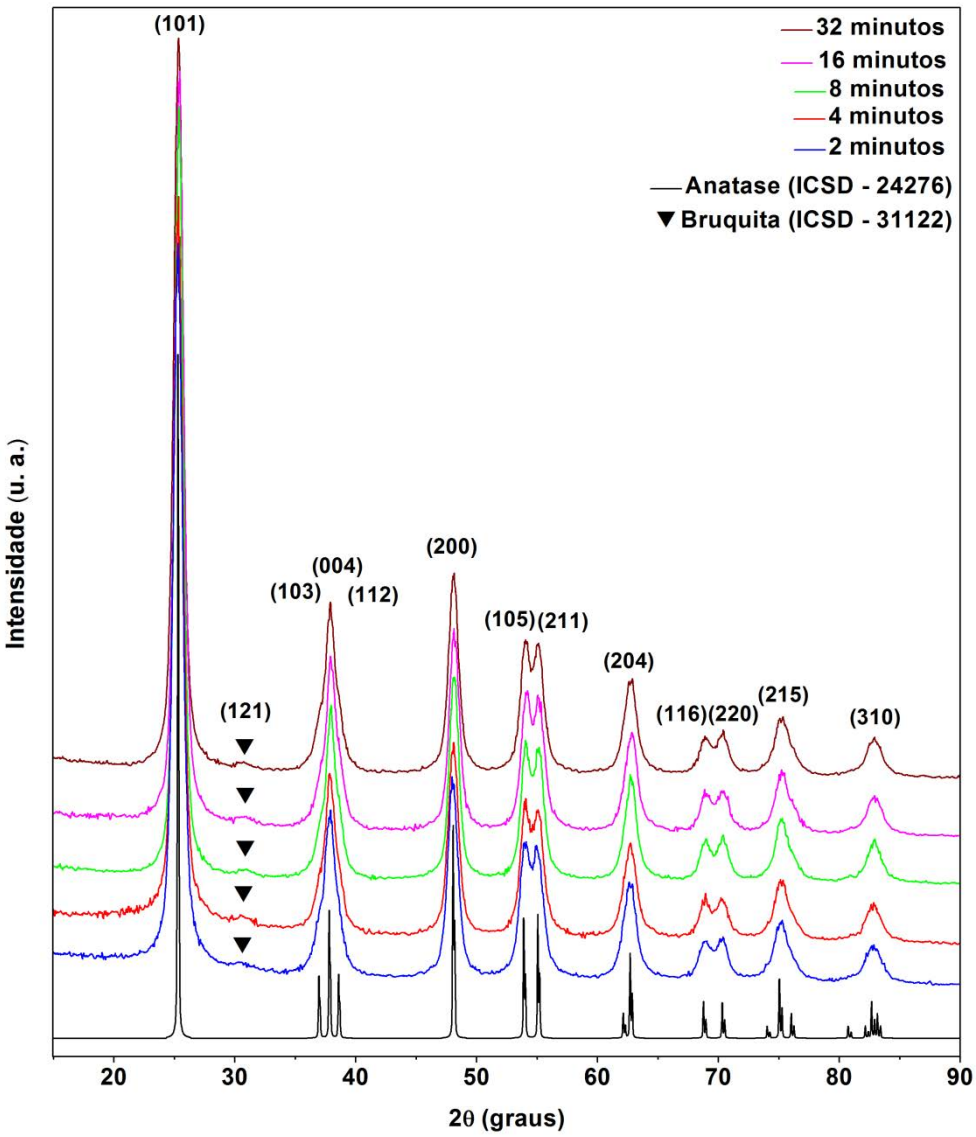
Youn et al. (2000) a partir de resultados de difração de raio X e análise térmica mostraram que a temperatura de cristalização referente à fase anatase ocorreu em 390 °C. Farias et al. (2005, p. 675) observaram que as curvas de DTA exibem um pico exotérmico estreito localizado em 485 °C que está relacionado à transição de fase anatase→rutilo.

Analisando agora a influência do tratamento térmico pelo método SAM sobre as propriedades estruturais do produto final formado, a Figura 27 exibe os difratogramas dos materiais obtidos empregando-se diferentes tempos de processamento térmico, realizado após o processo sol-gel, e calcinados na sequência a 380 °C

Como pode ser observado na Figura 36, o perfil dos difratogramas de todas as amostras submetidas ao método SAM exibem um comportamento, no que diz respeito ao ordenamento estrutural a longa distância, compatível a um material cristalino (TiO_2). Os difratogramas das amostras (TiO_2) foram comparados com difratogramas de um padrão relativo às fases anatase e bruquita dispostos no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) n° 24276 e n° 31122, respectivamente (SCHOSSBERGER, 1942) (WEYL, 1959).

Como pode ser notado nos difratogramas, apesar de fraco, foi identificada em todas as amostras a difração de uma pico em 2θ≈30,4°, referente ao plano (121) o qual de acordo com a ICSD 31122, pertence a fase bruquita. Porém, a fase anatase é mais significativa em todas as amostras, uma vez que o plano (101) com difração observada em 2θ≈25,3 ° referente a esta fase, foi mais intenso.

Figura 36 - Difratogramas dos materiais obtidos via processo sol-gel seguido pelo método SAM a 120 °C sob diferentes tempos de processamento (2, 4, 8, 16 e 32 minutos) e calcinados a 380 °C na sequência



Outra característica observada nos difratogramas exibidos na Fig. 36, reside no ligeiro alargamento dos picos difratados, o qual pode ser em decorrência do tamanho dos cristalitos, uma vez que partículas com dimensões inferiores a 1μm podem apresentar intensidades difratadas em que 2θ assuma flutuações em torno

do valor do ângulo de Bragg, pois com o tamanho reduzido das partículas, como por exemplo as com dimensões nanométricas, haverá uma quantidade menor de planos capazes de difratarem os raios X que, consequentemente, não cancelam os ângulos ligeiramente próximos ao ângulo de Bragg. Logo, para um número finito e reduzido de planos difratados no espaço real, tende a ocorrer uma delocalização e superposição dos picos alterando suas posições que são exibidas na forma de alargamento (SCHERRER, 1918) (MACZKA et al., 2008).

Neste sentido, o pico difratado em 2θ≈37,9° é um exemplo bem evidente deste alargamento, em que possivelmente devido às dimensões nanométricas das estruturas de TiO_2 ocorreu a superposição dos picos associados aos planos (103), (004) e (112), os quais podem ser facilmente distinguíveis na amostra padrão (ICSD 24276) cujo tamanho de cristalitos deste padrão certamente é maior que 1 μm.

A fim de obter mais informações a respeito do ordenamento estrutural do TiO_2 em decorrência da presença de uma segunda estrutura cristalográfica (bruquita), as amostras foram submetidas ao procedimento de refinamento Rietveld. O refinamento Rietveld é uma ferramenta usualmente empregada em análises de difração de raios X que permite obter resultados mais confiáveis e precisos, por meio de parâmetros ajustáveis relacionados às características da amostra, fatores instrumentais e efeitos ópticos de difração (RIETVELD, 1969) (SAKATA, 1979).

O refinamento foi realizado utilizando o software *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON; VON DREELE, 1994) utilizando a interface gráfica do programa EXPGUI (TOBY, 2001), cujos parâmetros refinados relacionados à qualidade do refinamento e às características da amostra, tais como: posição atômica, comprimento e ângulo de ligação, densidade, grupo espacial e porcentagem das fases estão demonstrados nas Tabelas 5-9.

Os parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld (R_{wp}, R_B e χ^2) referem-se à concordância entre o difratograma observado pela amostra e o calulado teoricamente. No entanto, apenas o índice R_B está associado com a estrutura cristalina e não exclusivamente com o perfil do difratograma. Informações da posição atômica, tipo de átomo e deslocamanto atômico, entre outros parâmetros referentes à cela unitária, estão relacionados à estrutura cristalina a partir de um modelo estrutural, cuja qualidade deste modelo estrutural refinado é descrito em função da distribuição das intensidades integradas dos picos as quais são

repereseentadas pelo R_B (RIETVELD, 1969) (PAWLEY, 1981) (ALBINAT; WILLIS, 2004).

Tabela 5 - Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM.durante 2 minutos e calcinada a 380 °C na sequência

Anatase - Tetragonal *I4$_1$/amd*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
2 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 24276 (ANATASE)**	Ti1	4b	0,0000	0,25000	0,37500
	***a* (Á)**	3,7856	3,7762	O1	8e	0,0000	0,25000	0,01305
	***b* (Á)**	3,7856	3,7762	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	9,5037	9,4866	**R_{wp}**		**R_B**	**χ^2**	**wt %**
	Volume (Á^3)	136,20	135,2517	4,62 %		0,85 %	0,2749	94,07
	Densidade (g.cm^{-3})	3,89634	3,89					
Bruquita - Ortorrômbica *Pbca*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
2 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 31122 (BRUQUITA)**	Ti1	8c	0,12890	0,09720	0,86280
	***a* (Á)**	9,1740	9,1840	O1	8c	0,00950	0,14910	0,18350
				O2	8c	0,23140	0,11100	0,53660
	***b* (Á)**	5,4490	5,4470	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	5,1380	5,1450	**R_{wp}**		**R_B**	**χ^2**	**wt %**
	Volume (Á^3)	256,84	257,38	4,62 %		2,59 %	0,2749	5,93
	Densidade (g.cm^{-3})	4,13229	4,14					

Tabela 6 - Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM. durante 4 minutos 380 °C na sequência

Anatase - Tetragonal *$I4_1/amd$*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
4 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 24276 (ANATASE)**	Ti1	4b	0	0,25000	0,375000
	***a* (Á)**	3,7863	3,7762	O1	8e	0	0,25000	0,166230
	***b* (Á)**	3,7863	3,7762	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	9,5044	9,4866	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume ($Á^3$)	136,31	135,2517	4,66 %		0,53 %	0,2826	90,48
	Densidade ($g.cm^{-3}$)	3.89473	3,89					
Bruquita - Ortorrômbica *Pbca*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
4 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 31122 (BRUQUITA)**	Ti1	8c	0,12890	0,09720	0,86280
	***a* (Á)**	9,17400	9,1840	O1	8c	0,00950	0,14910	0,18350
				O1	8c	0,23140	0,11100	0,53660
	***b* (Á)**	5,44900	5,4470	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	5,13800	5,1450	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume ($Á^3$)	256,84	257,38	4,66 %		1,23 %	0,2826	9,52
	Densidade ($g.cm^{-3}$)	4,13229	4,14					

Tabela 7 - Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM. durante 8 minutos 380 °C na sequência

Anatase - Tetragonal *I4$_1$/amd*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
8 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**Ficha JCPS 21-1272 (ANATASE)**	Ti1	4b	0	0,25000	0,375000
	***a* (Á)**	3,78602	3,7762	O1	8e	0	0,25000	0,16656
	***b* (Á)**	3,78602	3,7762	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	9,50560	9,4866	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume (Á^3)	136,25	135,2517	4,41 %		0,56 %	0,2451	94,40
	Densidade (g.cm^{-3})	3,895	3,89					
Bruquita - Ortorrômbica *Pbca*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
8 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**Ficha JCPS 29-1360 (BRUQUITA)**	Ti1	8c	0,12890	0,09720	0,86280
	***a* (Á)**	9,17400	9,1840	O1	8c	0,00950	0,14910	0,18350
				O1	8c	0,23140	0,11100	0,53660
	***b* (Á)**	5,44900	5,4470	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	5,13800	5,1450	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume (Á^3)	256,84	257,38	4,41 %		1,86 %	0,2451	5,60 %
	Densidade (g.cm^{-3})	4,13229	4,14					

Tabela 8 - Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtida pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM. durante 16 minutos 380 °C na sequência

Anatase - Tetragonal *I4$_1$/amd*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
16 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 24276 (ANATASE)**	Ti1	4b	0	0,25000	0,375000
	***a* (Å)**	3,7868	3,7762	O1	8e	0	0,25000	0,166660
	***b* (Å)**	3,7868	3,7762	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Å)**	9,5050	9,4866	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume (Å^3)	136,19	135,2517	4,00 %		0,56 %	0,2291	94,66
	Densidade (g.cm^{-3})	3,89352	3,89					
Bruquita - Ortorrômbica *Pbca*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
16 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 31122 (BRUQUITA)**	Ti1	8c	0,12890	0,09720	0,86280
	***a* (Å)**	9,17400	9,1840	O1	8c	0,00950	0,14910	0,18350
				O1	8c	0,23140	0,11100	0,53660
	***b* (Å)**	5,44900	5,4470	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Å)**	5,13800	5,1450	R_{wp}		R_B	χ^2	**wt %**
	Volume (Å^3)	256,84	257.38	4,00 %		2,02 %	0,2291	5,36
	Densidade (g.cm^{-3})	4,13229	4,14					

Tabela 9 - Parâmetros ajustados a partir do refinamento Rietveld para a amostra de TiO_2 obtid pelo proceso sol-gel seguido pelo método SAM. durante 32 minutos 380 °C na sequência

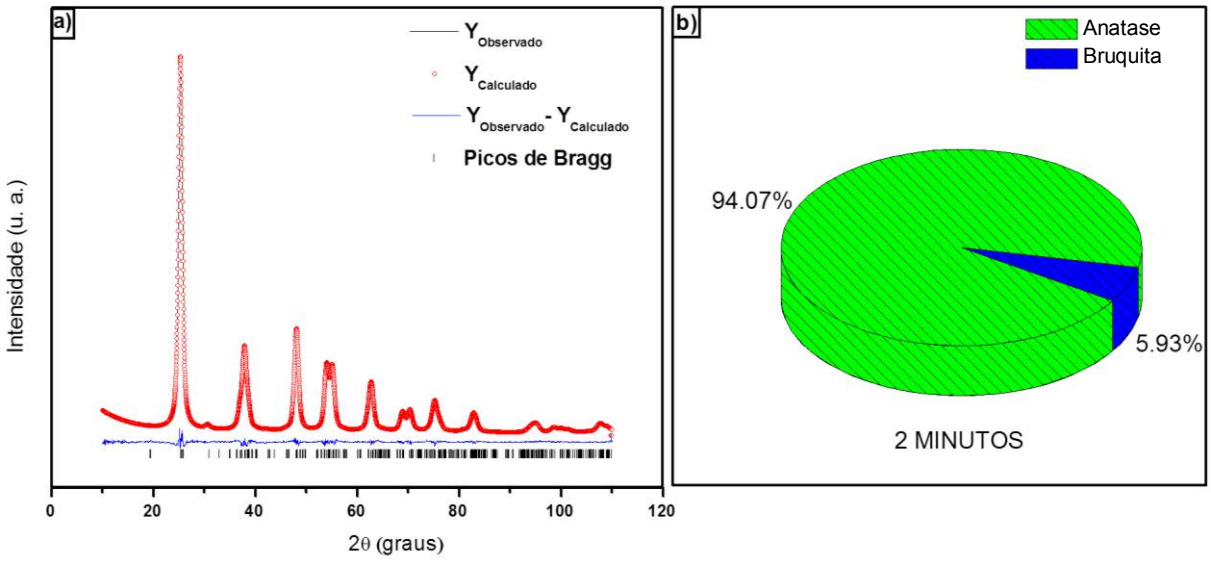
Anatase - Tetragonal *I4$_1$/amd*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
32 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 24276 (ANATASE)**	Ti1	4b	0	0,25000	0,375000
	***a* (Á)**	3,7867	3,7762	O1	8e	0	0,25000	0,165616
	***b* (Á)**	3,7867	3,7762	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	9,5033	9,4866	**R_{WP}**		**R_B**	**χ^2**	**wt %**
	Volume (Á^3)	136,27	135,2517	4,15 %		0,88 %	0,2435	91,87
	Densidade (g.cm^{-3})	3,89428	3,89					
Bruquita - Ortorrômbica *Pbca*								
Tempo	**Cela Unitária**			**Parâmetros atômicos**				
				Átomo	**Sítio**	**x**	**y**	**z**
32 min	**Parâmetros**	**Calculado**	**ICSD n° 31122 (BRUQUITA)**	Ti1	8c	0,10181	0,10117	0,85524
	***a* (Á)**	9,2020	9,1840	O1	8c	0,05731	0,13769	0,15123
				O1	8c	0,21277	0,14885	0,49345
	***b* (Á)**	5,4700	5,4470	**Parâmetros Refinamentos**				
	***c* (Á)**	5,2590	5,1450	**R_{wp}**		**R_B**	**χ^2**	**wt %**
	Volume (Á^3)	264,71	257.38	4,15 %		0,88 %	0,2435	8,13
	Densidade (g.cm^{-3})	4,00947	4,14					

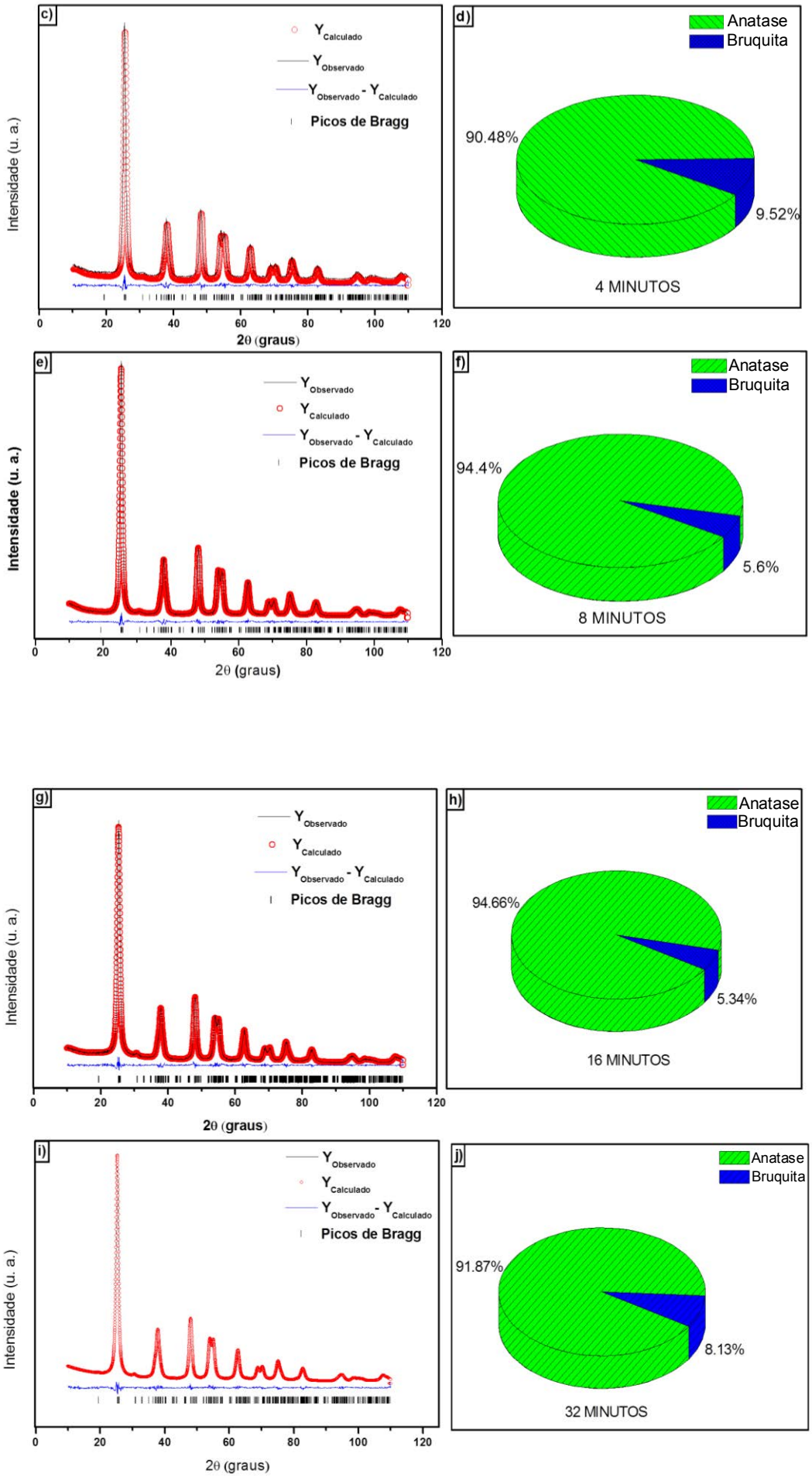
O índice R_{wp} está relacionado com as intensidadades dos picos difratados referente ao difratograma real (experimental) e o téorico (calculado) a partir de uma função da média ponderada dos seus valores. Quanto menor for o valor do R_{wp} ao longo do processo de refinamento, mais próximo do valor calulado estará o modelo experimental, de modo que o refinamento se processa até que não haja alteração significativa no valor de R_{wp}. (SAKATA, 1979) (BISH; HOWARD, 1988).

De manenira análoga, o índice χ^2 é monitorado ao longo do refinamento, pois este representa a razão $\left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)$ indicando quanto o valor observado está variando do valor esperado. Portanto, à medida que este índice aproxima-se de 1 no decorrer do refinamento, mais precisos e confiáveis serão os resultados obtidos, indicando que o processo atingiu a melhor convergência e não há mais como melhorar a aproximação do valor observado com o teórico, pois o R_{wp} assumiu o valor corresponde ao limite esperado para os resultados observados (RIETVELD, 1969) (PAWLEY, 1981).

De modo geral, a ocorrência de uma segunda fase do TiO_2 atribida à fase bruquita, confirma certo grau de desordem estrutural a longa distância para todas as amostras independentemente do tempo de tratamento solvotérmico. Sendo assim, as estruturas obtidas de TiO_2 apresentam polimorfismo em que estão presentes a fase anatase cuja estrutura cristalográfica é tetragonal e grupo espacial *$I4_1/amd$*, e a fase bruquita de estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbca*. Porém, como pode ser visto pelos resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, a presença da fase anatase em todas as estruturas obtidas ocorre de forma majoritária acima de 90 % (wt %), correspondente ao percentual em massa (wt %), enquanto que a fase bruquita apresenta uma média de 6,90 %. (wt %) Os difratogramas obtidos a partir dos reaultados do refinamento Rietveld estão apresentados na Figura 37, bem como a representação do percentual em massa (wt. %) das fases anatase e bruquita presentes nas estruturas TiO_2 processadas em diferentes tempos de tratamento solvotérmico.

Figura 37 - Difratogramas obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de TiO_2 processadas em 2 (a), 4 (c), 8 (e), 16 (g) e 32 (i) minutos e calcinadas a 380 °C na sequencia. Representação do percentual em massa (wt. %) das fases anatase e bruquita contidas nas heteroestruturas de TiO_2




c)
$Y_{Calculado}$
$Y_{Observado}$
$Y_{Observado} - Y_{Calculado}$
Picos de Bragg
Intensidade (u. a.)
2θ (graus)
d)
Anatase
Bruquita
90.48%
9.52%
4 MINUTOS
e)
$Y_{Observado}$
$Y_{Calculado}$
$Y_{Observado} - Y_{Calculado}$
Picos de Bragg
Intensidade (u. a.)
2θ (graus)
f)
Anatase
Bruquita
94.4%
5.6%
8 MINUTOS
g)
$Y_{Observado}$
$Y_{Calculado}$
$Y_{Observado} - Y_{Calculado}$
Picos de Bragg
Intensidade (u. a.)
2θ (graus)
h)
Anatase
Bruquita
94.66%
5.34%
16 MINUTOS
i)
$Y_{Observado}$
$Y_{Calculado}$
$Y_{Observado} - Y_{Calculado}$
Picos de Bragg
Intensidade (u. a.)
2θ (graus)
j)
Anatase
Bruquita
91.87%
8.13%
32 MINUTOS

Podemos observar nas Tabelas 5-9, que os dados referentes à fase bruquita apresentaram um R_B maior comparado à fase anatase para todas as amostras. Como R_B é o único índice de concordância que leva em consideração os parâmetros da estrutura cristalina, os parâmetros da cela unitária que definem estruturalmente um cristal de bruquita, o qual é menos simétrico do que um cristal de anatase, é esperado que o índice R_B seja maior, uma vez que este é sensível aos parâmetros da estrutura cristalina. A cela unitária da fase anatase possui *clusters* de TiO_6 octaedros distorcidos ligados pelas arestas os quais formam uma cela unitária alongada formada por 4 *clusters* TiO_6 por cela unitária, resultando em maiores espaços entre os octaedros. Entretanto, a bruquita, dentre os três principais poliformofos do TiO_2, é a fase que possui a cela unitária mais alongada formada por 8 *clusters* de TiO_6 ligados tanto pelos vértices quanto pelas arestas. Logo, comparada à anatase, a bruquita é mais densa e maior (volume) (MANZINI et al., 1995) (PETKOV et al., 1998) (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2007).

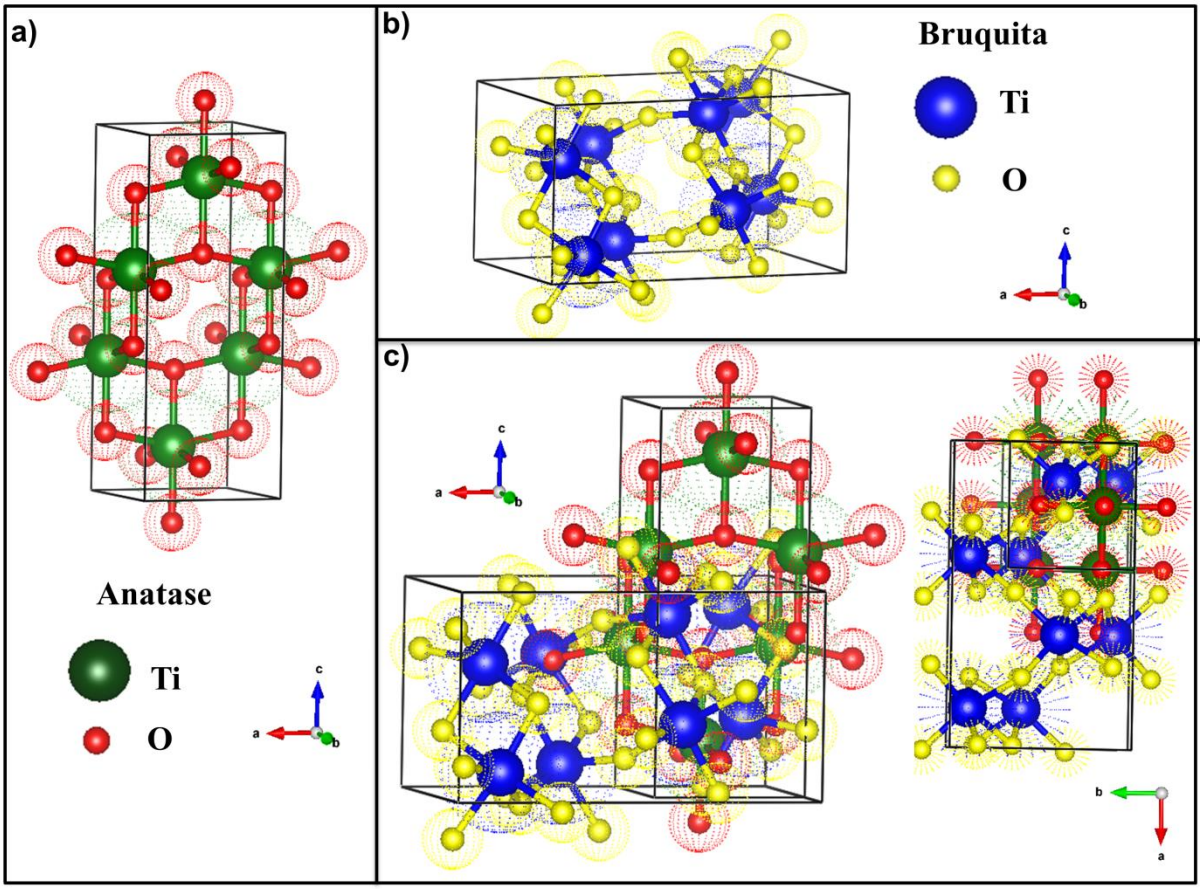
Desse modo, podemos pensar que há uma unidade elementar que forma a rede do cristal TiO_2, composta por uma heteroestrutura formada pela interação entre a cela unitária da fase anatase e a cela unitária da bruquita, onde coexistem *clusters* TiO_6 octaedros distintos e inerentes a cada estrutura cristalina. Neste sentido, a partir dos dados de refinamento Rietveld, obteve-se um modelo de estrutura que retrata esta ideia. Portanto, com auxilio da interface gráfica utilizando o software VESTA (*Visualization for Electronic and Strucutural Analysis*) (MOMMA; IZUMI, 2011) foi proposto um modelo de heteroestrutura baseado na rede do cristal de TiO_2 formado pelas fases anatase e bruquita, o qual está ilustrada na Figura 38.

Cabe esclarecer que a diferença das cores atribuídas aos átomos de titânio e oxigênio das fases anatase e bruquita, foi uma escolha para especificar quais átomos pertencem às respectivas estruturas cristalinas em determinada cela unitária.

Como pode ser observado na Fig. 38 (c), ao longo da direção do parâmetro de rede *a*, a cela unitária da bruquita é mais alongada, ao passo que a anatase possui alongamento na direção *c*. O número de *clusters* de TiO_6 por cela unitária na fase bruquita (8) é maior do que para a anatase (4), logo, há mais espaço entre os *clusters* TiO_6 para o relaxamento das posições atômica na cela unitária da anatase (MANZINI et al., 1995). Neste sentido, espera-se que um número de *clusters* de TiO_6

da fase bruquita, quando existirem nas quantidades (wt %) previstas pelo refinamento Rietveld, difundam-se para a cela unitária da fase anatase, diminuindo o efeito de relaxamento das posições atômicas da cela unitária, que provavelmente terá consequências nas energias das ligações $\mathrm{Ti}-\mathrm{O}$, alterando o ordenamento estrutural do cristal de TiO_2 e, consequentemente, a densidade eletrônica local. Na Figura 38, os círculos ao redor dos átomos de titânio e oxigênio representam a região de perturbação espacial gerada pelas suas respectivas densidades eletrônicas.

Figura 38 - Construção das celas unitárias das fases anatase e bruquita a partir dos dados de refinamento Rietveld representadas isoladamente (a; b) e na forma de heteroestrutura (c) na formação do cristal TiO_2.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Portanto, a desordem estrutural em virtude da quebra de simetria decorrente da presença da bruquita, as alterações nos comprimentos de ligação $\mathrm{Ti}-\mathrm{O}$, e consequentemente, nos ângulos de ligação $\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O}$, também podem estar associados à relação de ordem-desordem estrutural das heteroestruturas de TiO_2.

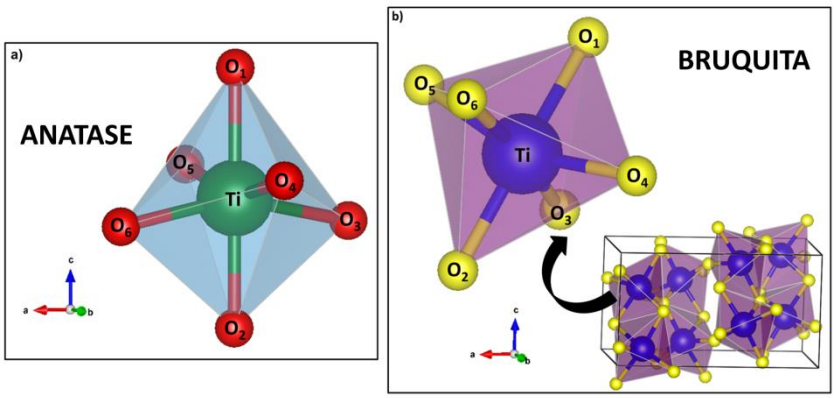
Nesta perspectiva, a partir da geração dos arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) das amostras de TiO_2 obtidos pelo refinamento Rietveld, foram determinados os valores para os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, para cada estrutura cristalográfica presente no cristal TiO_2, os quais foram comparados com os valores referentes ao padrão (ICDS CIF n°.24276 – anatase; ICDS CIF n°.31122 - bruquita) e estão representados na Tabela 9. A Figura 39 ilustra as posições atômicas dos átomos de Ti e O nos *clusters* TiO_6 das fases anatase e bruquita.

Tabela 10 - Valores dos comprimentos de ligação (Ti-O) e ângulos de ligação (O-$\widehat{Ti}$-O) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico (SAM) e das amostras referência relativas às fases anatase (ICSD CIF n°.24276) e bruquita (ICSD CIF n°.31122)

Amostra	Ti–O (ligações)	Comprimento de ligação (Á)	Ângulo de ligação (◦)
Anatase (2 minutos)	Ti-O_1	1,9854(7)	O_1-$\widehat{Ti}$-O_2 ; ψ = 180
	Ti-O_2	1,9854(7)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ϕ = 92,34 (5)
	Ti-O_3	1,93268(15)	O_3-$\widehat{Ti}$-O_4 ; φ = 92,34 (5)
	Ti-O_4	1,93268(15)	O_4-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ε = 92,34 (5)
	Ti-O_5	1,93268(15)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_3 ; γ = 92,34 (5)
	Ti-O_6	1,93268(15)	O_2-$\widehat{Ti}$-O_1 ; δ = 180
Anatase (4 minutos)	Ti-O_1	1,9842(9)	O_1-$\widehat{Ti}$-O_2; ψ = 180
	Ti-O_2	1,9842(9)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ϕ = 92,35(6)
	Ti-O_3	1,93328(19)	O_3-$\widehat{Ti}$-O_4; φ = 92,35(6)
	Ti-O_4	1,93328(19)	O_4-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ε = 92,35(6)
	Ti-O_5	1,93328(19)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_3 ; γ = 92,35(6)
	Ti-O_6	1,93328(19)	O_2-$\widehat{Ti}$-O_1 ; δ = 180
Anatase (8 minutos)	Ti-O_1	1,9813(8)	O_1-$\widehat{Ti}$-O_2 ; ψ = 180
	Ti-O_2	1,9813(8)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ϕ = 92,39 (5)
	Ti-O_3	1,93379(17)	O_3-$\widehat{Ti}$-O_4 ; φ = 92,39 (5)
	Ti-O_4	1,93379(17)	O_4-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ε = 92,39 (5)
	Ti-O_5	1,93379(17)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_3 ; γ = 92,39 (5)
	Ti-O_6	1,93379(17)	O_2-$\widehat{Ti}$-O_1 ; δ = 180
Anatase (16 minutos)	Ti-O_1	1,9803(8)	O_1-$\widehat{Ti}$-O_2 ; ψ = 180
	Ti-O_2	1,9803(8)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ϕ = 92,40(5)
	Ti-O_3	1,93434(18)	O_3-$\widehat{Ti}$-O_4 ; φ = 92,40(5)
	Ti-O_4	1,93434(18)	O_4-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ε = 92,40(5)
	Ti-O_5	1,93434(18)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_3 ; γ = 92,40(5)
	Ti-O_6	1,93434(18)	O_2-$\widehat{Ti}$-O_1 ; δ = 180
Anatase (32 minutos)	Ti-O_1	1.9898(8)	O_1-$\widehat{Ti}$-O_2 ; ψ =180
	Ti-O_2	1.9898(8)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ϕ = 92,29(5)
	Ti-O_3	1.93231(16)	O_3-$\widehat{Ti}$-O_4 ; φ = 92,29(5)
	Ti-O_4	1.93231(16)	O_4-$\widehat{Ti}$-O_6 ; ε = 92,29(5)
	Ti-O_5	1.93231(16)	O_5-$\widehat{Ti}$-O_3 ; γ = 92,29(5)
	Ti-O_6	1.93231(16)	O_2-$\widehat{Ti}$-O_1 ; δ = 180

Anatase (ICDS CIF n°.24276)	$Ti\text{-}O_1$	1,9731(13)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ = 180
	$Ti\text{-}O_2$	1,9731(13)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 92,4434(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,9296(10)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 92,4434(0)
	$Ti\text{-}O_4$	1,9296(10)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε = 92,4434(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,9296(10)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 92,4434(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,9296(10)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 180
Bruquita (2 minutos)	$Ti\text{-}O_1$	1,92326(0)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ= 168,7661(0)
	$Ti\text{-}O_2$	1,99873(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 87,1244(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,93054(0)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 93,7958(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,05178(0	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε= 85,1473(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,86276(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 95,0586(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,98987(0)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 168,7661(0)
Bruquita (4 minutos)	$Ti\text{-}O_1$	1,92326(0)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ = 168,7661(0)
	$Ti\text{-}O_2$	1,99873(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 87,1244(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,93054(0)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 93,7958(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,05178(0)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε = 85,1473(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,86276(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 95,0586(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,98987(0)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 168,7661(0)
Bruquita (8 minutos)	$Ti\text{-}O_1$	1,92326(0)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ= 168,7661(0)
	$Ti\text{-}O_2$	1,99873(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 87,1244(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,93054(0)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 93,7958(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,05178(0)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε= 85,1473(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,86276(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 95,0586(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,98987(0)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 168,7661(0)
Bruquita (16 minutos)	$Ti\text{-}O_1$	1,92326(0)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ= 168,7661(0)
	$Ti\text{-}O_2$	1,99873(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 87,1244(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,93054(0)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 93,7958(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,05178(0)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε= 85,1473(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,86276(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 95,0586(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,98987(0)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 168,7661(0)
Bruquita (32 minutos)	$Ti\text{-}O_1$	1,622(2)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ= 160,6149(0)
	$Ti\text{-}O_2$	2,175(3)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$;ϕ = 84,6247(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,8549(12)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 109,9986(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,3043(14)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε= 77,1636(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,8328(14)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 99,3678(0)
	$Ti\text{-}O_6$	1,9627(13)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 160,6149(0)
Bruquita (ICDS CIF n°. 31122)	$Ti\text{-}O_1$	1,94937(0)	$O_1\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_2$; ψ= 168,9586(0)
	$Ti\text{-}O_2$	1,99488(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ϕ = 87,7496(0)
	$Ti\text{-}O_3$	1,93563(0)	$O_3\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_4$; φ = 94,0637(0)
	$Ti\text{-}O_4$	2,03185(0)	$O_4\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_6$; ε= 84,5456(0)
	$Ti\text{-}O_5$	1,84244(0)	$O_5\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_3$; γ = 95,2660(0)
	$Ti\text{-}O_6$	2,00277(0)	$O_2\text{-}\widehat{Ti}\text{-}O_1$; δ = 168,9586(0)

Figura 39 - Representação das posições atômicas dos átomos de Ti e O nos *clusters* TiO_6 das fases anatase e bruquita



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Independentemente do tempo de processamento térmico, os comprimentos de ligação $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e os ângulos de ligação $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ paras as heteroestruturas de TiO_2 apresentaram ligeiros desvios entre si, assim como em relação aos valores dos padrões cristalográficos de cada fase. Portanto, o método SAM, mesmo em tempos curtos (2 minutos), em virtudes das variações de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$, provocou distorções nos *clusters* TiO_6, favorecendo a obtenção da fase bruquita, posto que esta fase possui uma simetria que lhe confere um arranjo espacial menos simétrico e mais distorcido.

Para uma melhor representação das variações observadas nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio nas heteroestruturas de TiO_2, dispostos na Tabela 11, foi calculado o desvio padrão, variância, erro absoluto e erro relativo, considerando que os dados (comprimento de ligação e ângulo de ligação) formam um conjunto de dados não agrupados, e sobretudo, assumindo que os valores dos dados teóricos e/ou exatos correspondem aos valores de $\mathrm{Ti}-\mathrm{O}$ e $\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O}$ das fases anatase e bruquita dispostos na base de dados cristalográfico (ICSD).

Os parâmetros S, S^2 e CV foram calculados a partir de um conjunto de dados observados, ou seja, tanto para os comprimentos de ligação quanto para os ângulos de ligação, estes parâmetros representam quanto estes valores estão dispersos entre si. Como pode ser observado pela Tabela 11, os valores de S, S^2, CV, EA e ER referente à fase bruquita são maiores do que para a anatase, o que nos leva a sugerir que os comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O

sofreram maiores alterações para esta estrutura cristalina. Entretanto, pode-se perceber que a razão pela qual estes parâmetros são maiores para a fase bruquita, pode residir no fato de que a amostra representada pelo cristal de TiO_2 submetida a tratamento térmico durante 32 minutos, contém a maior dispersão ou dissonância nos valores tanto para os comprimentos quanto para os ângulos de ligação, comparada com as demais amostras para esta mesma fase (ver Tabela 10), fazendo com que o cálculo destes parâmetros sejam maiores.

Tabela 11 - Desvio padrão (S), variância (S^2), coeficiente de variação (CV), erro absoluto (EA) e erro relativo (ER) dos valores de comprimento e ângulo de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio os quais formam a rede das heteroestruturas de TiO_2 obtidos a partir do refinamento Rietveld.

ANATASE						
COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO						
	Ti-O_1	**Ti-O_2**	**Ti-O_3**	**Ti-O_4**	**Ti-O_5**	**Ti-O_6**
S	$1{,}87743\times10^{-3}$	$1{,}87744\times10^{-3}$	$4{,}09348\times10^{-4}$	$4{,}09668\times10^{-4}$	$4{,}09348\times10^{-4}$	$4{,}09668\times10^{-4}$
S^2	$3{,}52476\times10^{-6}$	$3{,}52476\times10^{-6}$	$2{,}11737\times10^{-2}$	$1{,}67828\times10^{-7}$	$1{,}67566\times10^{-7}$	$1{,}67827\times10^{-7}$
CV	$9{,}46154\times10^{-2}$	$9{,}46154\times10^{-2}$	$1{,}67566\times10^{-7}$	$2{,}11902\times10^{-2}$	$2{,}11737\times10^{-2}$	$2{,}11903\times10^{-2}$
EA	0,01116	0,01116	0,00367	0,00367	0,00367	0,00367
ER	0,56596 %	0,56596 %	0,19032 %	0,19032 %	0,19032 %	0,19032 %
ÂNGULO DE LIGAÇÃO						
	ψ	ϕ	φ	ε	γ	δ
S	0	0,02196	0,02196	0,02196	0,02196	0
S^2	0	$4{,}8205\times10^{-4}$	$4{,}8205\times10^{-4}$	$4{,}8205\times10^{-4}$	$4{,}8205\times10^{-4}$	0
CV	0	0,02377	0,02377	0,02377	0,02377	0
EA	0	0,0842 %	0,0842 %	0,0842 %	0,0842 %	0
ER	0	0,091083 %	0,091083 %	0,091083 %	0,091083 %	0

BRUQUITA						
COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO						
	Ti-O_1	**Ti-O_2**	**Ti-O_3**	**Ti-O_4**	**Ti-O_5**	**Ti-O_6**
S	$3{,}36595\times10^{-2}$	$3{,}95084\times10^{-2}$	$1{,}69109\times10^{-2}$	$5{,}64683\times10^{-2}$	$6{,}69612\times10^{-3}$	$6{,}06869\times10^{-3}$
S^2						

	$1{,}13296\times10^{-3}$	1,94482	$2{,}85980\times10^{-4}$	3.18867×10^{-3}	$4{,}48381\times10^{-5}$	$3{,}6829\times10^{-5}$
CV	1,80669	$1{,}56091\times10^{-3}$	$8{,}82886\times10^{-1}$	2,68604	$3{,}60633\times10^{-1}$	$3{,}05813\times10^{-1}$
EA	0,08632	0,03659	0,020216	0,070437	0,014331	0,01833
ER	4,4282 %	1,83429 %	1,04439 %	3,4666 %	0,77782 %	0,91513 %
ÂNGULO DE LIGAÇÃO						
	ψ	**f**	φ	ε	γ	δ
S	1,82266	0,55895	3,62309	1,78521	0,96357	1,82266
$\mathbf{S^2}$	3,32210	0,31243	13,12676	3,18697	0,92846	3,32210
CV	1,09053	0,64526	3,73270	2,13668	1,00454	1,09052
EA	1,82274	1,12514	2,9997	0,99504	0,65444	1,82274
ER	1,0788 %	1,2822 %	3,1889 %	1,1769 %	0,6869 %	1,0788 %

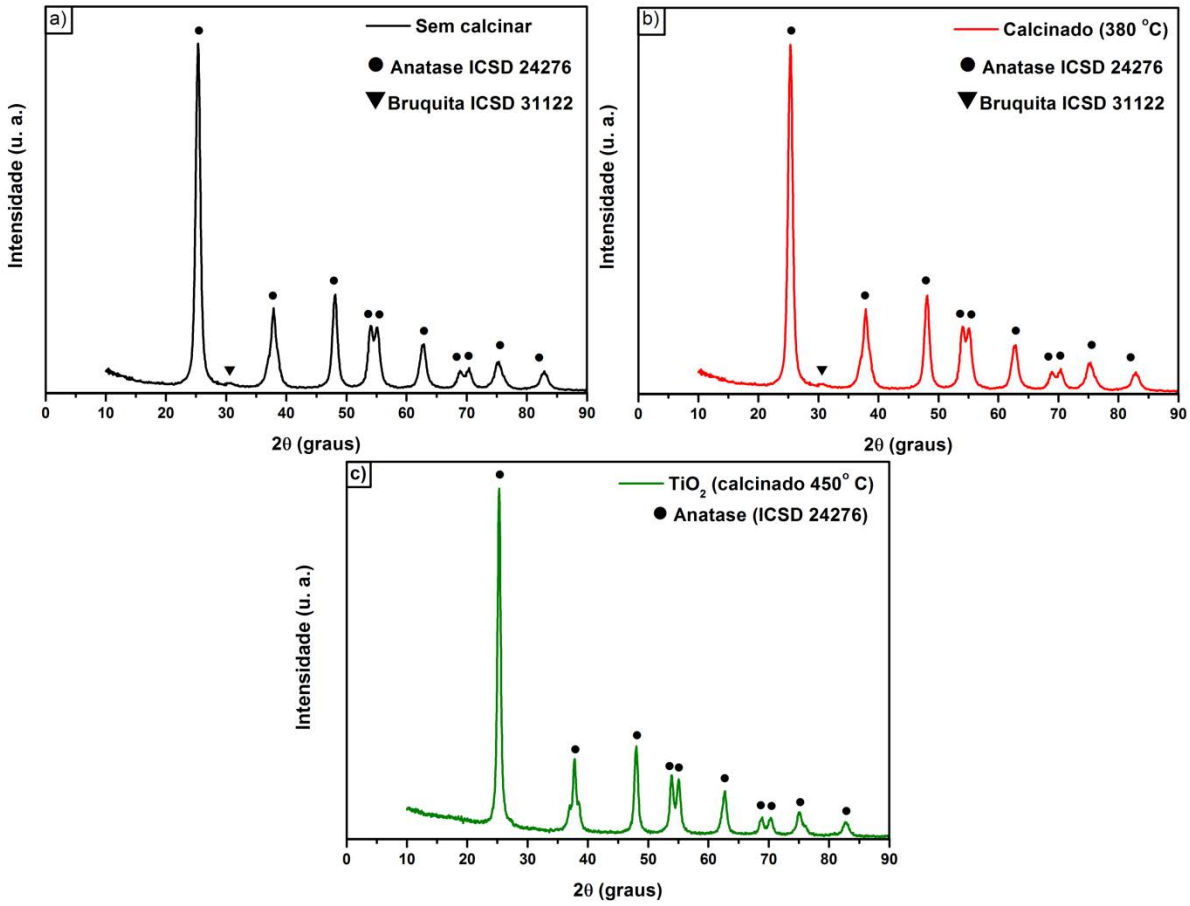
Portanto, a desordem estrutural a longa distância observada para as heteroestruturas de TiO_2 está relacionada aos desvio de $\mathrm{Ti}-\mathrm{O}$ e $\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O}$, de modo que o aumento no tempo de processamento térmico tende a aumentar as distorções dos *clusters* $\mathrm{TiO_6}$.

Retornando para a análise de alguns parâmetros contidos na metodologia de síntese empregada. No que se diz respeito à temperatura de calcinação, a Figura 40 exibe os difratogramas de uma amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel seguido pelo método SAM durante 2 minutos, que após obtido o xerogel não foi submetida à calcinação (Fig. 40 (a)), calcinada a 380 °C (Fig. 39 (b)) e calcinada a 450 °C (Fig. 39 (c)).

Como pode ser observado na Figura 40 (a, b), o emprego da calcinação em 380 °C, no que se diz respeito ao ordenamento estrutural a longa distância, não provocou nenhuma alteração no perfil do difratograma da amostra, indicando que que a heteroestruturas de TiO_2 foi preservada. Por outro lado, na amostra calcinada a 450 °C, o pico difratado em $2\theta\approx30{,}4°$, referente ao plano (121) da fase bruquita, não foi observado. Logo, a calcinação em 380 °C do xerogel de TiO_2, após o método

solvotermal assistido por micro-ondas, não provoca alterações estruturais, a longa distância sobre as heteroestruturas de TiO_2, sugerindo que apenas ocorre a eliminação de resíduos orgânicos e inorgânicos provenientes do isopropóxido de titânio e demais reagentes empregados na síntese. Enquanto que a calcinação em 450 °C provoca transição de fase no material, eliminando a fase bruquita da rede do cristal de TiO_2.

Figura 40 - Difratogramas da amostra de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas por 2 minutos pelo método SAM e submetida à calcinação em diferentes temperaturas.



Portanto, a partir dos resultados de análise térmica e dos difratogramas da amostra que não foi processada termicamente pelo método SAM (Fig. 40), é razoável admitir que o primeiro pico exotérmico (245 °C) observado na curva DSC não está associado a um processo de cristalização, mas sim à oxidação dos compostos orgânicos, o qual foi observado em temperaturas menores devido á atmosfera oxidante utilizada na análise. O segundo pico exotérmico (405 °C), no entanto, refere-se a um processo de cristalização associado com a eliminação da

fase bruquita, de modo que, pelo fato desta estrutura cristalina estar presente na rede da heteroestrutura de TiO_2 em pequenas quantidades (≤ 6,90 wt % em média), a forma do pico exotérmico observado seja de baixa intensidade e estreito.

5.2 Espectroscopia Raman: ordenamento estrutural a curta distância

A técnica de Espectroscopia geralmente é empregada em situações em que o material analisado previamente por XRD, apresente características amórficas, de modo que para uma análise do ambiente local a curta distância, é possível a partir do fenômeno de espalhamento Raman, visto que este atua sobre as ligações químicas dos átomos constituintes do material, provocando movimentos vibracionais ou rotacionais, após uma colisão inelástica com fótons incidentes (DHAMELINCOURT; NAKASHIMA, 1996) (TURREL; DELAHAYE; DHAMELINCOURT, 1996).

Dessa forma, um sólido cristalino polimorfo, como o TiO_2, que apresenta modos vibracionais característicos para cada fase cristalina, pode ser identificado por esta técnica, assim como fornecer uma noção do grau de ordenamento estrutural local. Neste sentido, o grau de ordenamento estrutural a partir do fenômeno de espalhamento Raman está relacionado com a intensidade, largura e deslocamento (*shift*) das bandas associadas aos modos vibracionais ativos (SAHOO; ARORA; SRIDHARAN, 2009).

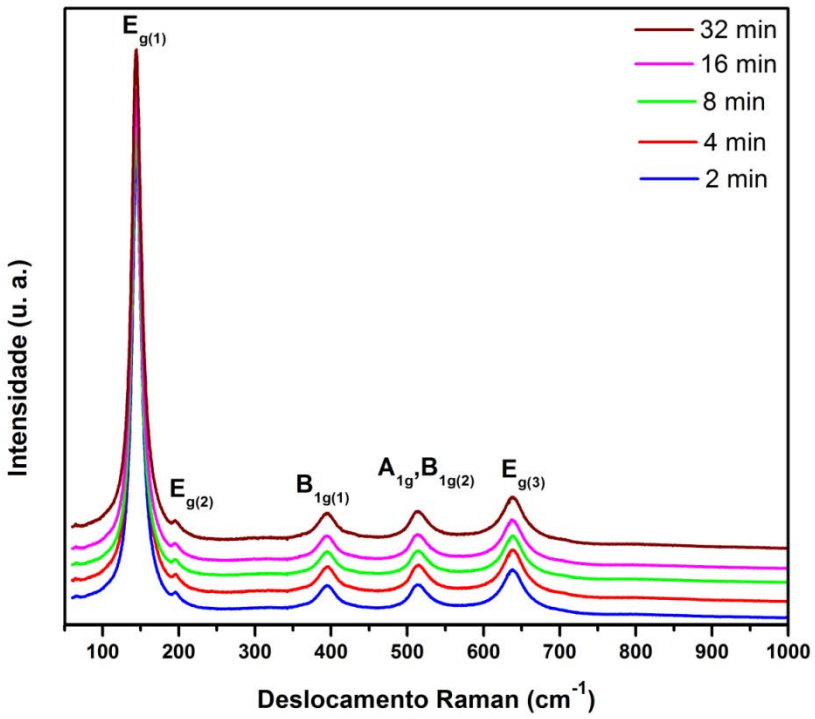
Os três diferentes grupos espaciais associados a cada estrutura cristalina do TiO_2, possui operações de simetria específicas as quais estão relacionadas aos modos vibracionais (fônons) característicos de cada fase. Neste sentido, de acordo com a teoria de grupo, um cristal de TiO_2 (anatase) apresenta 6 modos vibracionais representados pelas transformações irredutíveis ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) que são ativos pelo espalhamento Raman, 3 modos vibracionais ($A_{2u} + 2E_u$) ativos na região do infravermelho e um modo vibracional (B_{2u}) inativo tanto no Raman quanto no infravermelho. Para um cristal de rutilo são esperados 15 modos vibracionais cuja representação irredutível ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) correspondente aos modos ativos no Raman, enquanto que os modos ($A_{2u} + 3E_u$) são ativos no infravermelho e os inativos no Raman e no infravermelho correspondem a representação irredutível ($A_{2g} + 2B_{1u}$) (SAHOO; ARORA; SRIDHARAN, 2009). A bruquita possui 36 modos

vibracionais ativos no Raman que estão associados pela seguinte representação irredutível ($9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g}$) (SHU et al. 2007).

Neste sentido, os modos vibracionais mais intensos associados à representação irredutível ao longo do caminho de maior simetria do cristal (zonas de Brillouin) para a bruquita, estão localizados próximos de 128 cm^{-1} (A_{1g}), 153 cm^{-1} (A_{1g}), 247 cm^{-1} (A_{1g}), 322 cm^{-1} (B_{1g}), 366 cm^{-1} (B_{2g}) e 636 cm^{-1} (A_{1g}). Enquanto que para a fase anatase, os modos vibracionais próximo de 146 cm^{-1} ($E_{g(1)}$), 396 cm^{-1} (B_{1g}), 515 cm^{-1} (A_{1g}) e 641 cm^{-1} (E_g), representam os modos vibracionais mais intensos e característicos desta fase (GOLUBOVIĆ et al., 2008) (HU et al., 2009).

A Figura 41 exibe os espectro de MR registrados na região entre 50-100 cm^{-1} para as heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel em diferentes tempos de processamento térmico pelo método SAM.

Figura 41 - Espectros de espalhamento Raman das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM em diferentes tempos de processamento calcinadas a 380 °C na sequência.



Como pode ser observado nos espectros (Fig. 41), não há diferença perceptível no perfil destes espectros no que diz a forma, deslocamento e intensidade das banda relativas aos modos vibracionais observados. Portanto, independentemente do tempo de processamento térmico, a heteroestrutura formada

pelo cristal de TiO_2 exibe um elevado grau de ordenamento estrutural a curta distância, uma vez que, a principio, apresenta apenas modos vibracionais $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $B_{(1g)}$, $A_{(1g)}/B_{(1g)}$ e $E_{g(3)}$ os quais pertencem à fase anatase (SAHOO; ARORA; SRIDHARAN, 2009).

A Tabela 12 exibe a posição correta destes modos vibracionais comparada aos valores reportados na literatura. A partir dos resultados dispostos na Tabela 11 é possível observar que há uma ligeiramente variação nas posições dos modos vibracionais com o tempo de processamento térmico, de modo que essa variação torna-se ligeiramente maior quando comparado aos valores reportados na literatura. Logo, os efeitos de deslocamento (*shift*) nos espectros de MR não são expressivos, sendo uma informação que corrobora com a ideia de elevado grau de ordenamento a curta distância.

Entretanto, devido à proximidade da posição dos modos A_{1g} e B_{1g} possivelmente houve uma sobreposição destes modos de modo que não foi possível definir se banda vibracional localizada em torno de 514 cm^{-1} refere-se ao modo A_{1g} ou B_{1g}.

No fenômeno de espalhamento Raman, o comportamento da dispersão do vetor de espalhamento (q) ocorre próximo do centro da zona de Brillouin ($q \approx 0$), de modo que dependo da características desta dispersão (positiva (*up*) ou negativa (*down*)), uma alteração associada ao alargamento e deslocamento dos picos no perfil do espectro é observada, sendo que o tamanho do cristal é uma variável que provoca estas alterações (SĆEPANOVIĆ et al., 2010). Nesse sentido, a ligeira variação na posição dos modos vibracionais observado pode estar relacionado às possíveis ligeiras variações no tamanho das partículas das heteroestruturas de TiO_2.

Tabela 12 - Posição dos modos vibracionais ativos no Raman das amostras de TiO_2 contidas pelo processo sol-gel seguido e tratamento térmico pelo método SAM em diferentes tempos de processamento compara com os valores reportado na literatura (*Ref.)

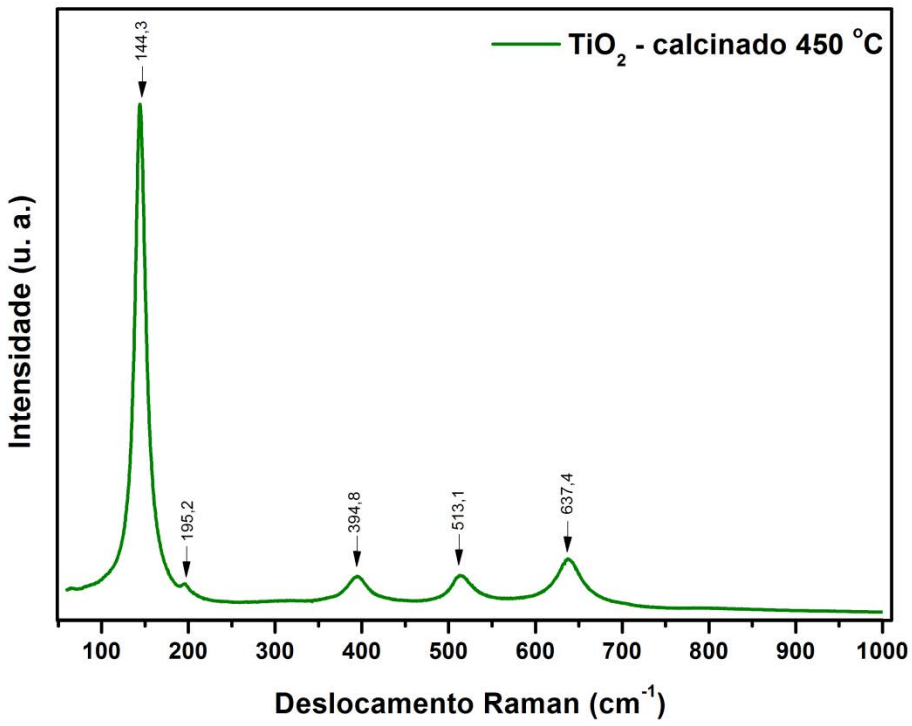
Amostras	$E_{g(1)}$	$E_{g(2)}$	$B_{(1g)(1)}$	$A_{(1g)}/B_{(1g)}$	$E_{g(3)}$
2 minutos	144,3	195,2	394,8	513,1	637,4
4 minutos	144,3	196,2	396,3	515,0	638,7
8 minutos	144,3	194,9	395,1	514,4	639,3
16 minutos	143,7	194,6	393,8	513,8	636,8
32 minutos	144,3	194,9	393,8	512,8	637,1
***Ref.**	144	197	399	513 (A_{1g}); 519 (B_{1g})	639

***Ref.** SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO_2 nanocrystals. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 39, p. 16927-16933, 2009.

Por fim, a Figura 42 apresenta o espectro para amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel e processada durante 2 minutos pelo método SAM e calcinada em 450 °C na sequencia, a qual o ordenamento estrutural a longa distância, de acordo com resultados de XRD (Fig. 40 (c)), revela a presença somente da fase anatase.

Como pode ser observado pelo espectro exibido na Figura 42, a presença somente dos modos vibracionais associados à fase anatase. Por isso é razoável pensar que além do elevado grau de ordenamento estrutural a curta distância, em decorrência a elevada intensidade e presença somente dos principais modos vibracionais relativos à anatase, e apesar do cristal de TiO_2 representar uma heteroestrutura na qual coexistem *clusters* TiO_6 atribuídos às fases anate e bruquita, a curta distância esta heteroestrutura revela a presença majoritária dos *clusters* TiO_6 referente à fase anatase. Possivelmente, a razão desta constatação esteja assentada na presença da fase bruquita em pequenas quantidade (wt%) na heteroestrutura anatase/bruquita, que pelos resultados de refinamento Rietveld estão em média em torno de 6,90 wt %.

Figura 42 - Espectro de espalhamento Raman da amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel processada durante 2 minutos pelo método SAM e calcinada na sequência a 450 °C na sequência



5.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR): defeitos paramagnéticos

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron paramagnetic resonance* - EPR) ou também conhecida como Ressonância de spin eletrônico é um tipo de técnica espectroscópica de ressonância magnética que utiliza radiação das micro-ondas para identificação e monitoramento, a partir de um parâmetro denominado de fator *g* ou constante giromagnética, de espécies com elétrons de spins desemparelhados (paramagnéticas), tais como: radicais, cátions e ânions (WEIL; BOLTON, 2007) (REIGER, 2007).

O fator *g* é intrínseco a cada tipo de defeito paramagnético, logo, quando aplicada em amostras sólidas, a técnica de EPR pode ser útil na identificação da presença de defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos de origem paramagnética tais como: vacância de oxigênio, impurezas substitucionais e/ou intersticiais as quais provocam a quebra da simetria, alterando o número de coordenação e o estado de oxidação do metal ligante no caso de óxidos metálicos (PIETRZYK; SOJKA,; GIAMELLO, 2012) (BENNATI; MURPHY, 2009).

O TiO_2 por ser um óxido não estequiométrico, geralmente apresenta defeitos estruturais intrínsecos associados, sobretudo, a perda de átomos oxigênio do retículo cristalino que confere ao material propriedade semicondutora tipo *n* (YAGI; HASIGUTI; AONO, 1996) (WU et al., 2001). Esta perda de oxigênio é reportada na literatura como vacâncias de oxigênio, as quais de acordo com a notação de Kröger-Vink podem ser neutras (V_O^X), com dois elétrons emparelhados ($\underline{1\downarrow}$), monoionizadas ($V_O^\bullet$) com um elétron desemparelhado ($\underline{1}_$) ou vazia ($V_O^{\bullet\bullet}$) sem elétrons desemparelhados ($\underline{\ }$) (KRÖGER; VINK, 1956). Neste sentido, como vimos anteriormente, esta perda de um átomo de oxigênio poder ser representada pela equação:

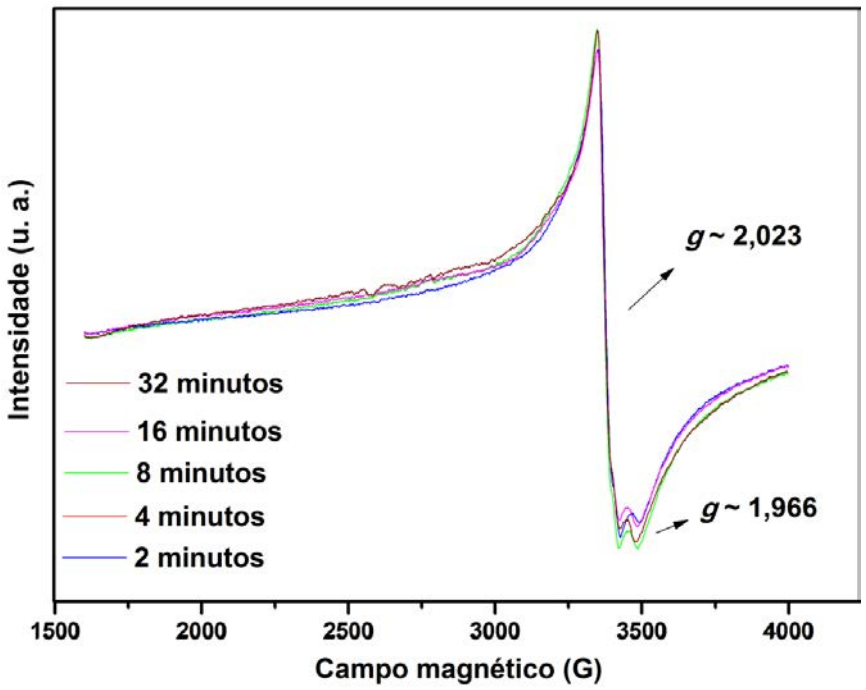
$$O^{2-} + Ti^{4+} \rightarrow 2e' + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \qquad (51)$$

Portanto, na perda de um átomo de oxigênio, seja no *bulk* ou na superfície, o excesso de cargas (2 elétrons) deixado pelo O^{2-} fica distribuido na rede do cristal, e uma vacância de oxigênio vazia ($V_O^{\bullet\bullet}$) é gerada garantindo assim, a neutralidade do

sistema (XIANG, et al., 2013). Desta maneira, espécies que aperesentem elétrons com spins desemperalhados as quais estão diretamente relacionada a uma vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet}$), podem apresentar um sinal no espectro de EPR.

Os espectros de EPR das heteroestruturas de TiO_2 preparadas em diferentes tempos de processamento térmico estão exibidos na Figura 43. Os resultados revelaram que os espectros de EPR, independentemente do tempo de processamento térmico, apresentam dois sinais paramagnéticos cujas constantes giromagnéticas são de $g \approx 2{,}023$ e $g \approx 1{,}966$.

Figura 43 - Espectros de EPR das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência



Geralmente, $g \approx 2{,}00232$ é o valor da constante giromagnética para um elétron livre. No entanto, para matéria condensada, o valor de *g* para um elétron "livre" em um sólido cristalino sofre ligeiras flutuações em decorrência do efeito de campo cristalino e da interação spin-órbita sobre as transições eletrônicas (CHE; GIAMELLO, 1993) (BENNATI; MURPHY, 2009).

Assim, os sinais de EPR observados são atribuídos à presença de defeitos paramagnéticos associados às vacâncias de oxigênio monoionizadas ($V_O^{\bullet}$). Dependendo do local (*bulk* ou superfície) onde estas espécies ($V_O^{\bullet}$) são formadas, o valor da constante giromagnética associada ao elétron desemparelhado experimenta ligeiros desvios, de forma que para o *bulk*, estas alterações podem estar

relacionadas a fatores de simetria em decorrência de distorções dos octaedros TiO_6, enquanto que para a superfície, a variação de *g* está relacionada à natureza das moléculas adsorvidas à superfície, visto que, devido à sua fraca interação com a rede do TiO_2, estes sinais observados encontram-se bem próximos do fator *g* atribuído ao elétron livre (AONO; HASIGUTI, 1993) (DULUB et al., 2007).

Apesar de a técnica EPR ser capaz de identificar somente a espécie monoionizada, isto não implica que as outras espécies (V_O^X e $V_O^{\bullet\bullet}$) estejam ausentes na rede das heteroestruturas de TiO_2, sobretudo, a espécie neutra (V_O^X), que possui dois elétrons emparelhados.

No que se diz respeito à relação de ordem-desordem estrutural, uma vacância de oxigênio não representa necessariamente um perda de O^{2-}, mas sim variações nos comprimentos de ligação Ti-O, de forma que a extensão desta variação implica em um efeito de polarização sobre a rede do cristal (LEITE et al., 2000) (LONGO et al., 2004) (ORHAM et al., 2005b) (FERRI et al., 2009).

Neste sentido, os resultados de refinamento Rietveld mostraram que tanto os comprimentos quanto os ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, apresentaram ligeiras variações que provocam distorções nos *clusters* TiO_6 formadores da rede doTiO_2, resultando em uma heteroestrutura desordenada a longa distância, enquanto que a curta distância, pelos resultados de espalhamento Raman, são fortemente ordenadas. Portanto, os sinais de EPR podem ser interpretados como uma vacância monoionizada ($V_O^{\bullet}$) gerada a partir das distorções dos *clusters* TiO_6 por meio das variações de $(Ti - O)$ e $(O - \widehat{Ti} - O)$, que estão relacionadas aos outros tipos de vacâncias, de acordo com as seguintes relações:

$$[TiO_5.V_O^x] + [TiO_6]^X \rightarrow [TiO_5.V_O^{\bullet}] + [TiO_6]' \qquad (45)$$

$$[TiO_5.V_O^{\bullet}] + [TiO_6]^X \rightarrow [TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}] + [TiO_6]' \qquad (46)$$

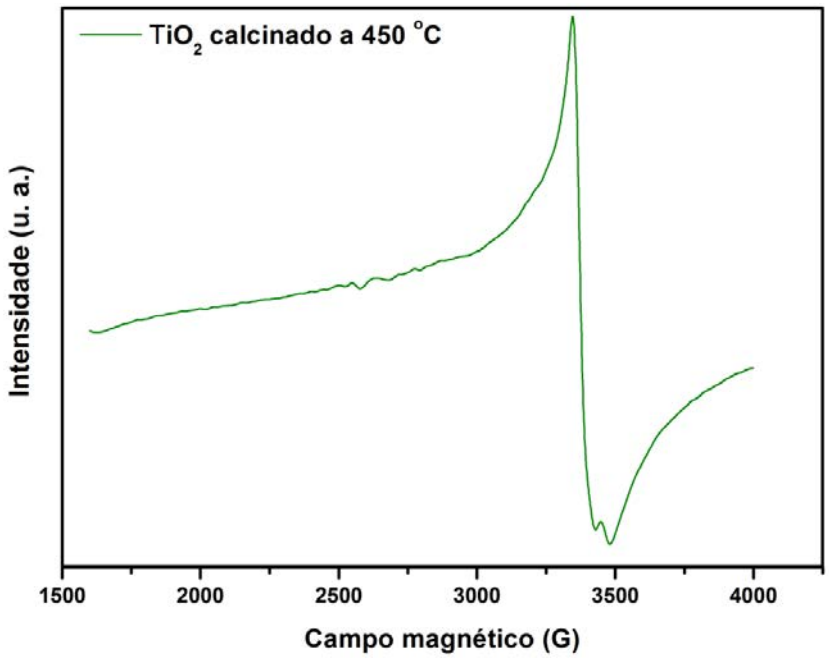
onde os *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^x]$, de acordo coma notação de Kröger-Vink (KRÖGER; VINK, 1956), são definidos como espécies doadoras de elétrons, $[TiO_6]^X$ representa um *cluster* ordenado neutro. As espécies $[TiO_6]'$ são aceitadoras de elétrons, $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ são espécies aceitadoras ou doadoras de elétrons e os *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ são vacâncias vazias que não aprisiona elétrons.

Assim, as espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^x}]$ e $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^\bullet}]$ correspondem às pequenas distorções, enquanto as espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$ compreendem os *clusters* complexos, cujas variações de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ e, consequente, às distorções neste tipo de *cluster*, são mais significativas.

Logo, a perturbação provocada por estas variações, sobretudo em $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$, tende a criar um efeito de polarização sobre a rede do cristal alterando a densidade eletrônica local do material, de modo a promover uma distribuição e organização dos níveis de energia que pode acarretar na introdução de níveis intermediários de energia no *band gap*, resultando assim em uma taxa de recombinação mais rápida do par elétron-buraco de um processo excitação/emissão (LEITE et al., 2000) (LONGO et al., 2004).

Para avaliar se estes defeitos paramagnéticos associados às vacâncias de oxigênio, presentes nas heteroestruturas de TiO_2 têm uma origem decorrente de uma imperfeição estrutural resultante da quebra de simetria produzida pela presença de uma segunda fase (bruquita), a amostra de TiO_2 submetida à calcinação em 450 °C, cuja única estrutura cristalina presente é a fase anatase, foi também analisada por EPR onde o espectro encontra-se disposto na Figura 44.

Figura 44 - Espectro de EPR da amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinada a 450 °C



Como pode ser observado na Figura 44, o perfil do espectro de EPR apresenta os mesmos sinais paramagnéticos observados para as heteroestruturas de TiO_2. Portanto, a origem destes defeitos parece não ter uma gênese assentada somente na desordem estrutural a longa distância, resultante da presença da fase bruquita, mas sim nas variações nos comprimentos e ângulos de ligação entre Ti e O, a longa, média e curta distância, que geram diferentes tipos de vacâncias (V_O^x , $V_O^\bullet$ e $V_O^{\bullet\bullet}$) provocando distintas distorções nos *clusters* $[TiO_6]^X$, transformando-os em $[TiO_5.V_O^x]$, $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^\bullet]$ na rede do cristal de TiO_2.

5.4 Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): defeitos de superfície

O elevado número de técnicas espectroscópicas baseadas na análise de superfície no ramo da ciência dos materiais tem como princípio a interação de elétrons, fótons, raios X, íons, átomos com a superfície do material. Em se tratando da técnica de XPS, esta interação ocorre por meio de uma fonte de raios X de baixa energia (<1,5 eV) onde os elétrons são ejetados do material das camadas atômicas mais internas para a superfície por um processo de fotoemissão baseado no efeito fotoelétrico. Este fenômeno descreve a absorção de energia a partir de uma fonte de raios X correspondente a energia de ligação de um elétron localizado no caroço ou em camadas de valência que são ejetados com energia cinética (E_K), a qual depende da energia dos fótons incidentes ($h\nu$), da energia de ligação (E_B) e da função trabalho (φ) (eq. 47). A função trabalho é definida como a energia mínima necessária para ejetar um elétron do sistema (amostra+equipamento) que corresponde a diferença entre a energia no vácuo e a energia do nível de Fermi do sistema (MENDES, 2011),

$$E_K = h\nu - E_B - \varphi \qquad (47)$$

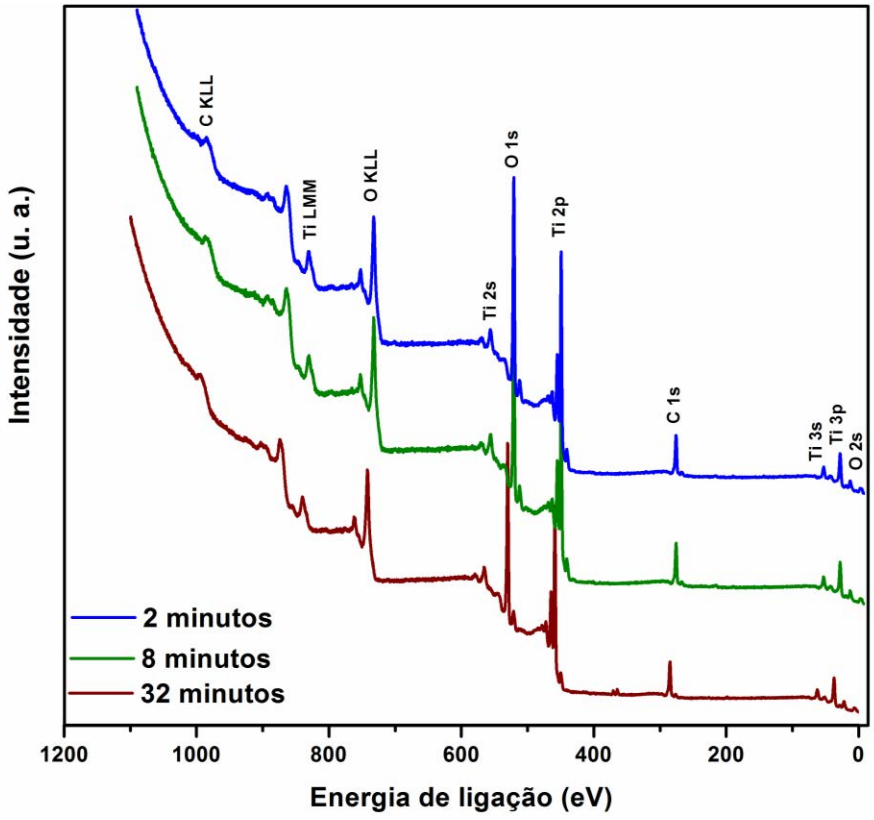
O elétron ejetado possui livres caminhos médios nos sólidos de apenas algumas camadas atômicas (0,5-3,0 nm), o que faz da técnica de XPS aplicável à análise de superfície na obtenção de informações relacionadas à composição química e de sítios ativos representados por defeitos estruturais intrínsecos ou

extrínsecos, desde que estejam localizados na extensão das camadas atômicas possíveis de serem detectáveis (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

Cabe esclarecer que a técnica de XPS foi emperegada na análise apenas para as heteroestruutras de TiO_2 processadas em 2, 8 e 16 minutos. Adotamos esta postura, uma vez que nos resultados anteriores, o tempo processamento térmico não provocou alterações significativas diante das análises em questão. Portanto, a escolha destas amostras visou buscar uma tendência na qual, caso exista, o tratamento térmico em diferentes tempos de processamento esteja relacionado a alguma característica intrínseca da metodologia de preparo, baseado no método SAM, que possa influenciar alguma propriedade destas heteroestruturas de TiO_2. Por isso, adotamos analisar as condições de síntese baseada no tempo de procesamento extremas (2 e 32 minutos) e intermediária (8 minutos).

A Figura 45 exibe os espectros de XPS de ampla varredura das amostras de TiO_2 heteroestruturadas preparadas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequencia

Figura 45 - Espectro de XPS de ampla varredura das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência



Nos espectros de XPS obtidos em modo de varredura ampla ou espectro de alta resolução, não observa-se diferença entre os espectros com relação a identificação dos picos referentes às energias de ligação presentes. Os picos observados acima de 900 eV, correspondem as linhas Auger do O_2 (O KLL), Ti (Ti LMM) and C (C KLL). A presença do pico 1s C é atribuído à linha Auger do carbono (C KLL) que no casso ocorreu devido à impureza.

Apesar de que a princípio, os espectros de XPS de ampla varredura pareçam ser semelhantes, uma análise mais detalhada destes espectros baseada na largura à meia altura (full width at half maximum - FWHM), área e posição dos picos pode fornecer informações as quais aponte diferenças significativas entre as amostras analisadas, como por exemplo, informações da composição química da superfície destas amostras. Dessa forma, a Tabela 13 exibe os valores da largura à meia altura, área total, energia de ligação, composição química dos elementos em percentual em peso ou massa (wt. %), percentual em átomos (at. %) e estequiometria (O:Ti) das heteroestruturas de TiO_2 analisadas.

Tabela 13 - Valores das energias de ligação, FWHM, área total, composição química (wt. % e at. %) e estequiometria (O:Ti) a partir dos espectros de XPS de ampla varredura das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência.

AMOSTRA	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área total	wt. %	at. %
	O 1s			O	
2 min	529,95	2,296	180022,2	51,41	0,582
8 min	529,95	2,304	158151,0	51,16	0,581
32 min	529,85	2,337	177068,0	51,09	0,584

AMOSTRA	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área total	wt.%	at. %
	Ti 2p			Ti	
2 min	458,70	2,079	201150,7	20,72	0,313
8 min	458,70	2,060	177100,2	20,67	0,312
32 min	458,60	2,082	192810,6	20,07	0,305

AMOSTRA	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área total	wt.%	at. %
	C 1s			C	
2 min	285,20	2,566	34243,4	27,87	0,105
8 min	284,95	2,476	30556,0	28,17	0,107
32 min	284,85	2,500	35074,8	28,84	0,109

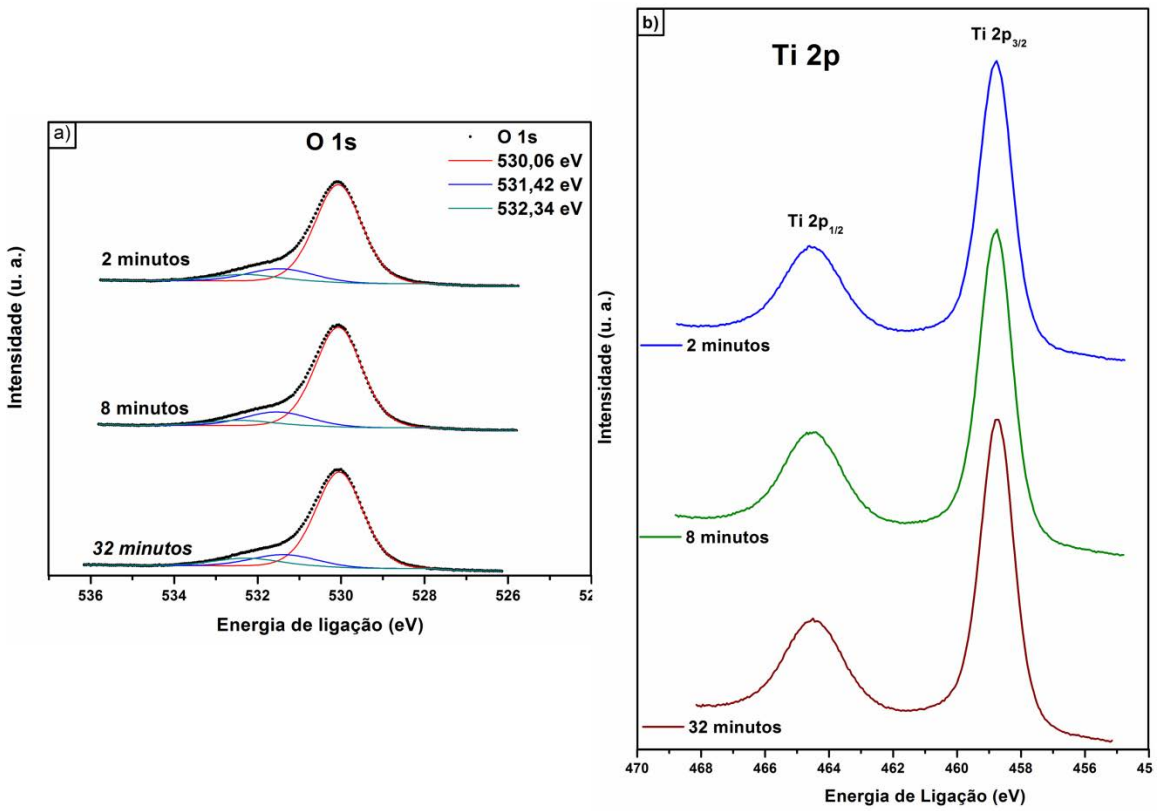
O:Ti		
2 min	8 min	32 min
2,48	2,47	2,55

Peso % = percentual em massa atômica. At. % = percentual em átomos.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13, as informações referentes aos espectros de XPS de ampla varredura revelam ligeiras variações nas posições dos picos referentes às energias de ligações do O 1s, Ti 2p e C 1s, que consequentemente afetará na obtenção da composição elementar destes átomos, uma vez que a determinação da composição química (wt. % ou at. %) é calculada a partir das áreas destes picos. Portanto, a estequiometria obtida para heteroestruturas processadas em 2, 8 e 32 minutos, a partir da razão atômica (O:Ti), foi de 2,48, 2,47 e 2,55, respectivamente. Vale esclarecer que a razão atômica dos átomos de Ti e O é obtida a partir das áreas associadas aos picos das energias de ligação considerando sinal de XPS do átomo de carbono (C 1s).

Os espesctros de XPS de varredura restrira dos níveis O 1s e o Ti 2p estão dispostos na Figura 46.

Figura 46 - Espectro de XPS de varredura restrita do nível O 1s (a) e do nível Ti 2p (b) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico pelo método SAM em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência



Os espectros de XPS de varredura restrita do nível O 1s apresentam um efeito de alargamento em torno de ~530 eV, por isso foram deconvoluídos em três picos simétricos usando um função de ajuste tipo Voigt, enquato que os espectros

de XPS de varredura restrita para o nível Ti 2p não foram submetido ao mesmo tratamento, posto que não apresentam nenhum efeito de alargamento ou “ombro” em seus perfis.

Para uma análise mais detalhada dos espectros de XPS de varredura restrita dos níveis O 1s e Ti 2p, a Tabela 14 contém informações obtidas a partir destes espectros.

Para os espectros de XPS do nível O 1s, foi observado, em todas as amostras, a presença de um intenso e largo pico em torno de ~530,06 eV, o qual corresponde a ligação $O^{2-} - Ti^{4+}$, e dois picos localizados aproximadamente em 531,42 e 532,33 eV associados, respectivamente, a presença de vacâncias de oxigênio e grupos hidroxilas na superfície (ERDE et al., 2001) (YOO et al., 2014). Os espectros de XPS para o nível Ti 2p são compostos por dois picos bem definidos centrados em ~458,77 e 464,51 eV, separados por uma distância média de energia de 5,75 eV, relativos aos sinais Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$, respectivamente, e referem-se a presença das espécies Ti^{4+} (XIAO, et al., 2010) (XIONG; LI; YANG, 2012).

Tabela 14 - Valores das energias de ligação, FWHM, área, composição química (wt. % e at. %) e estequiometria (O:Ti) a partir dos espectros de XPS de varredura restrita dos níveis O 1s e Ti 2p das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e em 2, 8 e 32 minutos e calcinadas a 380 °C na sequência

AMOSTRA	Ti 2p					
	Energia de ligação (eV)		FWHM		% Area	
	Ti $2p_{3/2}$	Ti $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$	Ti $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$	Ti $2p_{1/2}$
2 min	458,78	464,53	1,223	2,064	67,08	32,92
8 min	458,78	464,52	1,228	2,066	67,17	32,83
32 min	458,74	464,49	1,228	2,080	66,94	33,06

AMOSTRA	O 1s								
	Energia de ligação (eV)			FWHM			% Area		
	TiO_2	-OH	O-C	TiO_2	-OH	O-C	TiO_2	-OH	O-C
2 min	530,07	531,47	532,31	1,329	1,800	1,800	79,51	13,48	7,01
8 min	530,06	531,54	532,42	1,324	1,800	1,800	79,64	14,77	5,58
32 min	530,04	531,26	532,26	1,330	1,800	1,800	78,90	12,66	8,45

AMOSTRA	wt.%[c]		at. %	
	O 1s	Ti 2p	O 1s	Ti 2p
2 min	69,4	30,6	0,871	0,129
8 min	68,8	31,2	0,869	0,131
32 min	68,8	31,2	0,869	0,131

O:Ti		
2 min	**8 min**	**32 min**
2,26	2,21	2,21

Geralmente, um típico espectro de XPS dos sinais do nível Ti 2p, cuja estequiometria (O:Ti) seja 2:1, apresenta picos sem efeitos de alargamento e/ou presença de “ombros”. Entretanto, variações na estequiometria do TiO_2 sugere a formação de subóxidos de TiO_2 (Ti_2O_3, Ti_5O_3, TiO Ti_2O, Ti_3O) os quais estão relacionados aos diferentes estados de oxidação do Ti. Entretanto, a presença de espécies com oxidação Ti^{3+} e Ti^{2+}, nestes subóxidos, tendem a ocorrerem em menor concentração comparado ao estado de oxidação mais estável (Ti^{4+}) (ZHANG et al., 2003) (HASHINOMOTO; TANAKA. 2002).

Neste sentido, os sinais de XPS para o nível Ti 2p, confirmam que a superfície das heteroestruturas de TiO_2 são formadas pelas espécies Ti^{4+} as quais, de acordo com a energia de ligação ~530,06 eV, está associado à formação doTiO_2, uma vez que os sinais Ti $2p_{3/2}$ atribuídos à presença de espécies Ti^{2+} (457,7 eV) e Ti^{3+} (454,4 eV), não foram observados.(CARLEY et al., 1987) (HASHINOMOTO; TANAKA. 2002).

Como vimos a partir dos dados da Tabela 14, a estequiometria das heteroestruturas de TiO_2 obtida a partir da razão O:Ti, não corresponde à estequiometria esperada para a forma cristalina do TiO_2. Entretanto, considerações podem ser feitas a respeito dos espectros de XPS do O 1s par obter uma interpretação mais realista para a estequiometria. Neste sentido, Regonini et al. (2010, p.139) obtiveram uma razão (O:Ti≈3) considerando os sinais de XPS atribuídos aos picos em 531,4 e 533,1 eV, associados aos grupos hidroxilas e moléculas de oxigênio adsorvidos à superfície do TiO_2, respectivamente. Porém, negligenciando os sinais de XPS O 1s destas espécies (vacância de oxigênio e grupos hidroxilas), os autores determinaram que a razão O:Ti diminui para aproximadamente 2,4 sugerindo assim, que o TiO_2 não está presente na forma pura (TiO_2), mas sim sob a forma hidratada.

Portanto, negligenciando também os sinais de XPS do O 1s os quais foram atribuídos a presença de vacâncias de oxigênio (531,42 eV) e aos grupos hidroxilas (532,33 eV), observamos que a razão (O:Ti) diminui para 2,26, 2,21 e 2,21 para as heteroestruturas processadas em 2, 8 e 32 minutos, respectivamente. Parece razoável adotar esta estratégia feita por Regonini et al. (2010, p.139) para a obtenção da estequiometria do TiO_2, uma vez que aproximadamente 79 % (em área) dos espectros de XPS do O 1s, atribuído à energia de ligação ~530,06 eV, refere-se

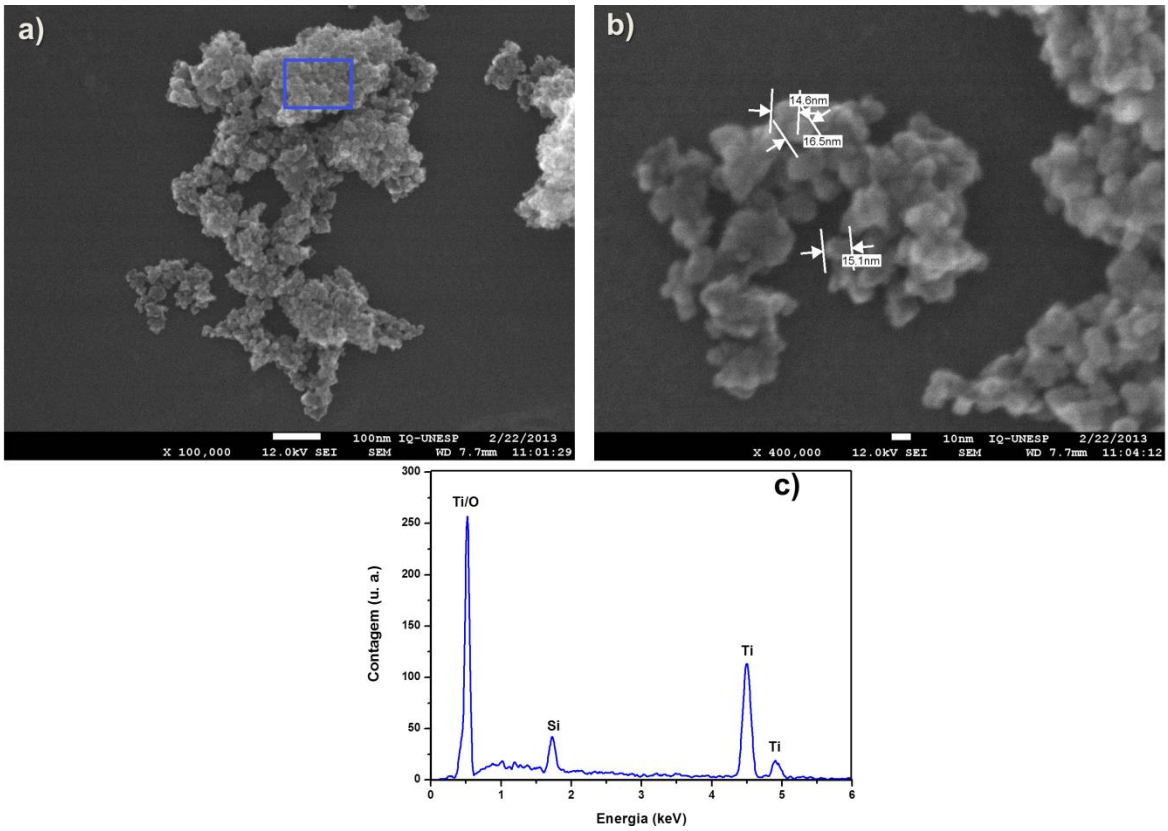
à presença da energia de ligação associada ao $O^{2-} - Ti^{4+}$ que representa formação do TiO_2.

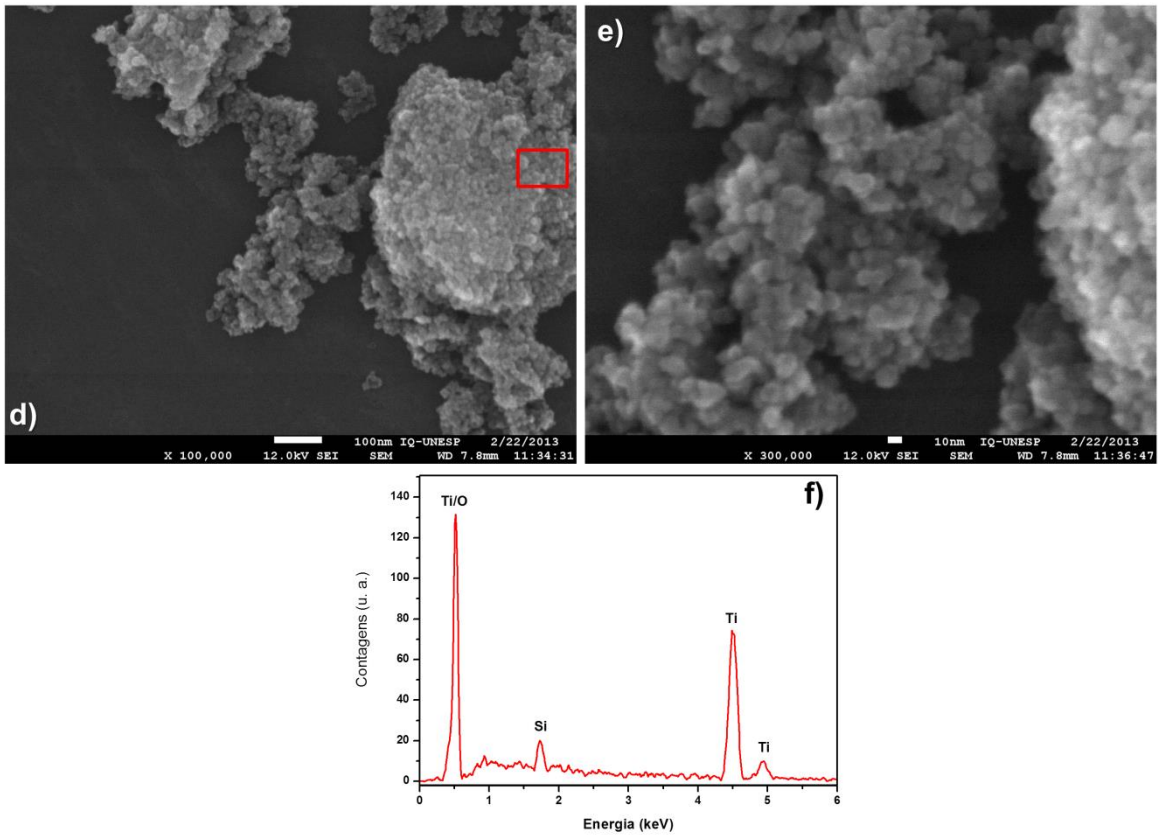
5.5 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva: análise morfológica e composicional do *bulk*

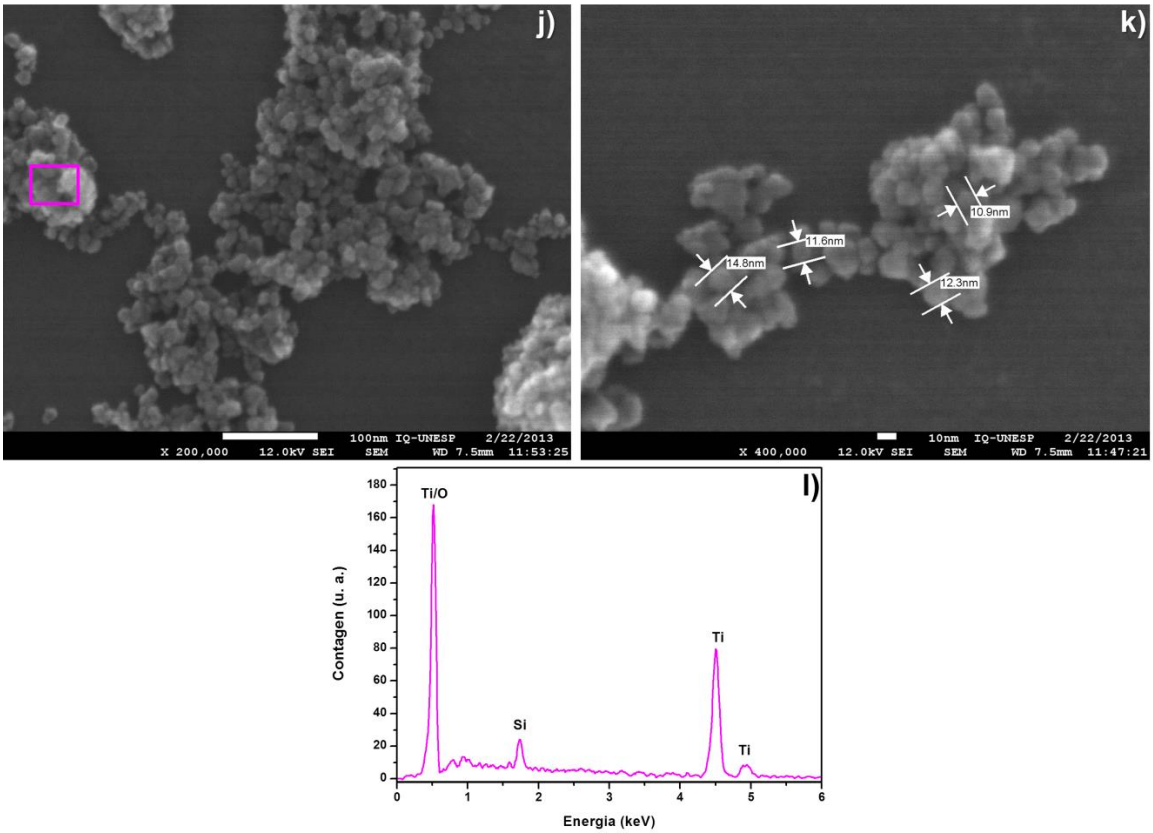
Os resultados de análise morfológica (FEG-SEM) e composicional (EDS) das heteroestruturas de TiO_2 estão dispostos nas micrografias registradas em diferentes magnificações, e nos espectros de EDS exibidos na Figura 47.

De modo geral, as micrografias revelaram a formação de partículas de morfologia indefinida que compreende esferas deformadas de diâmetros por volta de 15 nm (Fig. 47 (b) e Fig. (k)). Porém, estas nanopartículas de TiO_2 formam regiões de pequenos, médios e grandes agregados. O aumento do tempo de tratamento térmico não provocou alterações significativas sobre os aspectos morfológicos das nanopartículas.

Figura 47 - Micrografias (a, b, d, e, g, h, j, k, m, n). e espectros de EDS (c, f, i, l, o) das heteroestruturas de TiO_2 obtidas pelo processo sol gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência



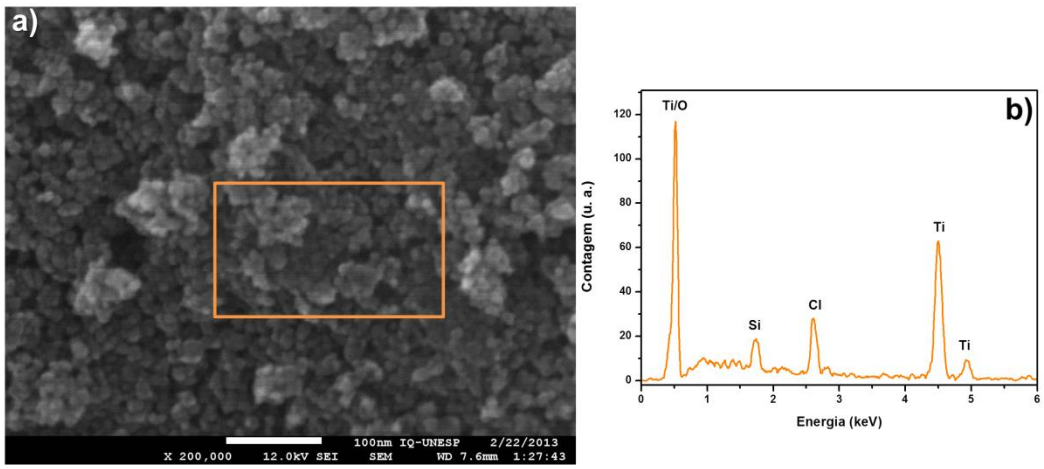

d)
100nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 100,000 12.0kV SEI SEM WD 7.8mm 11:34:31
e)
10nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 300,000 12.0kV SEI SEM WD 7.8mm 11:36:47
f)
Ti/O
Si
Ti
Ti
Contagens (u. a.)
Energia (keV)
g)
100nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 200,000 12.0kV SEI SEM WD 7.8mm 11:41:15
h)
10nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 400,000 12.0kV SEI SEM WD 7.5mm 11:50:34
i)
Si
Ti/O
Ti
Ti
Contagens (u. a.)
Energia (keV)


j)
100nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 200,000 12.0kV SEI SEM WD 7.5mm 11:53:25
k)
10.9nm
11.6nm
14.8nm
12.3nm
10nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 400,000 12.0kV SEI SEM WD 7.5mm 11:47:21
l)
Ti/O
Si
Ti
Ti
Contagen (u. a.)
Energia (keV)
m)
100nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 100,000 12.0kV SEI SEM WD 7.6mm 1:21:05
n)
10nm IQ-UNESP 2/22/2013
X 300,000 12.0kV SEI SEM WD 7.5mm 11:58:20
o)
O
Si
Ti
Ti
Contagem (u. a.)
Energia (keV)

Com relação às microanálises, os espectros de EDS (Figs. 47 (c, f, i, l)) apontam a presença de silício (Si), titânio e oxigênio como átomos constituintes das amostras análisadas. A presença de Si refere-se ao substrato, enquanto que os átomos de Ti e O foram detectáveis de acordo com as linhas caracteristicas de emissão para cada elemento, Ti (Ti K_α = 4,088 keV; Ti K_β = 4,450 keV; Ti L_β = 0,395 keV; Ti L_β = 0,400 keV) e para o oxigênio O (O K_α = 0,525 keV). A variação na intensidade dos picos das linhas de emissão é atribuída as difrentes regiões selecionadas para análise de cada amostra, de forma que nestas regiões pode conter uma concentração heterogênea de Ti e O, ou até mesmo do substrato.

O efeito da etapa de calcinanção após a obtenção do xerogel de TiO_2, isto é, depois da etapa de tratamento térmico pelo método SAM foi invesitgado pelas técnicas de FEG-SEM e EDS (Figura 48). Assim como nos resultados de XRD (Fig. 40 (c)), os resultados de análise morfológica e composicional mostraram que a etapa de calcinação a 380 °C não altera, sobretudo, o ordenamento estrutural a longa distância, bem como a morfologia das nanopartículas.

Figura 48 - Micrografia (a) e espectro de EDS (d) da heteroestrutura de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel seguido de tratamento térmico pelo método SAM por 2 minutos sem posterior calcinação

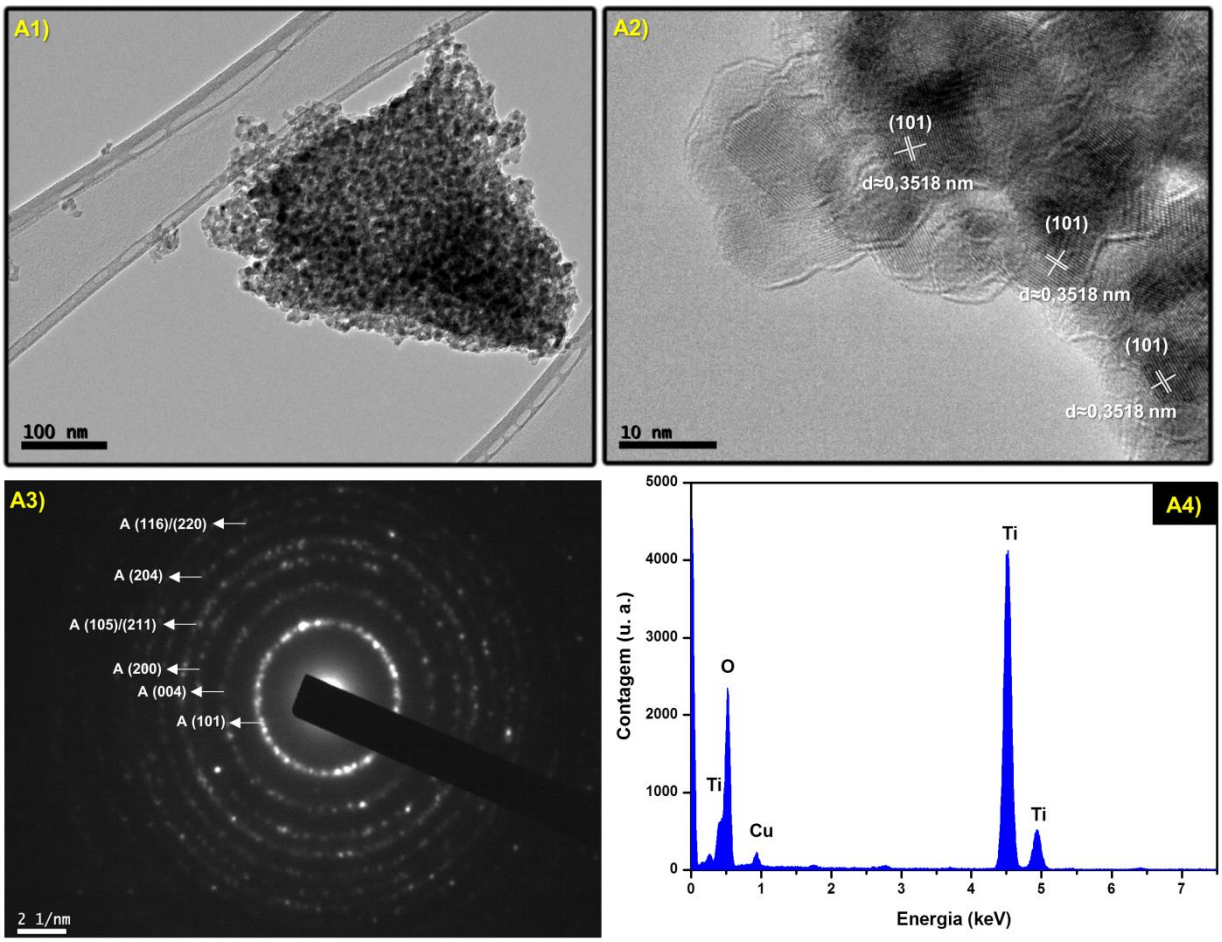


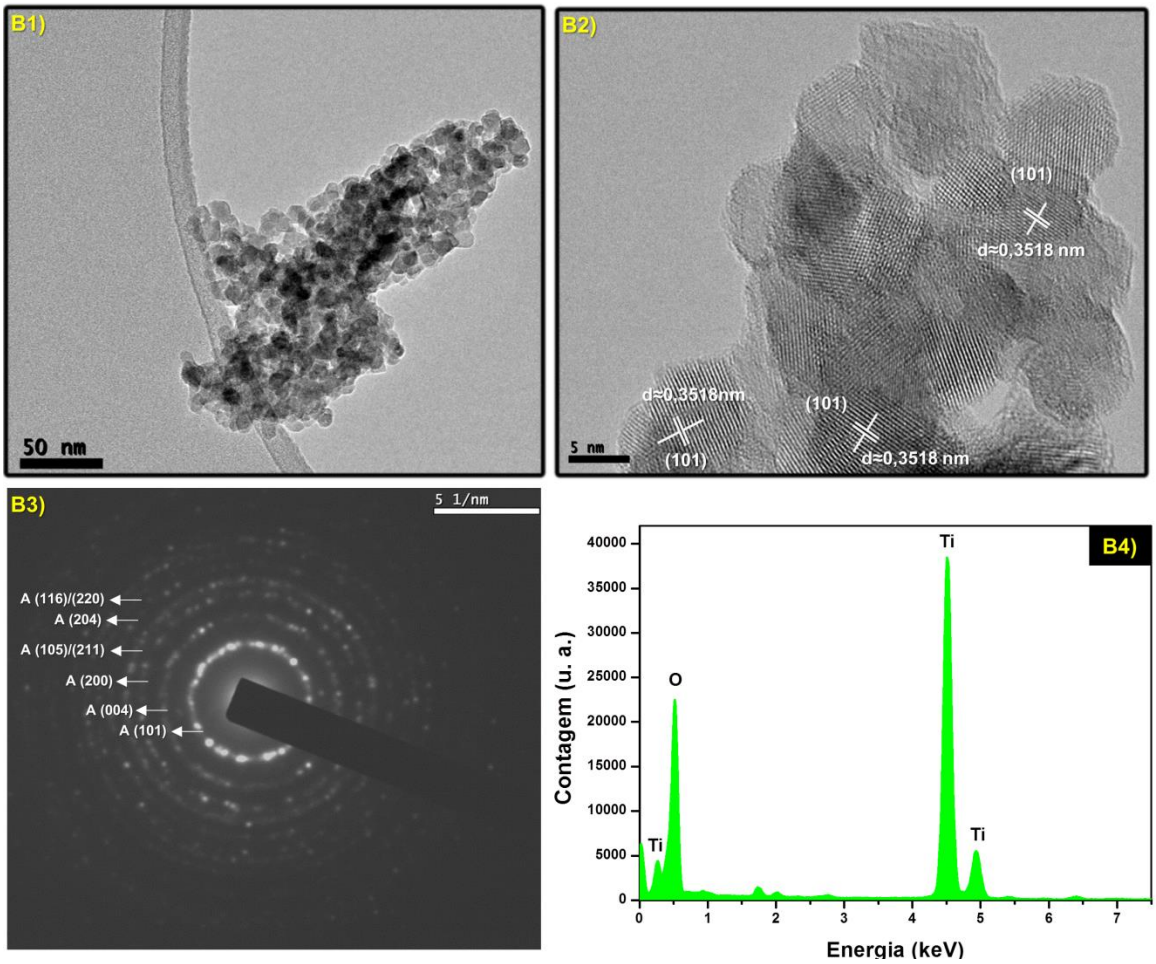
O espectro de EDS (Fig. 48 (b)) revela que além dos elementos Si, Ti e O observados para amostras calcinadas, a presença da linha de emissão K_α = 2,621 KeV. Logo, àtomos de cloro estão presentes nesta amostra, seguramente refere-se ao catalisador ácido (HCl) empregado no processo sol-gel para catalisar as reações de hidrólise e condesação do isopropóxido de titânio, que não foi eliminado do sistema pelo fato de que a amostra não foi submetida à calcinaçao a 380 °C.

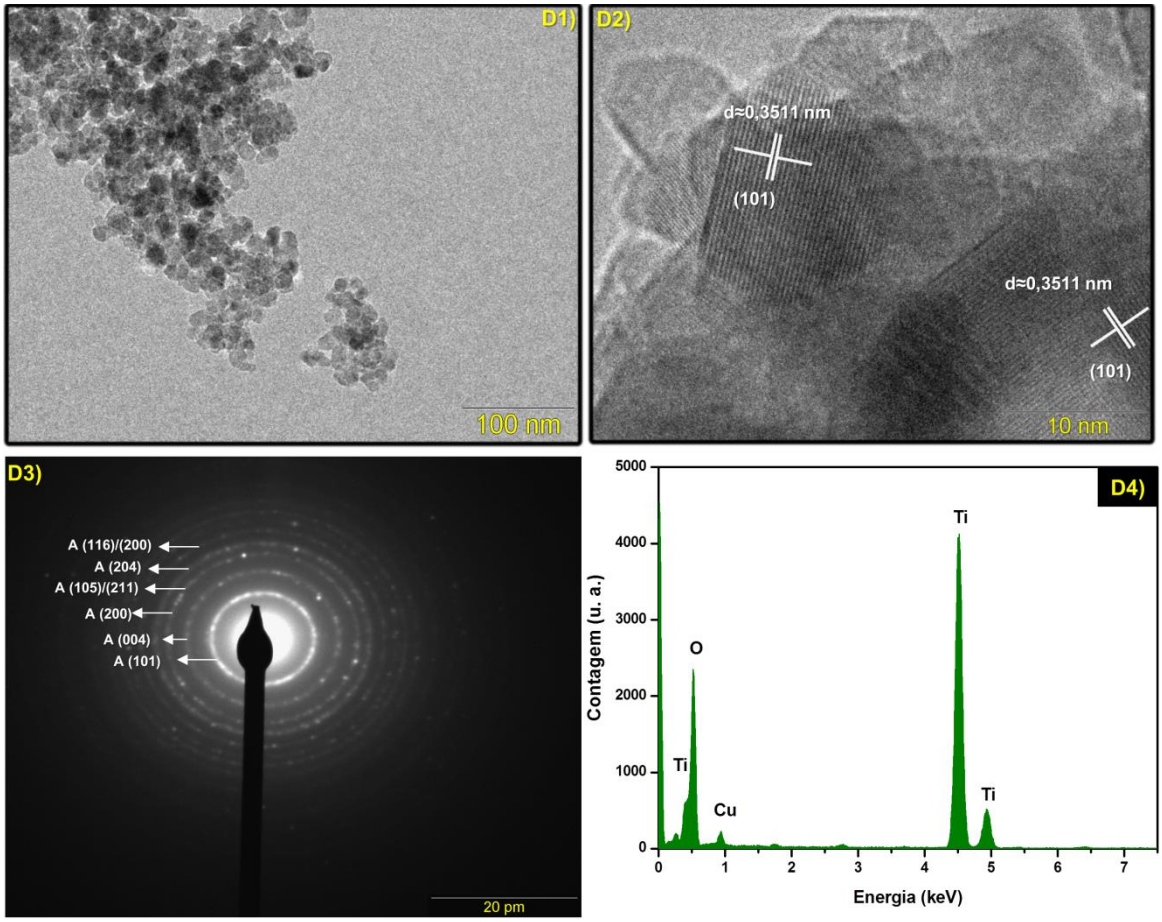
5.6 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR - TEM): difração de elétrons, análise elementar das nanopartículas de TiO_2 e mecanismos de crescimento

Como os resultados de microscopia eletrônica de varredura para a análise da morfologia e da composição química da superfície das heteroestruturas de TiO_2 processadas nos tempos 2, 4, 8, 16 e 32 minutos, não apresentaram alterações perceptíveis, logo as análises por Microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas apenas para as amostras processadas em 2, 8 e 32 minutos, pelos mesmos motivos explicados anteriormente. Analisou-se também a amostra de TiO_2 a qual foi calcinada a 450 °C cuja única estrutura cristalina é a anatase. As micrografias, os padrões de difração e os espectros de EDS obtidos pela técnica de HR-TEM estão exibidos na Figura 48 (A-D).

Figura 49 - Microgafias em baixa magnificação (A1, B1, C1 e D1); em alta magnificação (A2, B2, C2 e D2); padrão de diração de área selecionada (A3, B3, C3 e D3) espectros de EDS (A4, B4, C4, e D4) das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido de tratamneto térmico pelo método SAM durante 2 (A), 8 (B) e 32 (C) minutos e calcinadas a 380 °C, e a 450 °C (D)




B1)
50 nm
B2)
(101)
d≈0,3518 nm
d≈0,3518nm
(101)
(101)
d≈0,3518 nm
5 nm
B3)
5 1/nm
A (116)/(220)
A (204)
A (105)/(211)
A (200)
A (004)
A (101)
B4)
Ti
O
Ti
Ti
Contagem (u. a.)
Energia (keV)
C1)
10 nm
C2)
(101)
d≈0,3521 nm
(101)
d≈0,3521 nm
(121)
d≈0,2382 nm
(101)
d≈0,3521 nm
(121)
d≈0,2382 nm
5 nm
C3)
A (116)/220)
A (204)
A (105)/(211)
A (004)
B (121)
A (101)
10 1/nm
C4)
Ti
O
Ti
Cu
Ti
Contagem (u. a.)
Energia (keV)



As micrografias em diferentes magnificações (Fig. 49 (A1, A2; B1, B2; C1, C2; D1, D2)) revelam que as nanopartículas que formam os agregados macroscópicos observados anteriormente por FEG-SEM, são na verdade constituídas por cristalitos de dimensões nanométricas com tamanhos inferiores a 10 nm cuja morfologia não se altera com o tempo de processamento (SAM) ou em função da temperatura de calcinação. A difração de elétrons registrou padrões de difração (SAED) (Fig. 49 (A3; B3; C3; D3)) cujo domínio cristalino está apresentado na forma de anéis (anéis de Debey), característica típica de um material policristalino, em que a orientação espacial dos grãos ou cristalitos é aleatória, de modo que o feixe de elétrons incidentes ao ser difratado por vários grãos (de orientação aleatória) formará um padrão de difração em diferentes posições que devido suas interconexões resultam em padrão sob a forma de anéis de difração (BERDERSKY; GAYLE, 2001).

Os planos difratados foram indexados a partir das figuras do padrão de difração, de forma que os anéis observados nos padrões foram atribuídos e estão de acordo aos planos A (101), A (004), A (220), A (105)/(211), A (116)/(200) da fase anatase (A=anatase). Especificamente na Figura 49 (C3), o padrão de difração exibe

um anel cuja intensidade de difração é relativamente alta o qual foi indexado como plano B (121) referente à fase bruquita (B=bruquita). Tal ocorrência pode conter origens distintas.

A princípio, seria esperado que a amostra processada durante 32 minutos pelo método SAM, dentre as analisadas por HR-TEM, apresentasse no padrão de difração, *spots* e/ou anéis relativos às orientações dos planos *hkl* referentes à fase bruquita, desde que seja satisfeita a condição de Bragg, uma vez que esta amostra é composta por uma heteroestrutura na qual a bruquita está presente (wt %) na rede do cristal de TiO_2 em 8,13 %, contra 5,93 % e 5,93 % para as amostras processadas por 2 e 8 minutos, respectivamente.

A segunda constatação pode estar relacionada à localização do eixo de zona no qual foi adotado para realizar as análises de HR-TEM, de forma que para esta amostra (32 minutos), a difração registrada neste eixo pode ter favorecido uma região da amostra onde a direção dos planos B (121) satisfez a condição de Bragg e/ou este plano está contido numa área selecionada de difração (SAED) da amostra onde a concentração da fase bruquita é maior.

Por fim, outra consideração pode ser feita a partir da característica distinta associada microtextura entre as amostras analisadas. Esta característica está associada com a distribuição da orientação dos cristalitos “medida” e/ou analisada localmente, ou seja, em pontos da amostra. Portanto, devido à heterogeneidade microestrutural entre as amostras, tendem a exercer um efeito sobre o material fazendo com que os planos paralelos ao eixo de zona, sobretudo os relativos à bruquita, estejam perpendiculares e por isso não difratam nas amostras processadas em 2 e 8 minutos, e difratam para a amostras processada em 32 minutos (RANDLE; ENGLER, 2000).

Os planos indexados a partir da difração de elétrons apontam que os cristalitos de TiO_2, apesar de apresentarem uma distribuição de orientação aleatória quando analisados dentro de um limite espacial o qual podemos defini-lo como um policristal, apresenta certa orientação preferencial quando analisados individualmente. Portanto, a distância interplanar obtida para estes cristalitos está associada à distância entre os átomos cuja orientação representa o conjunto dos planos na direção (101) referente à fase anatase ($d_{(101)}$), e ao plano (121) relativo à fase bruquita ($d_{(121)}$). A Tabela 15 mostra os valores de $d_{(101)}$ e $d_{(121)}$ obtidos a partir

da difração de elétrons comparados com o valor considerado como o teórico disposto no banco de dados (ICSD).

Tabela 15 - Comparação dos valores da distância interplanar ($d_{(hkl)}$) dos planos (101) e (121) relativos às fases anatase e bruquita, respectivamente, das amostras de TiO_2 analisadas por HR-TEM

Fase Cristalina	MÉTODOS	2 minutos	8 minutos	32 minutos	2 minutos*
$d_{(101)}$ Anatase	SAED	0,3521 nm	0,3527 nm	0,3519 nm	0,3516 nm
	Teórico (ICSD n° 24276)	0,3509 nm			
$d_{(121)}$ Bruquita	SAED	-	-	0,2382 nm	-
	Teórico (ICSD n° 31122)	0,2328 nm			

*amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel e processada durante 2 minutos pelo método SAM a 450°C na sequência

De modo geral, os valores de $d_{(101)}$ e $d_{(121)}$ estão coerentes com os valores reportados na literatura, em que a ligeira variação observada pode estar relacionada às flutuações nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, reportados anteriormente pelos resultados de refinamento Rietveld. Portanto, as nanopartículas de TiO_2, são formadas por cristalitos (~10 nm) orientados na direção do plano A (101), bem como de cristalitos orientados na direção do plano B (121), porém ambos produziram um efeito de aglomeração devido à natureza envolvida nas etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas.

Os aspectos morfológicos das nanopartículas de TiO_2 observados nas micrografias por FEG-SEM, e sobretudo de maneira mais detalhada por HR-TEM, apontam claramente para a formação de um sistema aglomerado de nanopartículas. Antes de apresentar a proposta para o mecanismo de crescimento das nanopartículas de TiO_2, algumas considerações serão brevemente apresentadas.

Da Teoria clássica de nucleação (TCN), a formação de um sólido se dá a partir de dois mecanismos principais: nucleação e crescimento. A nucleação basicamente está relacionada à primeira associação instável de espécies para formar os núcleos ou sementes por meio de um processo de empilhamento atômico, cuja energia de superfície e a energia livre de Gibbs são os principais parâmetros termodinâmicos que governa esta etapa (LOTHE; POUND, 1962). O mecanismo de crescimento, essencialmente, envolve a etapa do crescimento dos núcleos até determinado tamanho (raio crítico) que representa o ponto no qual estes núcleos

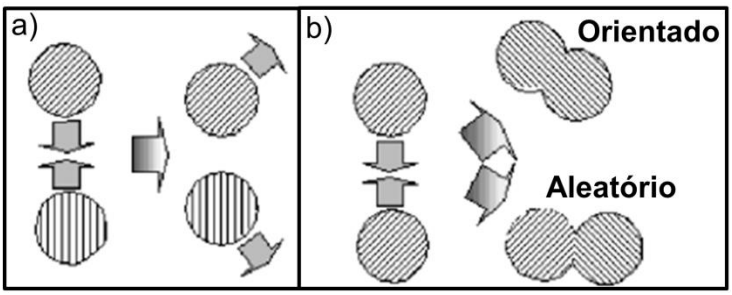
tendem a se estabilizar. No entanto, após as etapas de nucleação e crescimento descrito pela TCN para a formação de um sólido, outros mecanismos de crescimento podem atuar no sistema, como o mecanismo clássico de crescimento conhecido como *Ostwald ripening* (OR) e outro denominado de *Oriented attachment* (OA), uma vez que a TCN não considera alguns parâmetros importantes nos mecanismos de nucleação e crescimento, como as contribuições do volume (*bulk*) e da superfície das partículas, e alguns aspectos relativos à morfologia, como as contribuições das bordas (*edges*) e dos cantos (*corners*) e ainda pelo fato de que a TCN descreve apenas o caso específico de uma partícula esférica (BARNAD; ZAPOLL, 2004) (ZHANG; HUANG; ZHANG, 2012).

No mecanismo por *Ostwald ripening* o crescimento das partículas se processa a partir de um efeito denominado de coalescência que consiste na dissolução de partículas menores e instáveis sobre a superfície das partículas maiores e estáveis, resultando geralmente em estruturas com propriedades isotrópicas. No entanto, a cinética do mecanismo crescimento baseado no OR não descreve bem o processo de formação de nanocristais (ZHANG; HUANG; ZHANG, 2012).

Neste sentido, a teoria que descreve o mecanismo de crescimento por *Oriented attachment* é mais adequada para representar um modelo de formação de nanomateriais policristalinos, pois considera algumas contribuições para a energia livre de uma partícula disposta em uma fase qualquer, os termos relativos às energias de superfície, bem como as energias atribuídas às contribuições das bordas e dos cantos os quais estão fortemente relacionados à orientação cristalográfica das superfícies das faces de um cristal. Portanto, neste tipo de mecanismo as partículas crescem orientadas a partir do alinhamento cristalográfico devido à diferença energética entre faces cristalinas adjacentes buscando a minimização de energia (PENN; BANFIELD, 1998).

A Figura 50 ilustra um esquema baseado no mecanismo de crescimento por *Oriented attachment* que descreve o efeito de aglomeração por coalescência de partículas em solução. No mecanismo de *Oriented attachment* a formação de nanocristais policristalinos é explicado dos eventos de colisão entre nanopartículas com energias de superfície cristalográficas compatíveis, que aglomeram por coalescência orientada ou aleatória resultando em um material polidisperso, ou sem a compatibilidade de orientação cristalográfica favorecendo a obtenção de nanopartículas monodispersas (ZHANG; HUANG; ZHAN, 2012).

Figura 50 - Esquema do mecanismo de crescimento cristais controlado por *Oriented attachment*. (a) superfícies sem compatibilidade de orientação cristalográfica; (b) superfícies cristalograficamente compatíveis, crescimento por coalescência orientada ou aleatória



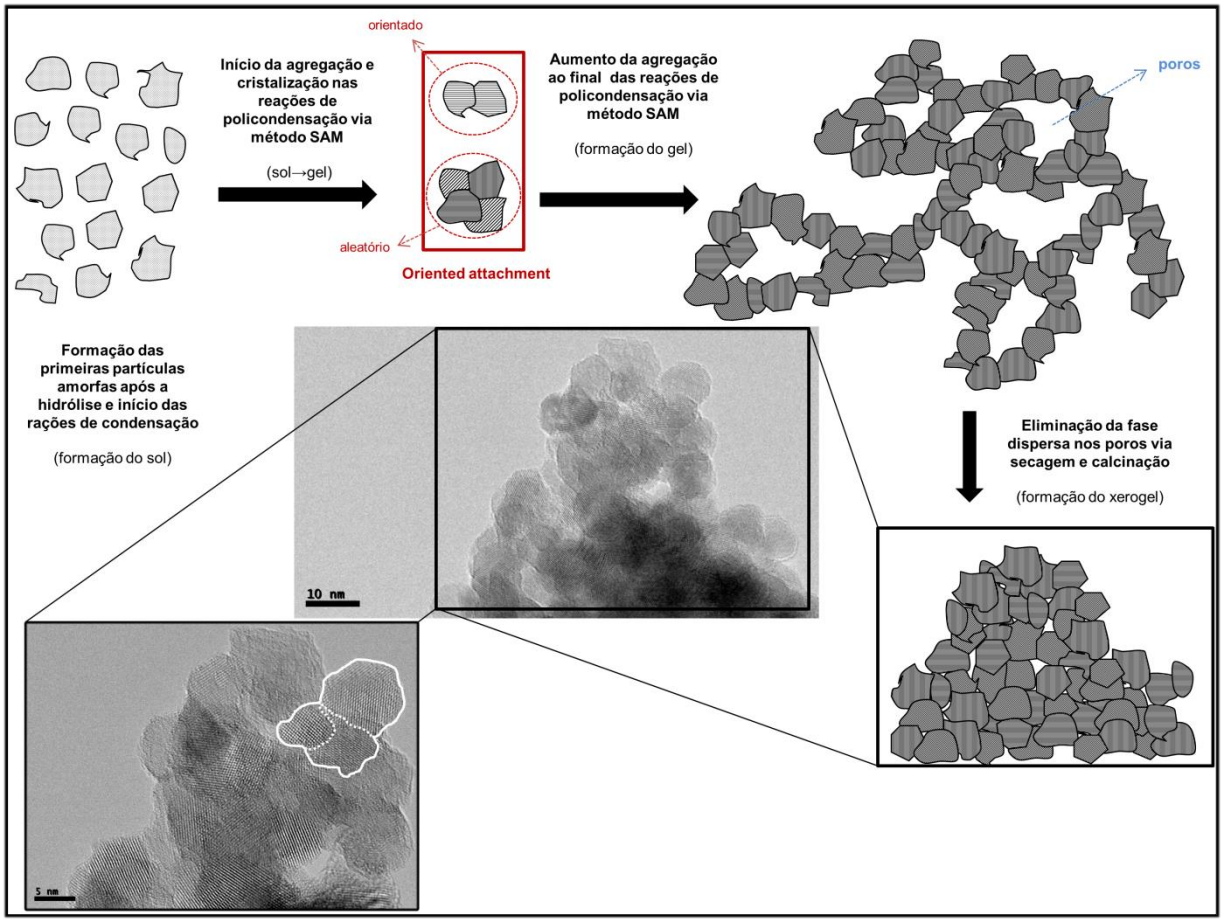
Fonte: Elaborado pelo autor Adaptado de ZHANG, J.; HUANG, F.; ZHANG, L. P. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. **Nanoscale**, v. 2, n., p. 18-34, 2012.

Contudo, a partir das micrografias de HR-TEM parece coerente admitir que as nanopartículas de TiO_2 são formadas, à principio, pelos mecanismos clássicos de nucleação e crescimento, que posteriormente evoluem de tamanho e se aglomeram formando aglomerados micro e macroscópicos, devido a um efeito de coalescência orientada e aleatória descridas pelo mecanismo de *Oriented attachment.* Neste sentido, um esquema de mecanismo de crescimento das nanopartículas de TiO_2 está proposto na Figura 51.

No mecanismo de crescimento proposto, antes da realização da etapa de tratamento térmico por meio do método solvotermal assistido por micro-ondas, ou seja, síntese baseada apenas o processo sol-gel, um sistema coloidal constituído de partículas de TiO_2 amorfas é formado após a hidrólise e início das reações de condensação. Mesmo após as etapas de gelatinização, envelhecimento e secagem, este sistema ainda compõem um material amorfo o qual foi confirmado por XRD (Fig. 27). No entanto, as condições solvotérmicas de processamento térmico produziu no material, mesmo em tempos curtos de processamento (2 minutos), um aumento na cinética das reações de hidrólise e condensação de modo a reduzir o tempo da transição sol→gel o qual pode ter ocorrido devido ao aumento na colisão entre os primeiros núcleos formados na hidrólise favorecendo um empilhamento atômico mais ordenado até que as primeiras partículas formadas a partir destas colisões tornassem estáveis termodinamicamente, e partir deste tamanho evoluíram para um rede tridimensional de partículas (gel) por um mecanismo de crescimento baseado na coalescência orientada e aleatória. Por fim, após a remoção do solvente e/ou moléculas adsorvidas na superfície das nanopartículas de TiO_2 nas etapas de

secagem e calcinação do gel, resultou em um material cristalino irreversivelmente aglomerado.

Figura 51 - Esquema do mecanismo de aglomeração das nanopartículas de TiO_2.



Com relação os resultados de microanálise, os espectros de EDS (Fig. 49 (A4, B4, C4, D4)) apontam para os mesmos elementos anteriormente observados por EDS acoplado à técnica de FEG-SEM. Portanto, nestes espectros as linhas caracteristicas de emissão correspondem aos átomos de Ti e O Ti (Ti $K\alpha$ = 4,088 keV; Ti K_β = 4,450 keV; Ti L_β = 0,395 keV; Ti L_β = 0,400 keV) e para o oxigênio O (O K_α = 0,525 keV).

Uma das vantagens de efetuar medidas de microanálise por EDS a partir de um espectrômetro acoplado ao sistema de um microscopio eletrônico de transmissão, está no tipo de interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra. Nesta configuração, a técnica de EDS opera com um feixe de alta energia (≈200 kV) com elevado poder penetrante capaz de excitar elétrons de camadas mais

interna da amostra, por um efeito de espalhamento elástico dos elétrons transmitidos, tornando assim possível a distinção de linhas de emissões caracteriticas próximas as quais seriam superpospostas no EDS efetuado na técnica FEG-SEM (SMITH, 2005).

Poranto, a elevada energia e o diâmetro reduzido do feixe de elétrons são fatores que permitem uma análise praticamente pontual e mais representativa da composição química das amostras de TiO_2, podendo obter uma estequiometria mais adequada para o material. Na Tabela 16 estão dipostos os resultados da composição química das amostras de TiO_2 relativa aos átomos de titânio e oxigênio representados em percentual em peso ou massa (weight %) e perccentual em átomos (at. %), e suas respectivas áreas referentes aos picos das linhas de emissão características para cada átomo.

De acordo com estequiometria obtida a partir dos resultados das microanálises por EDS, apontam que realmente as nanopartículas de TiO_2 formam um material não estequiométrico, uma vez que a estequiometria (O:Ti) ideal para este material é 2, e os percentuais esperados de wt. % e at. % são de 66,67 (O)-33,33 (Ti) e 0,86(O)-0,14(Ti), respectivamente.

Tabela 16 - Composição química elementar das amotras de TiO_2 obtida a partir dos espectros de EDS.

Amostra	Elemento	Área do pico	at. (%)	wt. %	O:Ti
2 minutos	O	614444	0,86	66,59	1,99
	Ti	177871	0,13	33,41	
8 minutos	O	633285	0,84	64,33	1,80
	Ti	203603	0,15	35,67	
32 minutos	O	624747	0,88	66,83	2,02
	Ti	179443	0,14	33,13	
2 minutos*	O	620724	0,85	65,99	1,94
	Ti	186342	0,14	33,97	

*amostra de TiO_2 obtida pelo processo sol-gel e processo durante 2 minutos pelo método SAM e calcinada na sequência a 450°C . wt % = percentual em massa atômica. at. % = percentual em átomos.

Pode-se constatar que a estequiometria (O:Ti) obtida por meio da técnica de EDS foi diferente dos valores encontradas por meio da técnica de XPS. Tal fato pode estar relacionado com a caraterística quantitativa da técnica de EDS (HR-TEM), enquanto que a análise da composição química elementar por XPS é considerado qualitativa. Outro ponto a ser considerado o qual pode ser a origem desta diferença na estequiometria, reside no fato de que a técnica de XPS é uma

técnica de análise de superfície, enquanto que a EDS (HR-TEM) tem, sobretudo, maior poder e penetração tornando-se possível uma análise mais profunda da amostra. Portanto, parece razoável inferir que o *bulk* e a superfície das nanopartículas de TiO_2 tendem a ser distintas no que se diz respeito a concentração de átomos de Ti e O distribuídos pelo material, de forma que a estequiometria reduzida TiO_{2-x} pode representar um déficit de oxigênio tanto *bulk* quanto na superfície relacionada à presença de vacâncias de oxigênio, a qual pode conduzir na origem de regiões com diferentes densidades eletrônicas alterando os processos de transferência de cargas com por exemplo os processos relacionados ao fenômenos de absorção/emissão de fótons.

5.7 Isotermas de adsorção: análise textural pelo método BET

A característica textural de um sólido consiste na análise da porosidade de sua estrutura, onde processos físicos e químicos, como a adsorção e dessorção ocorrem e sofrem fortes influências, sobretudo, de características da amostra relacionadas ao diâmetro e volume do poro, assim como da área de superfície (WEIBEL et al., 2005). No caso especifico da área de superfície, existe na literatura uma enorme produção cientifica reportando a relação da eficiência da atividade fotocatalítica de catalisadores com parâmetros estruturais (grau de cristalinidade e fase cristalográfica) e aspectos associados ao tamanho de partícula, morfologia e área de superfície (FUJISHIMA; HONDA, 1972) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) (SERPONE et al., 1989) (GRÄTZEL, 2001).

Os métodos comumente, empregados para determinação da área de superfície de um sólido são baseados nos processos de adsorção/dessorção de um gás sobre a superfície do material, até que este recobra uma região na amostra composta por uma monocamada de moléculas do gás e o equilíbrio é atingido. Até que o equilíbrio seja atingido, o sólido e o gás confinados sob temperatura constante, tende a promover a adsorção do gás sobre o sólido provocando um aumento na massa do sólido ,e consequentemente, diminuindo a pressão do gás até o momento em que a massa do sólido e a pressão do gás atinjam o equilíbrio e esta variação torna-se constante (LOWELL et al., 2004).

No entanto, um modelo de adsorção proposto por Brunauer, Emmett e Teller (p. 309, 1938), mais conhecido como método BET, é um modelo mais abrangente

para tratar os processos de adsorção/dessorção de gases em sólidos, visto que este considera a formação infinita de multicamadas no processo de adsorção, enquanto que as isotermas de Langmuir são descritas apenas para uma monocamada. A expressão proposta para este modelo de adsorção é dada por:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \left[\frac{(C_{BET}-1)}{V_m C_{BET}}\right]\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C_{BET}} \qquad (48)$$

onde V corresponde ao volume de gás adsorvido a pressão P, V_m é o volume da monocamada, P_0 é a pressão de saturação do gás e C_{BET} é a constante de BET.

A expressão para determinar a área de superfície (S_{BET}) de um material qualquer é dada por (CHEN et al., 2009):

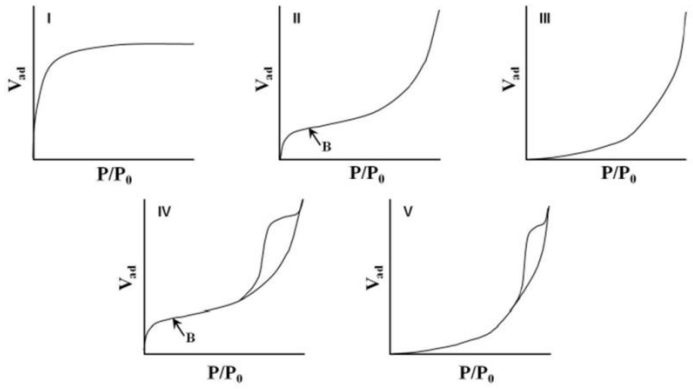
$$S_{BET} = n_m A_m N_A = \frac{V_m A_m N_A}{V_m} x10^{-20} \qquad (49$$

onde n_m corresponde a quantidade de moles de gás adsorvida necessária para formar uma monocamada, A_m é a área média ocupada por uma molécula de molécula de adsorvato na monocamada, N_A é o número de Avogadro e V_m é o volume molar.

Portanto, a partir do comportamento da isoterma adsorção/dessorção registrada, a maioria dos materiais exibirá uma curva semelhante a um dos cinco tipos fundamentais de modelos de isotermas os quais estão ilustrados na Figura 52.

A isoterma do tipo I, também conhecida como isoterma de Langmuir, é característica de materiais microporosos (⌀ < 20 Å). As isotermas do tipo II e III comumente são previstas para materiais macroporosos (⌀ > 500 Å) ou não porosos. Materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção exibem uma isoterma do tipo II. De forma contrária, o tipo III representa materiais de baixa capacidade de adsorção. Já as isotermas do tipo IV e V são típicas de materiais com presença de mesoporos (20 < ⌀ < 500 Å) e/ou macroporos, de modo que a do tipo IV possui maior capacidade de adsorção.

Figura 52 - Representação esquemática dos tipos de isotermas de adsorção

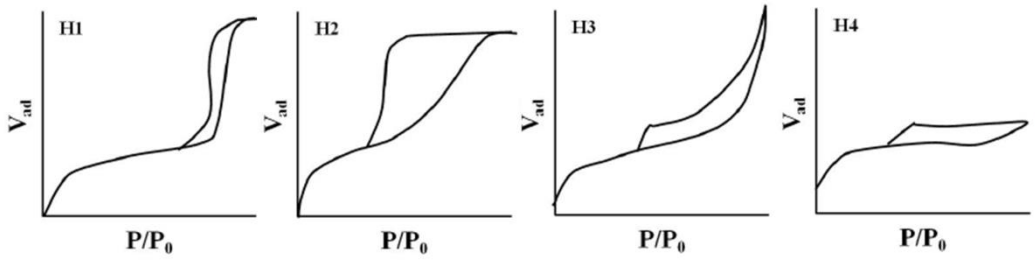


Fonte: SING, K. S. et al.. Reporting physisorption data for glass/solid system with special reference to the determination to surface area and porosity, **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

Um tratamento mais detalhado deve ser dado às isotermas do tipo IV e V, uma vez que estas possuem caminhos diferentes nas etapas de adsorção e dessorção, observados pela ocorrência de uma histerese. A ocorrência da histerese no processo de adsorção/dessorção sugere que um fenômeno de condensação do gás está ocorrendo no interior dos poros. Portanto, devido à condensação do gás, o líquido tende a evaporar concomitantemente com a redução da pressão. Geralmente, a extensão da histerese implica que o material é formado por poros com uma distribuição elevada de tamanhos (LOWELL et al., 2004a).

Além da avaliação do perfil da curva da isoterma de adsorção, as curvas de histerese apresentam-se sob diferentes formas, as quais cada tipo está associada com os aspectos relativo ao tamanho e a morfologia dos poros. Dessa forma, segundo Sing et al. (p. 603, 1985) as curvas de histerese (*loop*) estão classificas em quatro tipos distintos (Figura 53).

Figura 53 - Representação esquemática das curvas de histerese.

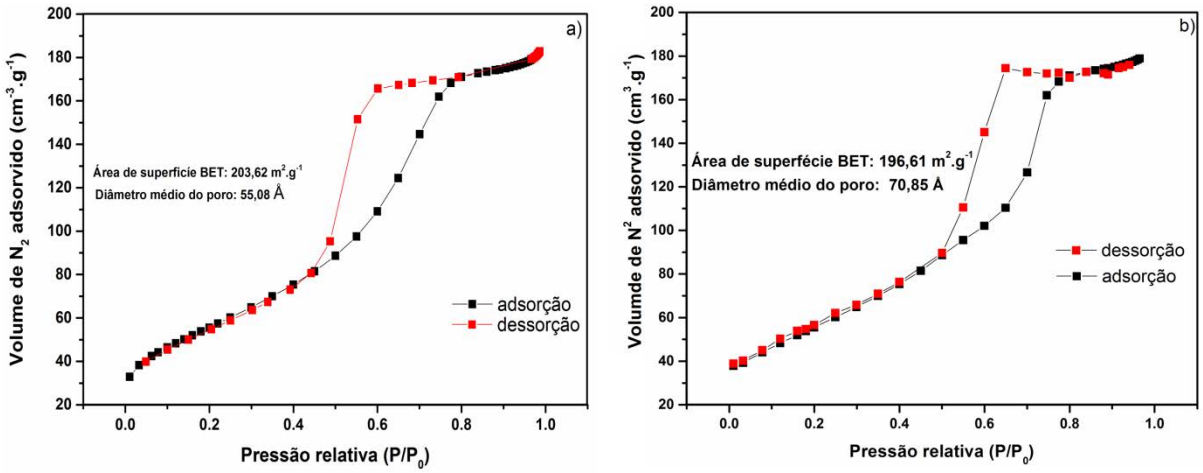


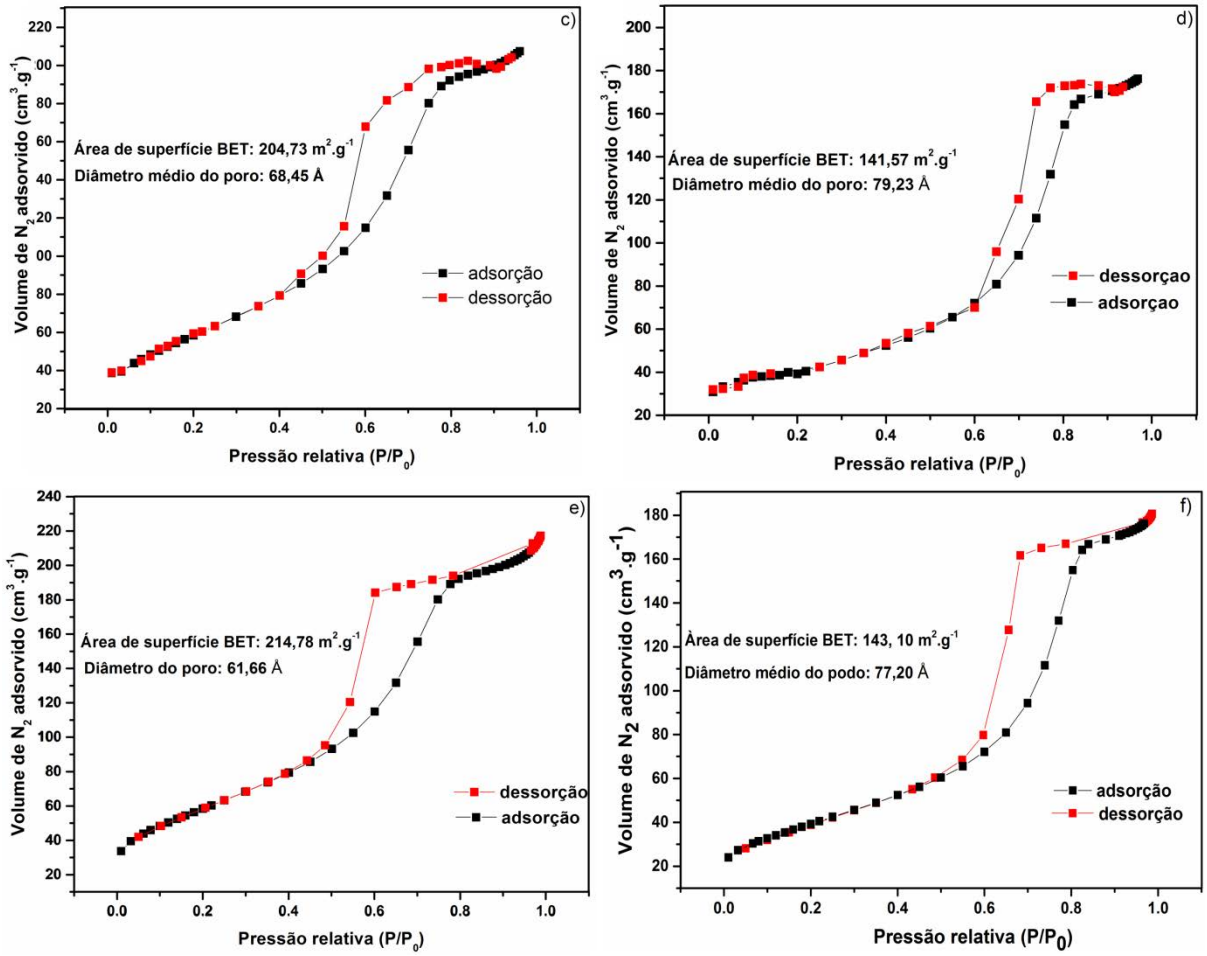
Fonte: (LOWELL, S. et al. Pore size and surface characteristics of porous solids by mercury porosimetry. In: _____. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004b. Chap. 11, p. 189-212).

A histerese do tipo H1 geralmente é observada em materiais formados por um aglomerado ou por um conjunto de esferas compactas formando um arranjo regular, de maneira que a distribuição da dimensão de poros é estreita. Materiais que apresentam uma distribuição larga de poros e sem definição geométrica, são classificados pela histerese do tipo H2. Já o *loop* de histerese referente à curva do tipo H3 é esperado para um aglomerado de placas as quais tendem a formarem poros sob a forma de fenda. Analogamente, a histerese do tipo H4 corresponde a presença de poros estreitos tipo fenda, no material. Em alguns casos pode ocorrer o aparecimento de um *loop* em baixas pressões que ocorre devido à expansão de uma estrutura não rígida, à adsorção irreversível de moléculas no interior dos poros ou ainda pela interação química entre o adsorvente e o adsorvato (LOWELL et al., 2004b).

Portanto, a análise textural a partir das isotermas de adsorção/dessorção pelo método de BET das nanopartículas de TiO_2 preparadas em diferentes tempos de tratamento térmico e diferentes temperaturas de calcinação está representa nas Figura 54(a-f).

Figura 54 -Análise textural das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico via método SAM durante 2 (a), 4 (b), 8 (c), 16 (d) e 32 (e) minutos e calcinadas na sequencia a 380 °C. (f) representa a amostra de TiO_2 processada por 2 minutos e calcinada a 450 °C





De modo geral, independentemente do tempo de processamento térmico ou da temperatura de calcinação após a formação do xerogel, as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de TiO_2 analisadas apresentam uma curva mais próxima do tipo IV com perfil de histerese H1. Portanto, a partir desta classificação do comportamento das isotermas e da histerese é possível admitir que as nanopartículas de TiO_2 preparadas pelo método proposto exibem uma tendência de exibir meso ou macroporos contidos em um aglomerado de partículas esferoidais, o que está em acordo com as micrografias de FEG-SEM e HR-TEM, no que diz respeito aos aspectos morfológicos das nanopartículas de TiO_2 que apresentam uma forma esférica irregular e formam um aglomerado microscópico.

No entanto, estas nanopartículas podem apresentar certa peculiaridade apenas quanto ao perfil acentuado do *loop* da histerese, pois este está associado à capacidade da estrutura dos poros em adsorver o N_2, de modo que quanto mais acentuado for o *loop* de histerese maior será a distribuição de tamanho dos poros

(LOWELL, 2004). Tal fato parece ser consistente, uma vez que a pequena histerese observada para a amostra de TiO_2 processada por 16 minutos (Figura 54 (d)), a qual exibem um *loop* notavelmente diferente dos demais, possui um diâmetro médio de poros em torno de 79,23 Á e, consequentemente, uma baixa área de superfície (141,57 $m^2.g^{-1}$) comparada as demais amostras.

Portanto, devido ao perfil acentuado da histerese observado em todas as amostras de TiO_2, é uma forte evidência de que as nanopartículas de TiO_2 possuem uma estrutura porosa polidispersa com relação aos tamanho dos poros (meso e macroporos) o qual pode ser explicada pelo crescimento por coalescência orientada e aleatória de nanocristais de TiO_2 que se aglomeram deixando pequenos espaços entre a junção de um número determinado de nanocristais, os quais são a origem dos poros nestas estruturas.

Por fim, em termos apenas da área de superfície e do diâmetro médio dos poros, as nanopartículas de TiO_2 tendem a serem bons catalisadores em processos fotocatalíticos, uma vez que o catalisador comercial (TiO_2 P25®) amplamente empregado para este fim, cuja atividade fotocatalítica já é bem reportada na literatura para uma enorme faixa de moléculas orgânicas, possui uma área de superfície de 117,77 $m^2.g^{-1}$ e diâmetro médio do poro de 112,05 Á (ver apêndice), medidos nas mesmas condições que as amostras de TiO_2. Porém, estes não os únicos parâmetros que julgam a qualidade da atividade fotocatalítica de um material ou que governa os processos fotocatalíticos. Mas, de antemão com uma das premissas das reações de fotocatálise heterogênea reside na capacidade do catalisador em adsorver espécies as quais tendem a favorecer a fotodegradação do composto alvo, os valores aqui obtidos para a área de superfície e do diâmetro médio dos poros podem auxiliar na dinâmica envolvida dos mecanismos das reações fotocatalíticas.

5.8 Espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis: determinação do *band gap* óptico

O valor do *band gap* óptico de um sólido semicondutor pode ser calculado experimentalmente por meio da medida da absorção da energia associada aos estados localizados nas bandas de energia, os quais permitam uma transição eletrônica, seja de forma direta ou indireta, entre a banda de valência e a banda de

condução (KITTEL, 1978a) (EISBERG; RESNICK, 1985a). Dependendo da temperatura e da presença de níveis intermediários de energia localizados no *band gap*, as transições observadas podem ser facilitadas, sobretudo no primeiro caso, ou dificultadas caso exista estados armadilhadores de elétrons que aumentam a taxa de recombinação do par eléttorn-buraco gerado após a excitação do material (KITTEL, 1978e) (EISBERG; RESNICK, 1985b).

Basicamente, a interação entre a luz e matéria envolve três tipos de fenômenos: absorção (A), reflexão (R) e transmissão (T) da luz, de modo que a intensidade da luz incidente (I) sobre a matéria pode ser a soma de cada um destes fenômenos, I = A + R + T. Para um material translúcido, se a reflexão da luz for muito pequena, esta pode ser desprezada, e a intensidade da luz será I = A + T. Por outro lado, um material opaco, como um sólido, o fenômeno a ser negligenciado será transmissão da luz, restando apenas I = A + R. Com esta simples observação boa parte teoria da espectroscópica de absorção óptica para o estudo de caracterização óptica de materiais semicondutores e cerâmicos está fundamentada. (SKOOG et al., 2006b).

Neste sentido, o coeficiente de absorção de um filme fino pode ser calculado a partir da lei de Beer-Lambert de acordo com seguinte equação (SWINEHART, 1982):

$$\alpha = -ln\ \left(\frac{T}{100}\right)/x \qquad (50)$$

onde T é a transmitância e x é a espessura do filme. No entanto, a lei de Beer-Lambert não é aplicada para sólidos opacos, pelo fato de que o caminho óptico não é bem definido para este tipo de amostra, assim como devido à ocorrência de outros fenômenos de interação que ocorrem na superfície do sólido, como o espalhamento, e dependendo grau de opacidade deste sólido, a transmitância será desprezada (SKOOG et al., 2006).

Portanto, algumas aproximações devem ser feitas para alterar a equação 50 na tentativa de aproximar ao modelo de absorção para o caso de um sólido. Logo, a equação 50 torna-se:

$$\alpha = -log\ \left(\frac{R}{100}\right) \qquad (51)$$

onde R é a refletância difusa do filme. Assim, a partir desta consideração a equação de proposta por Wood e Tauc (p. 3144, 1972) é dada por:

$$\alpha h\nu \approx K^{'}(h\nu - E_{gap})^{n} \qquad (52)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons, $K^{'}$é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} corresponde a energia associado ao *band gap* do material e n é uma constante relacionada ao tipo de transição eletrônica permitida entre as bandas de energia.

No entanto, as medidas de reflectância difusa em amostras sólidas são fortemente dependentes de alguns fatores relacionadas às características da amostra, tais como: densidade de empacotamento, tamanho de partícula e quantidade de espécies absorventes (KLIER, 1972). Portanto, a relação do coeficiente de absorção e refletância pode ser mais adequadamente representada por (NOBBS; 1985):

$$\alpha = F(R).\left(\frac{s}{2V_R}\right) \qquad (53)$$

onde s é o coeficiente de espalhamento, V_R é a fração volumétrica de espécies absorvedoras e $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, a qual é definida como:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \qquad (54)$$

onde k corresponde ao coeficiente de absorção molar e R é a medida da reflectância difusa. Experimentalmente, a medida de R na função de Kubelka-Munk é dada por:

$$R = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} \qquad (55)$$

e assume que a espessura da amostra é infinitamente estreita, cujo $R_{padrão}$ é um material que exibe reflectância absoluta. Combinando as equações 52 ,53 e 54, chegamos que a energia associada ao *band gap* óptico de um sólido semicondutor pode ser calculado experimentalmente por meio da seguinte equação:

$$F(R).h\nu = C.\left(h\nu - E_{gap}\right)^{n} \qquad (56)$$

onde C é a constante de proporcionalidade, E_{gap} representa a energia do *band gap* óptico e n é uma constante relacionada ao tipo de transição eletrônica prevista para o material.

As transições eletrônicas previstas para um semicondutor são classificadas em: transições diretas permitidas (n=0,5), indiretas permitidas (n=2), diretas não permitidas (n=1,5) e indiretas não permitidas (n=3) (KITTEL, 1978a). De acordo com a literatura, dados teóricos e experimentais revelam que o TiO_2 é um semicondutor que exibe as transições indiretas permitidas entre a banda de valência e banda de condução. Portanto, o valor da constante prevista pra o TiO_2 será n=2 (TANG et al., 1994) (TSAI; HUANG, 2003) (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012).

Por fim, os espectros medidos em modo reflectância difusa são plotados como $[F(R)h\nu]^{1/2}$ versus $\frac{hc}{\lambda}$, e o E_{gap} é calculado fazendo a extrapolação da reta ajustada tangente à curva de reflectância na condição de reflectância zero.

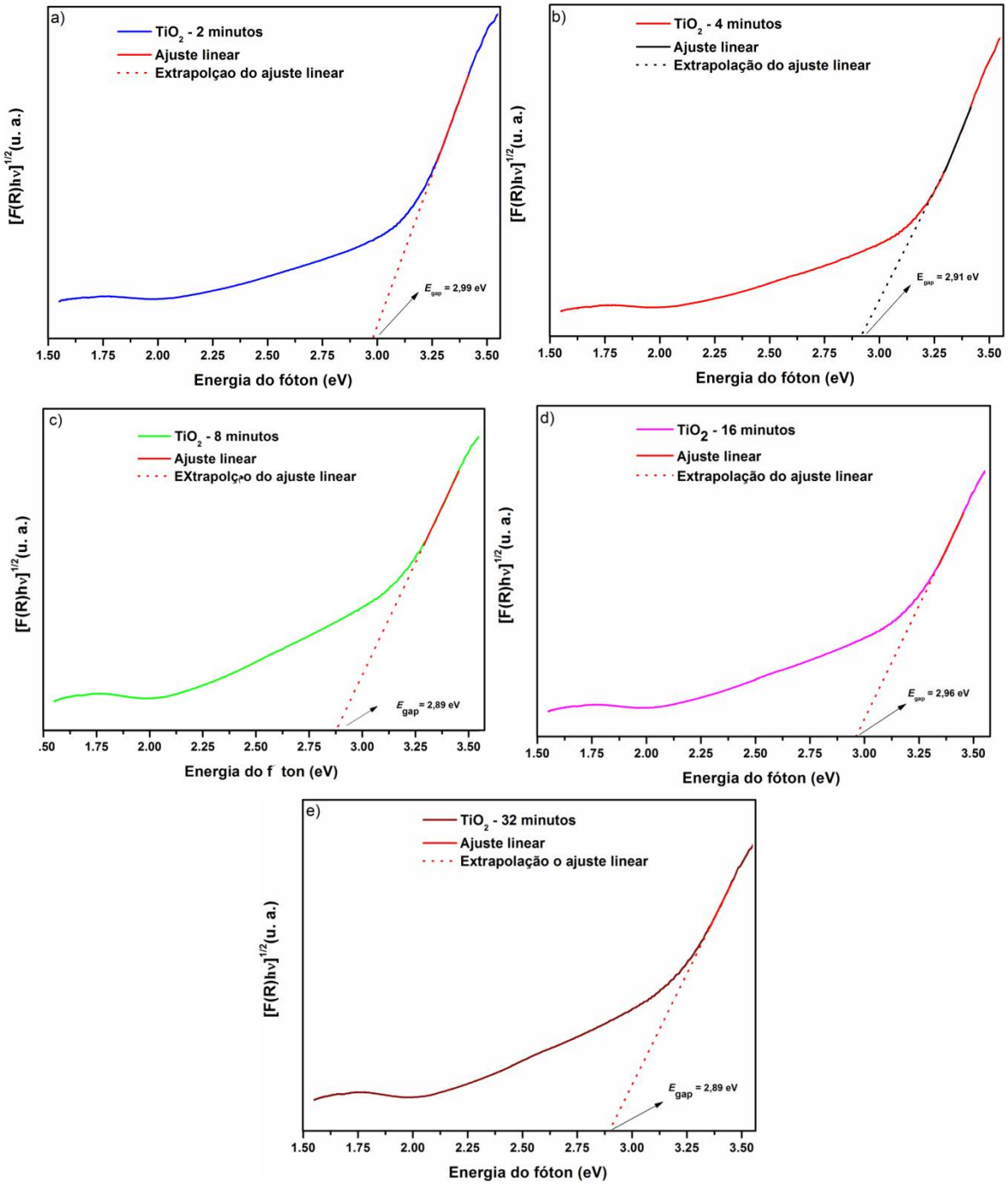
O *band gap* óptico experimental do TiO_2 está entre 2,96-3,2 eV (2,96 eV – bruquita; 3,02 eV – rutilo; 3,20 eV- anatase) (LITTER et al., 1999), enquanto que valores teóricos do *band gap* óptico calculados a partir de métodos computacionais introduzindo algumas aproximações baseado na teoria DFT são superestimados (3,30 eV – rutilo; 3,39 eV – bruquita; 3,60 eV - anatase) (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012).

A Figuras 54 (a-e) exibe os espectros de absorção óptica na região do UV-vis obtidos em modo de reflectância difusa e o cálculo do *band gap* óptico das nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas preparadas a parti do processo sol-gel em diferentes tempos de processamento térmico.

A energia associada ao *band gap* óptico determinada a partir dos espectros de absorção óptica (Figura 4 (a-e)) compreende uma faixa 2,89-2,99 eV, estando estes valores menores do que os valores experimentais e teóricos reportados na literatura. As nanopartículas de TiO_2 são formadas por um heteroestrutura cristalina composta das fases anatase e bruquita, de forma que a anatase é majoritária nesta heteroestrutura. Logo, os valores obtidos para o *band gap* óptico destas heteroestruturas possui uma contribuição de ambas as fases, ou seja, uma contribuição tanto do *bulk* quanto das superfícies, de cada fase cristalina. No

entanto, experimentalmente é praticamente impossível saber qual a contribuição exata relacionada ao *bulk* e as superfícies destas fases, de modo que a medida experimental fornece um valor médio de todas estas contribuições (BRUS, 1986).

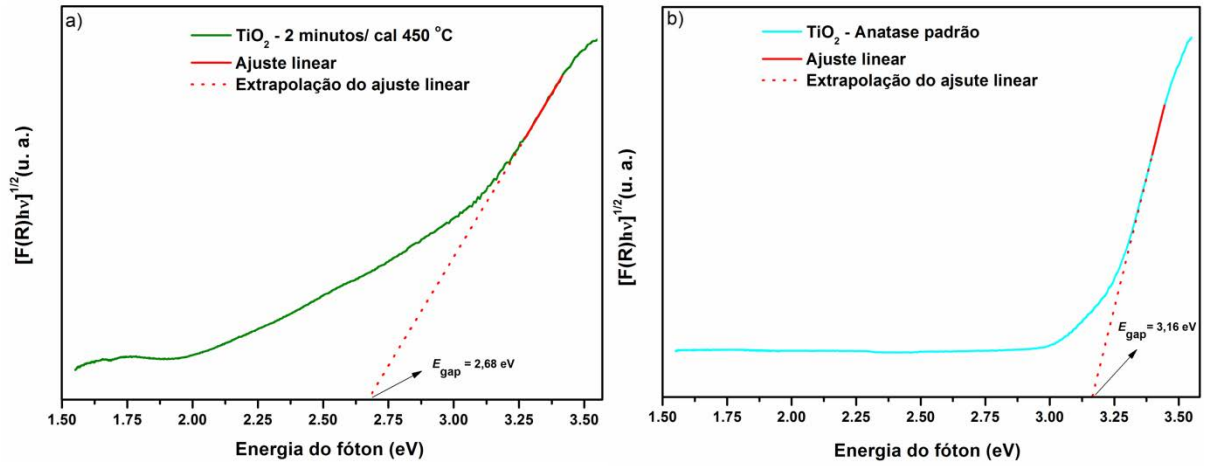
Figura 55 - Cálculo do *band gap* óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa das heteroestruturas de TiO_2 obtidas a partir do processo sol-gel e processadas termicamente durante 2 (a), 4 (b), 8 (c), 16 (d) e 32 (e) minutos pelo método SAM e calcinadas a 380 °C na sequência.



A literatura reporta que em regiões de menor energia, a curva de absorção exibe um decaimento exponencial (cauda) relacionada com a densidade de níveis intermediários de energia na região do *band gap* (URBACH, 1953). Se a inclinação da reta ajustada sobre esta cauda na curva de absorção for pequena, a densidade eletrônica tende a ser maior, que pode ser interpretado como uma desordem estrutural no material, como por exemplo, em materiais amorfos como constatou Wood e Tauc (p. 3144, 1972) analisando esta cauda de absorção para semicondutores amorfos.

Desse modo, para comparar o perfil desta cauda de absorção foi realizada medidas de absorção ópticas em modo de reflectância difusa (Figura 56) em uma amostra de TiO_2 padrão (comercial) referente à fase anatase e na amostra de TiO_2 preparada que contém apenas a fase anatase em sua estrutura.

Figura 56 - Cálculo do *band gap* óptico a partir dos espectros de absorção óptica registrados em modo de reflectância difusa das amostras de TiO_2 obtidas a partir do processo sol-gel e processadas termicamente durante 2 minutos pelo método SAM e calcinadas a 450 °C na sequencia .(a). TiO_2 padrão comercial anatase (b)



Notavelmente é possível visualizar a diferença no perfil da curva de absorção da amostra padrão de TiO_2 (Figura 56 (b)) com as amostras de TiO_2 sintetizadas (Figura 55 (a-e) e Figura 56 (a)).

Cabe ressaltar que método de determinação dos valores do *band gap* óptico está muito coerente com os dados reportados na literatura, uma vez que para amostra padrão de TiO_2 (anatase) observou-se um valor de 3,16 eV o qual é muito próximo dos valor experimental (3,20 eV) disposto na literatura (LITTER et al., 1999).

A respeito da inclinação da reta ajusta na região compreendida pela cauda de absorção, a amostra de TiO_2 padrão possui uma inclinação bem mais acentuada comparada as demais, bem como uma queda brusca no limite da borda de absorção, indicando uma densidade baixa de possíveis níveis intermediários de energia no *band gap*.

Por outro lado, nos espectros de todas as amostras de TiO_2, preparadas independentemente do tempo de processamento e da temperatura de calcinação, a "queda"' observada da cauda de absorção na direção de menor energia é mais suave, de modo que parece razoável inferir a existência de níveis intermediários de energia no *band gap*, os quais podem estar associados com a desordem estrutural destas nanopartículas de TiO_2.

Portanto, as alterações nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, em diferentes proporções, favoreceram a ocorrência de defeitos associados às vacâncias de oxigênios de forma que, grandes desvios nos comprimentos e ângulos de ligação, consequentemente, provocam maiores distorções nos *clusters* favorecendo a formação de uma segunda fase (bruquita), ou seja, desordem a longa distância, enquanto que pequenos e médios desvios estão relacionados à desordem estrutural a curta e média distância. Contudo, estes defeitos estruturais geram níveis intermediários de energia localizados no *band gap* alterando a densidade eletrônica local, que atuam sobre os processos de absorção/emissão permitindo um número maior de possibilidades de transições eletrônicas não só do tipo banda-banda, mas também entres estes níveis intermediários e/ou a partir destes em direção as bandas de energia.

Um ponto a ser discutido reside no comportamento do espectro de absorção da amostra de TiO_2 (Figura 56 (a)) que contém em sua estrutura cristalina somente a fase anatase. De modo geral, a não ser pelo valor do *band gap* óptico, o perfil da curva é muito semelhante ao observado nas amostras de TiO_2 heteroestruturadas. Assim, a geração de níveis intermediários de energia no *band gap*, que possui forte relação com o prolongamento da borda de absorção e/ou pela queda suave da cauda de absorção na direção de menor energia, não está totalmente associado com a desordem estrutural a longa distância, que no caso foi atribuído à presença da fase bruquita, visto que este mesmo comportamento foi observado na amostra de TiO_2 formada apenas pela anatase. Logo, a origem dos defeitos para esta estrutura ordenada estruturalmente a longa e curta distância, pode estar contida na densidade

de espécies associadas às vacâncias de oxigênios, pelo fato de que o espectro de EPR tanto para as heteroestruturas (anatase+bruquita) quanto para estrutura monofásica (anatase) exibiram os mesmos sinais paramagnéticos.

Longo et al. (p. 125115, 2004) e Anicete-Santos et al. (p. 260, 2005) realizaram estudos teórico-experimental de titanatos e tungstatos por meio de cálculos computacionais utilizando o método *ab initio* de modelos periódicos para apresentar a ordem e desordem estrutural destes materiais. Eles sugeriram que a energia do *band gap* óptico esta relacionado à presença de níveis de energia intermediários dentro do *band gap* e que os níveis de energia são dependentes do grau de ordem-desordem estrutural na rede do cristal. Portanto, cristais que apresentam defeitos, possuem uma energia associado ao *band gap* óptico menor em função dos níveis de energia intermediários (rasos e profundos) gerados pela densidade de defeitos estruturais.

Portanto, a diminuição dos valores para energia associada ao *band gap* óptico das nanopartículas de TiO_2 comparada ao valor experimental de um padrão cuja estrutura é ordenada, pode estar relacionada com a concentração e a natureza dos defeitos estruturais presentes nestas estruturas cristalinas de TiO_2, que anteriormente foram identificados como uma relação de ordem-desordem estrutural a longa e curta distância, em decorrência dos desvios nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, produzindo defeitos do tipo vacâncias de oxigênio que alteram o comportamento de absorção óptica pela geração de níveis intermediários (rasos e profundos) de energia no *band gap*.

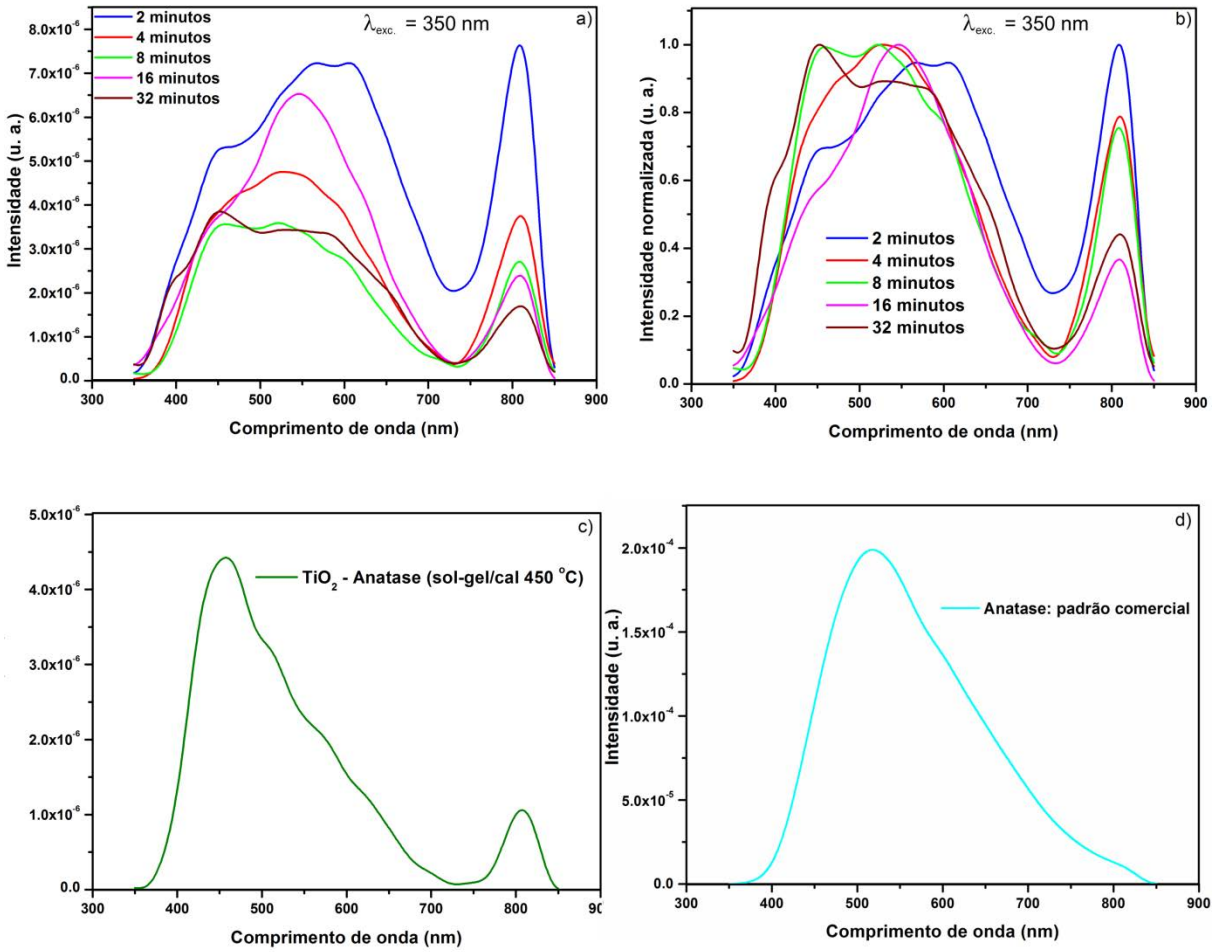
5.9 Fotoluminescência (FL):

Espectros de FL à temperatura ambiente, utilizando um laser de Criptônio ($\lambda =$ 350 nm), das nanopartículas de TiO_2 e de uma amostra de TiO_2 padrão (anatase) estão dispostos na Figura 57.

Os espectros de FL exibidos na Figura 57 (a, b) exibem um perfil o qual compreende duas bandas de emissão bem distintas no espectro eletromagnético. A primeira banda apresenta um perfil largo (350-750 nm) compreendendo praticamente toda a região do visível, enquanto que a segunda banda (750-850 nm) localizada na região no infravermelho próximo é mais estreita. Na Figura 56 (a) é possível notar diferenças claras entres os espectros no que diz respeito à

intensidade e a forma, sobretudo do perfil da banda larga, no qual percebe-se “ombros” em diferentes regiões da banda para cada espectro. tempo de

Figura 57 - Espectros de FL das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas pelo método SAM em diferentes tempos e calcinadas a 380 °C na sequencia (a, b). Espectro de FL das nanopartículas TiO_2 preparadas pelo sol-gel e processada por 2 minutos pelo método SAM e calcinadas a 450 °C na sequencia (c). Espectro de FL de uma amostra padrão de TiO_2 (anatase)



Analisando as intensidades dos espectros de FL na Figura 57 (a), constata-se que o espectro de FL da amostra processada em 2 minutos possuir maior intensidade. No entanto, à medida que aumenta-se o tempo de processamento térmico, não há uma relação de proporcionalidade entre intensidade fotoluminescente e tempo, para a banda larga, mas, para a banda estreita há uma diminuição na intensidade com o aumento do tempo de processamento. Portanto, o tempo de processamento térmico está provocando na estrutura cristalina das nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas, uma densidade de defeitos heterogênea.

Além da intensidade, a posição das bandas de emissão pode fornecer informações a respeito da natureza dos defeitos os quais comportam-se como centros luminescentes. Por isso, os espectros de FL foram normalizados (Figura 57 (b)) para que seja possível observar algum efeito associado ao deslocamento das bandas de emissão. Apesar de a banda larga possuir um perfil semelhante para todos os tempos de processamento térmico, não é possível determinar com boa precisão o centro desta banda, diferentemente da segunda banda. Esta última está centrada em ~807 nm e não possui qualquer efeito de deslocamento (*shift*) perceptível. Entretanto, parece admissível associar que o máximo de emissão da banda larga está situado na região do espectro eletromagnético próximo à emissão do verde (500-565 nm), uma vez que nesta região a banda larga parece conter contribuições (sub-bandas) mais intensas.

As bandas de emissão observadas na região do verde e no infravermelho próximo para o TiO_2, geralmente estão associadas à formação de uma heteroestrutura (SHI et al., 2007) (JIN et al., 2015). Neste sentido, Shi et al. (p. 639, 2007) observaram que as bandas localizadas em 505 nm e 835 nm para nanocristais de TiO_2 obtidos pelo processo sol-gel clássico, foram atribuídas aos defeitos contidos nas fases anatase e rutilo, respectivamente. Analogamente, Jin et al. (p. 2, 2015) avaliaram o aumento da temperatura em atmosfera N_2 na cristalização de um filme de TiO_2 preparado por deposição de camada atômica. Eles observaram que na temperatura a qual continha apenas a fase anatase, a FL à temperatura ambiente exibiu bandas de emissão em 515 e 600 nm, que foram atribuídas aos defeitos do cristal anatase associadas às vacâncias de oxigênio na superfície. Por outro lado, em temperaturas acima de 950 °C observaram uma terceira banda em 820 °C a qual foi associada aos defeitos no cristal de rutilo.

Dessa forma, a partir dos espectros de FL da Figura 57 (a, b) poderia concluir sem hesitação que as bandas observadas em 550 e 807 nm estariam relacionadas com a presença de defeitos nas fases anatase e bruquita, respectivamente. Porém, o espectro de FL ilustrado na Figura 57 (c) revela que as nanopartículas de TiO_2 que possui em sua rede cristalina somente a fase anatase, observou-se as mesmas bandas de emissão observadas para as nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas.

Portanto, a banda em 807 nm observada nas heteroestruturas de TiO_2 não pode ser atribuída à fase bruquita. Logo, a origem deste centro luminescente está associada a outro tipo de defeito gerado pelas condições de síntese.

O espectro de uma amostra TiO_2 padrão (anatase) (Figura 57 (d)) contém apenas uma banda com alargamento mais suave e menos intenso comparada à banda larga observada para as nanopartículas de TiO_2 de mesma estrutura cristalina (anatase). Portanto, estas ligeiras variações no perfil destas bandas estão relacionadas ao grau de ordem-desordem a média distância que cada estrutura cristalina carrega, que certamente emergem da fase anatase. Por isso, as diferenças nos perfis das bandas largas observadas nos espectros de FL (Fig, 57 (a)) das heteroestruturas pode também estar associadas à desordem estrutural a média distância que emergem de forma distinta com o aumento no tempo de processamento térmico.

Na tentativa de buscar maior compreensão do comportamento fotoluminescente, sobretudo do perfil da banda larga, os espectros de FL foram ajustados a partir da simulação de uma curva experimental utilizando o software Peak Fit (JANDEL SCIENTIFIC, 1995) que fornece a contribuição individual de cada pico (sub-bandas) os quais formam as bandas largas observadas.

A Figura 58 ilustra a simulação dos espectros de FL anteriormente exibidos na Figura 57. Apesar dos espectros de FL, sobretudo das heteroestruturas de TiO_2, serem bem semelhantes, como foi exibido anteriormente, a decomposição destes confirmam que as ligeiras variações no perfil das bandas de emissão refletem na presença de sub-bandas localizadas em diferentes regiões do espectro. Para uma melhor apresentação das sub-bandas observadas a partir da decomposição dos espectros de FL, os valores relativos à posição e à área destas sub-bandas estão dispostos na Tabela 17.

A partir da Figura 58 e da Tabela 17, observa-se que o fenômeno fotoluminescente das nanopartículas de TiO_2 independentemente do tempo de processamento térmico e da temperatura de calcinação, possui um comportamento multifônico em que cada componente (sub-banda) representa um decaimento radiativo a partir da relaxação do elétron de um nível mais energético para um de menor energia na região do *band gap*, de modo que a soma de todas dos processos radiativos resulta na banda larga observada. As sub-bandas decompostas a partir dos espectros de FL compõem sub-bandas localizadas na região do visível (violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho) e no infravermelho próximo (Pico 1 e Pico 2).

Figura 58 - Decomposição dos espectros de FL das amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel e processadas pelo método SAM em 2 (a), 4 (b), 8 (c), (16) e 32 minutos (d) minutos e calcinadas a 380 °C na sequencia. Decomposição do espectro de FL da amostra de TiO_2 preparada pelo sol-gel e processada pelo método SAM por 2 minutos e calcinadas a 450 °C na sequência (f)

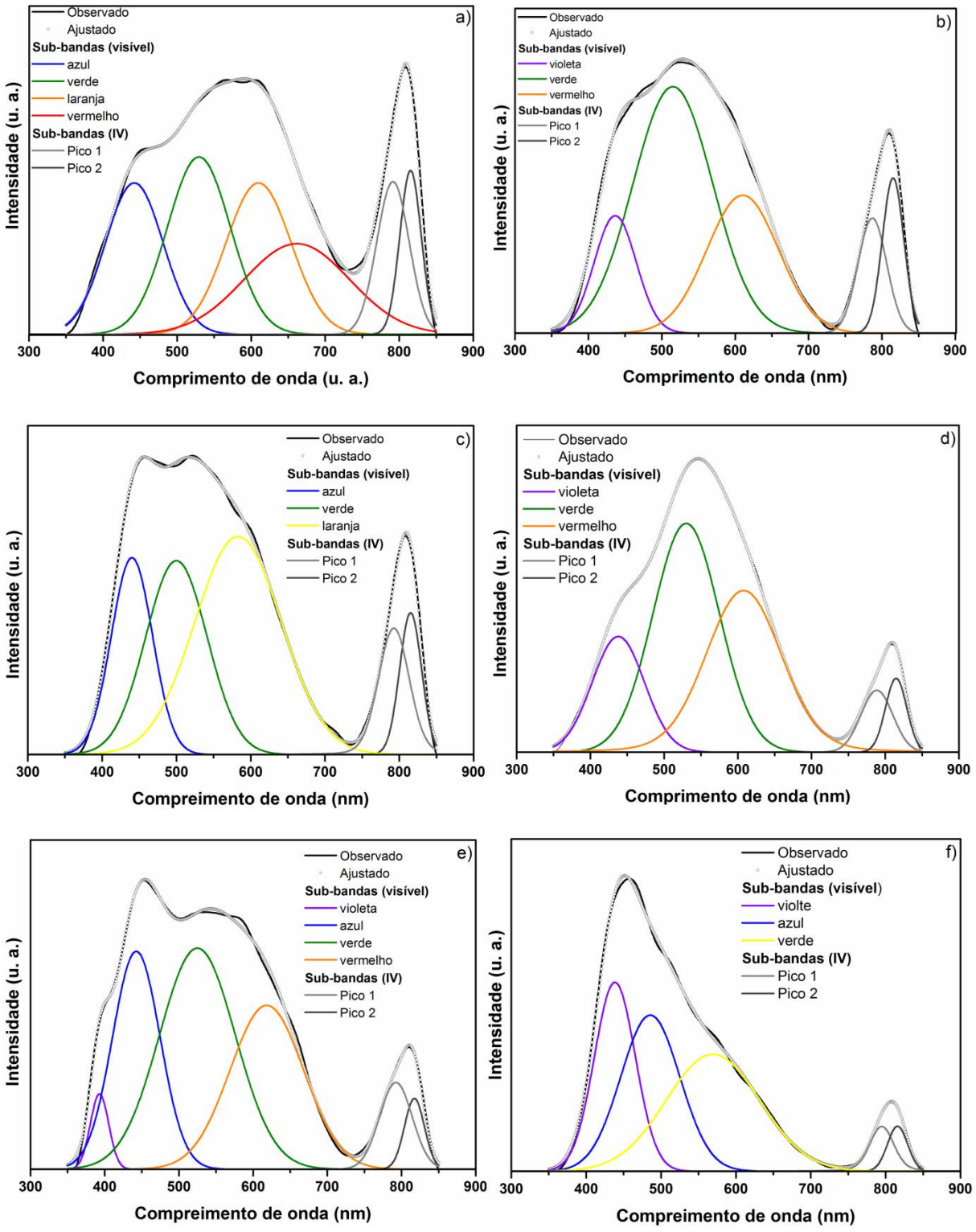


Tabela 17 - Valores da área % e da posição das sub-bandas a partir dos ajustes dos espectros de FL exibidos na Figura 58

Sub-bandas		Amostras					
		2 (minutos)	4 (minutos)	8 (minutos)	16 (minutos)	32 (minutos)	2 (minutos*)
Violeta	centro(nm)	--------	436,57	--------	437,90	393,02	438,39
	área (%)	--------	12,00	--------	16,03	3,07	25,84
Azul	centro(nm)	442,20	--------	440,14	--------	442,58	485
	área (%)	18,26	--------	17,57	--------	23,17	30,73
Verde	centro(nm)	529,52	515,17	500,03	530,06	524,94	--------
	área (%)	23,37	47,82	25,86	40,42	37,47	--------
Amarelo	centro(nm)	--------	--------	582,99	--------	--------	569,31
	área (%)	--------	--------	41,02	--------	--------	36,46
Laranja	centro(nm)	610,08	610,29	--------	607,96	618,49	--------
	área (%)	20,65	24,04	--------	34,14	26,83	--------
Vermelho	centro(nm)	661,80	--------	--------	--------	--------	--------
	área (%)	20,02	--------	--------	--------	--------	--------
IV (Pico 1)	centro(nm)	791,61	787,03	792,77	788,67	792,49	794,87
	área (%)	10,38	8,02	8,80	5,24	6,31	3,96
IV (Pico 2)	centro(nm)	815,36	815,25	815,29	814,85	817,47	815,94
	área (%)	7,32	8,13	6,74	4,17	3,14	3,00

*2 minutos: amostras de TiO_2 preparada pelo processo sol-gel e processada por 2 minutos pelo método SAM e calcinada a 450 °C na sequencia.**IV: Infravermelho próximo. Violeta: 389-440 nm; Azul: 440-485 nm; Ciano: 485-500 nm; Verde: 500-565 nm; Amarelo: 565-590 nm; Laranja: 590-625 nm; Vermelho: 625-740 nm: Infravermelho próximo: ~740-900 nm.

A área % e a posição das sub-bandas que compõem a banda larga ocorrem de maneira aleatória nos espectros de FL, de modo que não há uma relação de proporcionalidade entre o tempo de processamento térmico e os defeitos gerados nas estruturas das nanopartículas. Por outro lado, as sub-bandas da banda estreita é observado uma diminuição da intensidade com aumento do tempo de processamento térmico, assim como para o TiO_2 monofásico, ou seja, para o óxido sintetizado que contém apenas a fase anatase em sua estrutura.

Com relação à temperatura de calcinação, observa-se que o espectro de FL (Fig. 58 (f)) é menos alargado para a região das sub-bandas situadas no visível e menos intenso para as sub-bandas localizadas no infravermelho próximo, comparado aos demais espectros. Portanto, tal constatação é mais um forte indício de que mesmo ordenado estruturalmente a longa e a curta distância, um material pode estar desordenado dentro de alguma extensão, que por meio da FL, sugere que tal desordem concentra-se a média distância (PIZANI et al., 2000) (LEITE et al., 2000).

Contudo, a partir dos resultados de XRD, espectroscopia Raman e FL parece sensato pensar que as heteroestruturas de TiO_2 estão estruturalmente desordenadas a longa e média distâncias e ordenadas a curta distância.

A literatura relata que os defeitos que geram níveis rasos, representam os níveis intermediários de energia no *band gap* que dão origem às emissões, à temperatura ambiente, em regiões de maior energia (violeta/azul), enquanto níveis profundos representam defeitos responsáveis pelas emissões observadas em regiões de menor energia (verde/amarelo/vermelho) (GHOSH; WAKIM; ADDISS, 1969) (LEI et al., 2001) (YU et al., 2002) (LIU et al. 2008) (KIM et al., 2010). Desse modo, a diminuição da energia associada ao *band gap* óptico e as diferentes contribuições associadas a cada sub-banda, no que diz respeito a área e a aposição destas, evidenciam que a densidade de níveis intermediários de energia (rasos e profundos) gerados altera-se ao longo do tempo de processamento térmico.

Existem vários estudos na literatura a respeito das emissões fotoluminescentes do TiO_2 os quais atribuem à origem do fenômeno, às distorções (*tilts*) da estrutura da rede do cristal, às vacâncias de cátions ou ânions, aos defeitos de superfície e ao efeito de confinamento quântico (GHOSH; WAKIM; ADDISS, 1969) (LEI et al., 2001) (YU et al., 2002) (LI, et al., 2005) (WU et al., 2005) (LONGO et al., 2007) (FANG, et al., 2008) (KIM et al., 2010).

As emissões observadas na região do violeta e azul são definidas como luminescência intrínseca do TiO_2 relativo à fase anatase, cujas emissões na região violeta representam um decaimento radiativo do tipo banda-banda por meio da recombinação do par elétron-buraco, enquanto que as emissões no azul estão relacionadas à presença de defeitos intrínsecos da estrutura cristalina relacionadas às distorções (*tilts*) dos poliedros hexacoordenados [TiO_6] (LEI et al., 2001) (ANICETE-SANTOS et al., 2005) (WU et al., 2005). Por outro lado, as emissões em regiões de menor energia são caracterizadas de luminescência extrínseca, de forma que as emissões observadas na região do verde/amarelo/vermelho estão relacionadas às vacâncias de oxigênio (YU et al., 2002) (LI, et al., 2005) (FANG, et al., 2008) (LIU et al. 2008) (SHI et al., 2007) (YANG et al., 2009) (JIN et al., 2015).

Portanto, a partir das áreas % das sub-bandas verifica-se que o fenômeno de luminescência extrínseca é dominante sobre a intrínseca e que os defeitos responsáveis pelo fenômeno de fotoluminescente observado estão associados às distorções dos *clusters* TiO_6, tanto da fase anatase quanto da bruquita, e às vacâncias de oxigênio que tendem a introduzir níveis rasos e profundos no *band gap*, respectivamente.

Fazendo uma análise dos resultados de EPR com os espectros de FL decompostos, podemos correlacionar a relação de ordem-desordem estrutural com o grau de distorção dos *clusters* em decorrência da variação dos comprimentos e ângulos de ligação entre Ti e O, que foi atribuída às vacâncias de oxigênio (V_O^X, $V_O^\bullet$ e $V_O^{\bullet\bullet}$), que tende a transformam, em determinadas proporções, os *clusters* ordenados $[TiO_6]$ em *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^X]$, $[TiO_5.V_O^\bullet]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$.

Como os *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^X]$ representam as pequenas variações de $(Ti-O)$ e $(O-\widehat{Ti}-O)$, logo são atribuídas às ligeiras distorções da rede, tanto da anatase quanto da bruquita, que geram níveis rasos no *band gap* responsáveis pela emissão na região de maior energia (azul/violeta). Emissões localizadas na região do violeta também são atribuídas à recombinação do par $(e'/h^\bullet)$ após uma transição banda-banda da fase anatase (LEI et al., 2001). Logo, deve existir em alguma proporção, *clusters* $[TiO_6]$ menos distorcidos e mais ordenados do que as espécies $[TiO_5.V_O^X]$ que também contribuem com a emissão da componente violeta.

As espécies $[TiO_5.V_O^\bullet]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ representam maiores desvios de $(Ti-O)$ e $(O-\widehat{Ti}-O)$, de forma que nos *clusters* $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ este desvios são mais pronunciados. Devido a esta maior variação, sobretudo, no comprimento de ligação $(Ti-O)$, estas espécies podem criar um efeito de polarização mais acentuado na rede do cristal que tende a provocar maior distribuição de cargas, ou seja, gerar níveis profundos no *band gap*. Portanto, as sub-bandas de FL situadas em menor energia são originadas pelos defeitos associados às espécies $[TiO_5.V_O^\bullet]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, de modo que as maiores distorções são representadas pelas espécies $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, que representam as emissões no infravermelho próximo, enquanto as espécies $[TiO_5.V_O^\bullet]$, são responsáveis pelas bandas no verde/amarelo/laranja/vermelho.

5.9.1. Modelo fotoluminescente proposto

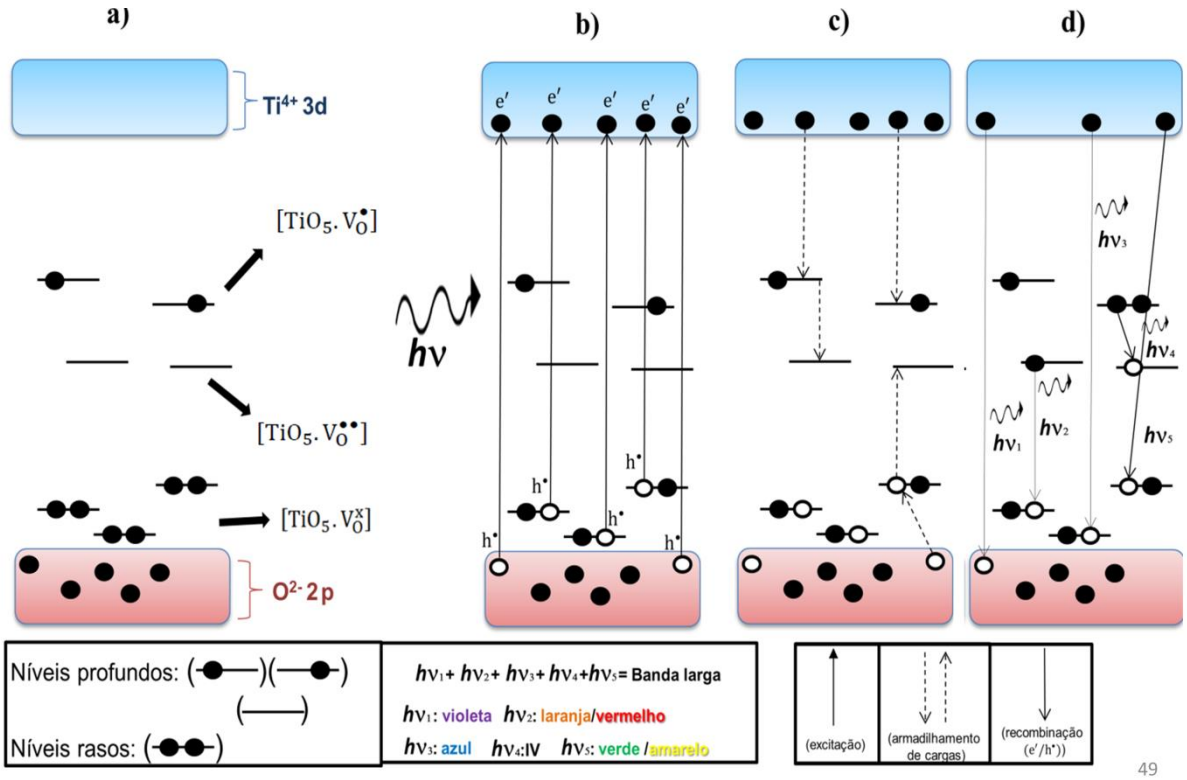
A partir dos resultados de refinamento Rietveld, fotoluminescência, UV-vis e EPR, podemos enfim fazer uma correlação entre a natureza dos defeitos gerados nas nanopartículas de TiO_2 e o comportamento fotoluminescente observado, a partir de um modelo.

Resgatando das equações (45 e 46) que descrevem o processo de formação dos *clusters* formadores do cristal a partir das vacâncias de oxigênios, temos que as

espécies $[TiO_5.V_O^x]$, $[TiO_5.V_O^\bullet]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ representam os *clusters* complexos neutros (com dois elétrons emparelhados), monoionizados (com um elétron desemparelhado) e vazios (sem elétron desemparelhados), respectivamente. Quando envolvidos na dinâmica de transferência de cargas em processos de excitação/emissão podem capturar, dentro das características de cada vacância, os buracos ($h^\bullet$) na mesma proporção dos elétrons (e') (BLASSE, G.; GRABMAIER, 1994d) (LEONELLI, R.; BREDNER, 1986).

Após estas considerações, a Figura 59 representa o esquema de um modelo na tentativa de explicar o comportamento da FL observado à temperatura ambiente das nanopartículas de TiO_2.

Figura 59 - Representação esquemática do modelo de FL à temperatura ambiente das nanopartículas heteroestruturadas de TiO_2. (a) antes da excitação, presença de níveis rasos ($[TiO_5.V_O^x]$) e profundos ($[TiO_5.V_O^\bullet]$/$[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$) no *band gap*; (b) processo de excitação ($\lambda = 350$ nm) entre BV→BC e entre $[TiO_5.V_O^x]$→BC; (c) armadilhamento de cargas pelos níveis profundos e processos de decaimento não radiativos; (d) processos de decaimentos radiativos a partir dos processos de recombinação (e'/ $h^\bullet$) acompanhado pela emissão de energia ($h\nu$) correspondente



Antes mesmo do processo de excitação (a) é necessário considerar a presença de defeitos relacionados às espécies $[TiO_5.V_O^x]$, os quais geram níveis rasos próximos à banda de valência. Assim, a absorção de fótons de energia

promove a excitação dos elétrons da BV para a BC, assim como de elétrons a partir dos níveis rasos $[TiO_5.V_O^x]$ para a BC, visto que estes últimos possuem dois elétron emparelhados.

Quando a excitação ocorre (Figura 58 (b)) elétrons são fotoexcitados a partir de BV→BC, bem como de $[TiO_5.V_O^x]$→BC gerando os pares $(e'/h^\bullet)$. Na sequência os elétrons são aprisionados pelos níveis profundos ($[TiO_5.V_O^\bullet]$) e sofrem sucessivos processos de decaimentos não radiativos para níveis profundos ($[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$) adjacentes, até que a energia entre estes níveis adjacentes seja suficientemente grande para não promover outro decaimento não radiativo. De maneira análoga, os buracos ($h^\bullet$) são aprisionados pelos níveis profundos mais próximos e, de maneira dinâmica, ao deixarem os níveis anteriormente ocupados, outros buracos situados na BV são aprisionados pelos níveis rasos. Por fim, após a etapa de armadilhamento de cargas pelos níveis profundos, ocorre uma série de decaimentos radiativos (d) a partir da recombinação dos pares $(e'/h^\bullet)$ acompanhado pela emissão de energia $(h\nu)$ para cada evento de recombinação.

Cabe esclarecer que as espécies $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ representam um *cluster* complexo cuja característica da vacância associada é do tipo vazia, ou seja, não é capaz de aprisionar elétrons/buracos por um tempo relativamente grande, como as espécie $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$. Logo, os níveis profundos associados a este tipo de defeito ($[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$) são metaestáveis de modo que uma vez "capturados", os elétrons e/ou buracos são rapidamente "expulsos" destes níveis e dão sequência na dinâmica de transferência de cargas. Outro ponto importante de ressaltar é que os níveis profundos representados por $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^\bullet]$ estão distribuídos de forma aleatória no *band gap* e não necessariamente da maneira que estão representados no modelo exibido na Figura 59, onde nos níveis profundos $[TiO_5.V_O^\bullet]$ encontram-se acima dos níveis $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$.

Apesar de representarmos apenas cinco eventos de decaimento radiativo $(h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3, h\nu_4 \text{ e } h\nu_5)$ no modelo proposto, na realidade a densidade e a posição exata dos níveis intermediários de energia (rasos e profundos) no *band gap*, bem como o número de elétrons e buracos que são gerados e capturados por estes níveis é algo praticamente impossível de ser representado por uma simples ilustração. Portanto, no modelo proposto, a emissão de $h\nu_1$ corresponde ao número de decaimentos radiativos possíveis que ocorrem na região de maior energia

próxima à região do violeta (~380-440 nm). Analogamente, a emissão de $h\nu_2$ é atribuída a todos os decaimentos radiativos observados próximo da região do laranja/vermelho (~590-740 nm); $h\nu_3$ corresponde à energia liberada pelos decaimentos radiativos próximos do azul (~440-485 nm); enquanto a emissão de $h\nu_4$ compreende os decaimentos radiativos localizados próximo do infravermelho próximo (~740-900 nm); e $h\nu_5$ representa todos os decaimentos radiativos que ocorrem na região de menor energia os quais abrangem a região verde/amarelo (~500-590 nm).

Contudo, a combinação de todas as possíveis transições permitidas que dão origem ao fenômeno de fotoluminescência, compõem os espectros de FL tanto para as nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas (anatase+bruquita), bem como do material monofásico (anatase), de forma que para as nanopartículas que contém apenas a fase anatase, a densidade de níveis rasos e profundos é menor pelo fato que o perfil da banda larga ser mais estreita e a banda do infravermelho próximo ser menos intensa.

5.10 Fotocatálise: relação dos defeitos sobre o potencial fotocatalítico

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados para estudar o efeito da relação ordem-desordem estrutural sobre a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 frente a fotodegradação do corante Rodamina B (Rh-B), visto que os processos fotocatalíticos, assim como os fotoluminescentes, são governados por transições eletrônicas que envolvem o transporte das cargas fotogeradas ($e'/h^{\bullet}$) após a absorção de fótons de energia.

A Rh-B é um corante catiônico da classe dos compostos orgânicos xantenos de fórmula molecular ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) que apresenta coloração rósea em solução aquosa e exibe fluorescência baseada na absorção e emissão óptica em 552 nm e 577 nm, respectivamente, e elevada absortividade molar (ε) (DU, et al., 1998). No entanto, dependendo do solvente e do pH da solução, a fluorescência da Rh-B exibe variações na absorção e emissão óptica, alterando a capacidade de absorção de fótons, ou seja, a absortividade molar sofre ligeiras flutuações (83 -106 x 10^3 $M^{-1}.cm^{-1}$) (KOIDE, et al., 2008) (BELOSTOTSKY, et al., 2011).

A Figura 60 exibe a curva de calibração, de onde obteve-se o coeficiente de partição ou absortividade molar (ε) da Rodamina B (75,96 x 10^3 M-^{1}.cm^{-1}), que está

próximo dos valores reportados na literatura. Como a absortividade molar varia com a natureza do solvente (KOIDE, et al., 2008) (BELOSTOTSKY, et al., 2011), isto explica a variação observada deste parâmetro, que no caso o solvente é a água.

Antes de realizar os teste fotocatalíticos para as nanopartículas de TiO_2, foi efetuado alguns testes preliminares empegando o TiO_2 (P25) como catalisador, para verificar qual seria a quantidade em massa de catalisador ideal para dar sequência nos experimentos. Neste sentido, a Figura 61 exibe os espectros de absorbância da Rodamina B na presença e na ausência (fotólise) do TiO_2 (P25), bem como o gráfico que representa a cinética da fotodegradação da Rodamina B ao longo dos tempo de experimento para cada quantidade de massa de catalisador utilizada.

Figura 60 - Curva de calibração da Rodamina B em diferentes concentrações

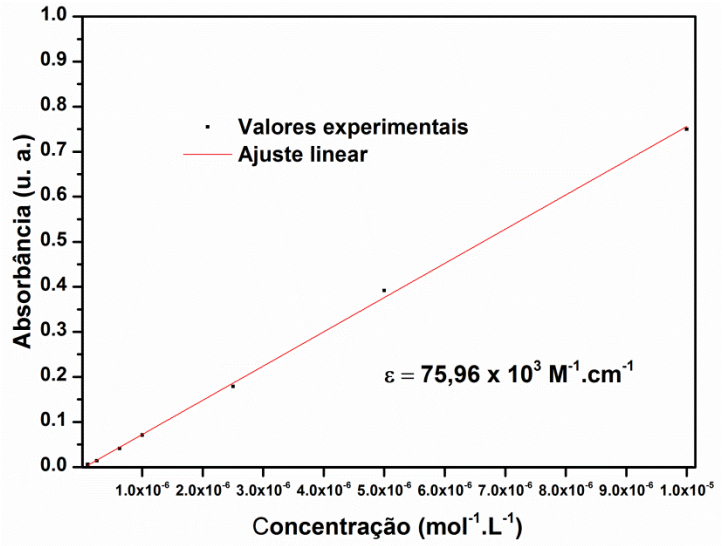
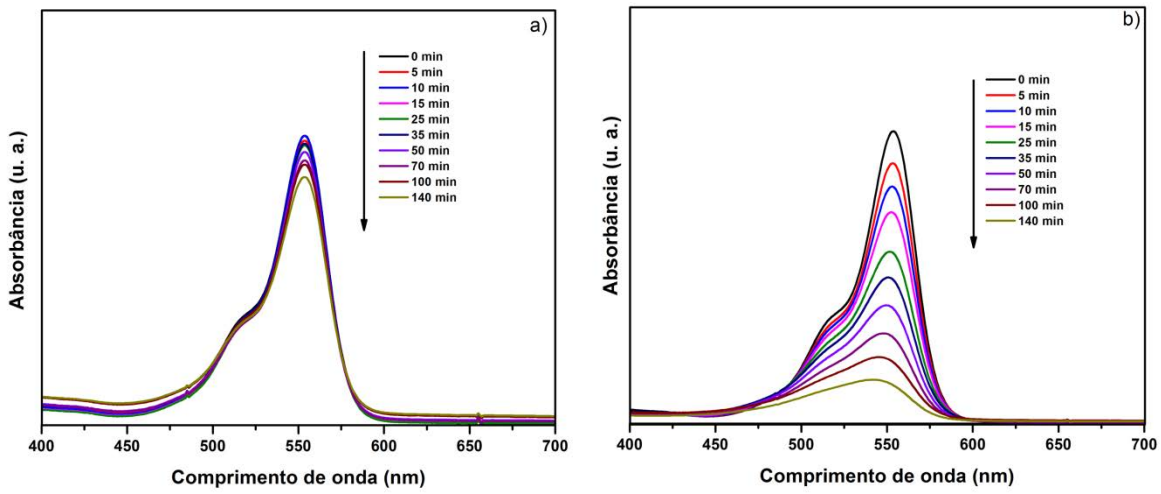
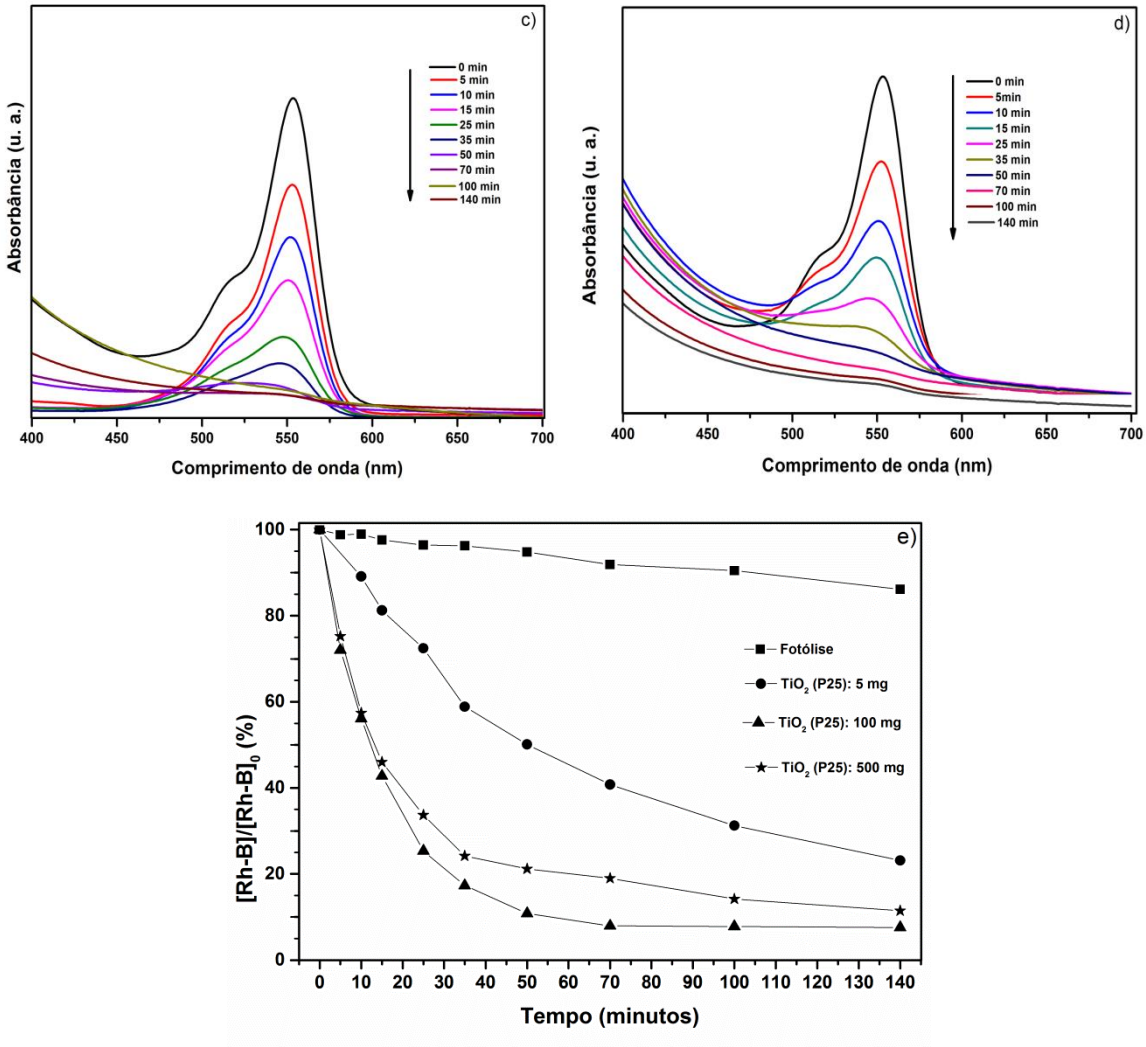


Figura 61 - Espectros de absorbância da Rodamina B. (a) na ausência de catalisador; (b) utilizando 5 mg; (c) 100 mg e (d) 500 mg de TiO_2 (P25). Curvas da cinética de fotodegradação da Rodamina B





Os espectros de absorção revelam que a absorção máxima da Rh-B, nas condições experimentados empregadas, foi em 554 nm estando compatível com os valores dispostos na literatura (DU, et al., 1998).

Fica evidente que a cinética de fotodegradação da Rh-B na presença do catalisador TiO_2 (P25) possui uma velocidade de reação maior do que na fotólise (sem catalisador) tanto nos espectros de absorbância quanto no gráfico que representa a fotodegradação percentual da Rh-B em função do tempo.

Na fotólise, o percentual de moléculas de Rh-B que foi fotodegradada correspondeu a 13,83 % ao final do experimento (140 minutos). Para as quantidade de catalisador de 5, 100 e 500 mg este percentual foi de 76,84, 92,40 e 88,57 %, respectivamente. Logo, o amento da quantidade em massa do catalisador, em 5 vezes, não estabeleceu uma relação de proporcionalidade com a taxa de moléculas de Rh-B fotodegradadas. O aumento da quantidade do catalisador em solução, pode

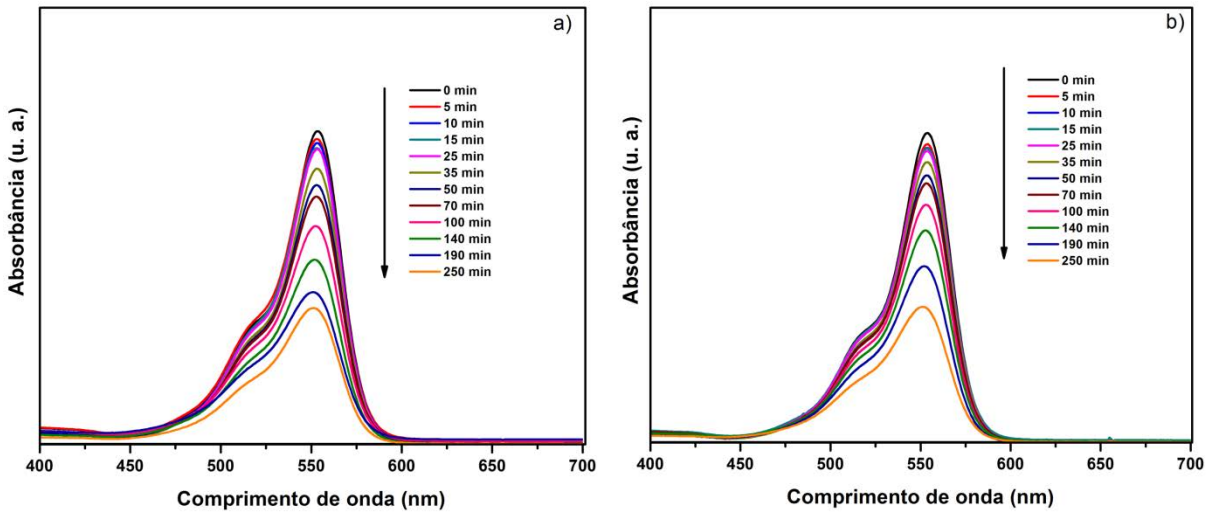
favorecer fenômenos de espalhamento de luz, diminuído a eficiência da absorção de fótons pelo catalisador (MILLES; HUNTE, 1997).

Portanto, por apresentar um percentual de fotodegradação maior e pelo fato de que o aumento da massa do catalisador em solução tende a provocar fenômenos de espalhamentos da radiação, a quantidade 100 mg de catalisador foi escolhida para dar sequência nos experimentos de fotocatálise. Para os experimentos fotocatalíticos na sequência, escolhemos as heteroestruturas de TiO_2 preparadas em 2 minutos e 32 minutos de processamento térmico, na tentativa de buscar os extremos, no que se diz respeito ao tempo de processamento. As nanopartículas de TiO_2 e um padrão comercial de TiO_2, os quais contém apenas a fase anatase em suas estruturas cristalinas, também foram submetidas aos testes fotocatalíticos.

A Figura 62 ilustra os espectros de absorbância das amostras utilizadas nos testes fotocatalíticos e as curvas da cinética de reação de fotodegradação da Rh-B para cada amostra.

Para melhor visualização dos resultados da Figura 62, a Tabela 18 apresenta os valores do percentual de fotodegradação da Rh-B e das constantes de velocidade para cada amostra empregada como catalisador. O modelo mais adequado para representar as curvas de fotodegradação da Rh-B, neste estudo, foi o modelo de primeira ordem em que o gráfico de $\ln[\text{Rh-B}]/[\text{Rh-B}]_0$ *versus* t resultou em uma reta cujo coeficiente angular representa a constante de velocidade referente a reação de fotodegradação da Rodamina B.

Figura 62 - Espectros de absorbância da Rodamina B. (a) heteroestrutura de TiO_2 (2 minutos); (b) heteroestrutura de TiO_2 (32 minutos); (c) TiO_2 (anatase: 2 minutos/calcinada a 450 °C); (d) TiO_2 (anatase: padrão comercial). Curvas da cinética de fotodegradação da Rodamina B.



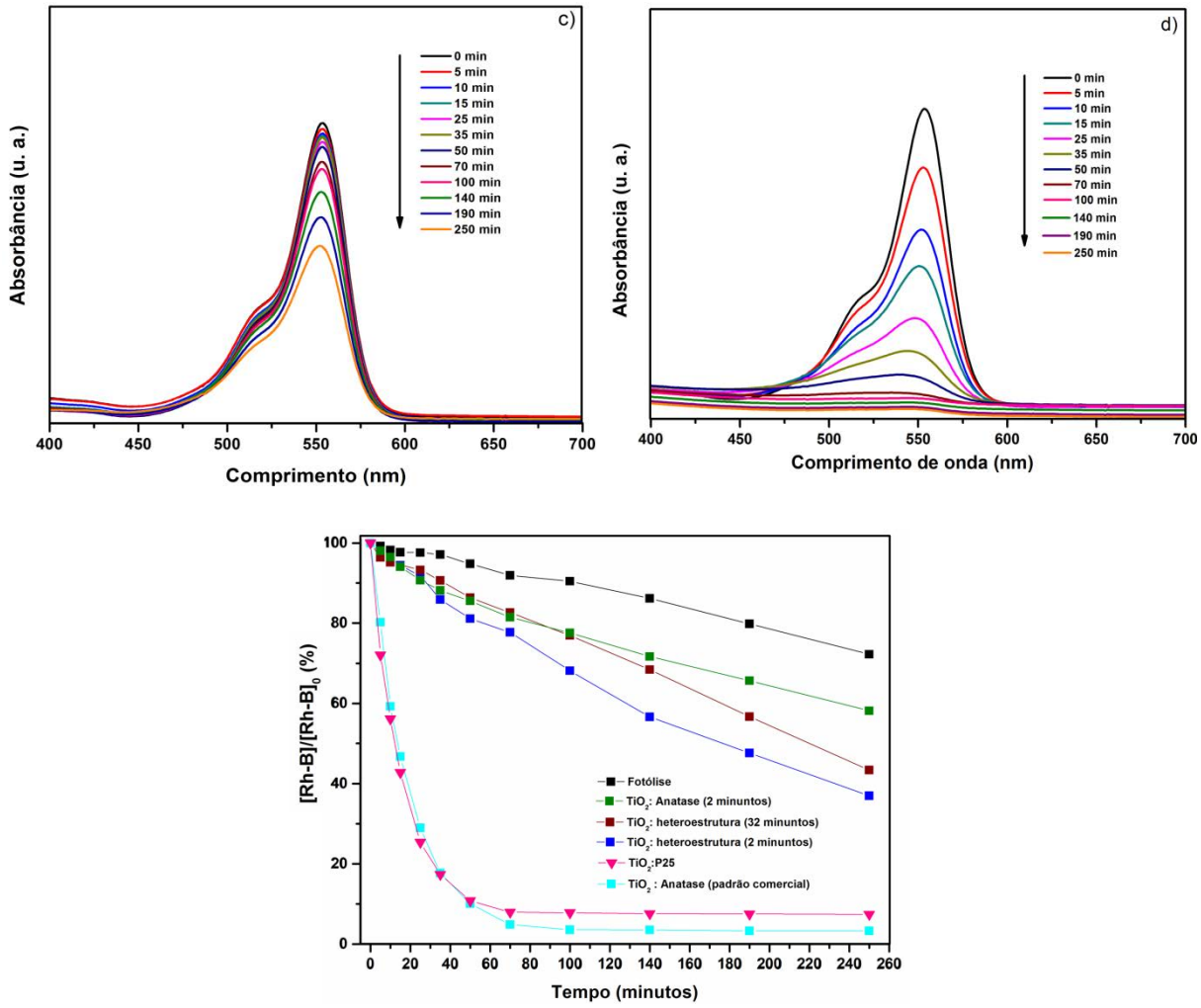


Tabela 18 - Valores do percentual de fotodegradação da Rodamina B e da constante de velocidade das reações

Amostras	$[Rh\text{-}B]/[Rh\text{-}B]_0$ (%)	k x10^{-2}(min^{-1})
Fotólise	27,76	0,102
TiO_2 (heteroestrutura: 2 min)	63,01	0,395
TiO_2 (heteroestrutura: 32 min)	56,63	0,313
TiO_2 (anatase: 2 min)	41,83	0,21
TiO_2 (anatase:padrão comercial)	95,13	4,36
TiO_2 (P25)	92,03	3,69

A partir dos valores dispostos na Tabela 18, revelam que as nanopartículas de TiO_2 apresentaram fotoatividade, independentemente do tempo de processamento térmico e temperatura de calcinação, visto que suas constantes de velocidade são superiores à constante obtida na ausência de catalisador (fotólise). Com relação às nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas preparadas em 2 e 32 minutos, não observou diferença significativa entre as constantes de velocidade, assim como no percentual de moléculas de Rh-B fotodegradadas. Logo, como estas heteroestruturas possuem praticamente a mesma natureza de defeitos,

diferenciando somente na densidade destes, seria razoável admitir que as heteroestruturas obtidas nos tempos 4, 8, e 16 minutos exibiriam atividade fotocatalítica semelhante. Por outro lado, as nanopartículas de TiO_2 que contém apenas a fase anatase, exibiram menor atividade fotocatalítica do que as heteroestruturadas. Portanto, os defeitos que emergem da desordem estrutural a longa distância, em decorrência da presença da fase bruquita, tende a minimizar o efeito de recombinação do par $(e'/h^{\bullet})$.

Os valores relativos às constantes de reação, utilizando como catalisador um padrão comercial (anatase) e outro amplamente empregado em processos fotocatalíticos (P25), são praticante uma ordem de grandeza maior do que as constantes de velocidade para as nanopartículas de TiO_2. Além disso, estes padrões comerciais de TiO_2 garantiram um percentual médio de fotodegradação de 93,72 % das moléculas de Rh-B ao longo de 250 minutos de experimento, contra uma média de 53,82 % para as nanopartículas de TiO_2 para o mesmo intervalo de tempo. Outro fator a ser considerado, reside no fato de que em 70 minutos de experimento, estes padrões comerciais já apresentaram uma eficiência em torno de 90 %. Esta é uma constatação importante e clara de que a área de superfície de um catalisador não define a eficiência de seu comportamento fotocatalítico, posto que as áreas de superfície determinadas pelo método BET das nanopartículas de TiO_2, foram maiores do que para os padrões comercias. Neste sentido, os defeitos contidos nas nanopartículas de TiO_2, atuam de alguma forma nos mecanismos do processo fotocatalítico de modo a favorecer a taxa de recombinação das cargas fotogeradas $(e'/h^{\bullet})$ diminuindo a eficiência fotocatalítica.

Comparando os resultados de fotocatálise e o comportamento fotoluminescente das nanopartículas de TiO_2, podemos sugerir que os defeitos associados às vacâncias $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, os quais geram níveis profundos de energia, sobretudo a espécie $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$, tende a capturar rapidamente os elétrons fotoexcitados para a banda de condução, diminuindo a população de elétrons disponíveis para dar sequencia nos mecanismos que envolvem as reações de fotocatálise heterogênea para promover a fotodegradação da Rh-B. Esta suposição parece plausível, uma vez que a amostra de padrão TiO_2 (anatase) empregado como catalisador, o qual exibiu boa eficiência fotocatalítica, não apresenta bandas de emissão na região do infravermelho próximo (ver Figura 56 (d)). Dessa maneia,

os níveis profundos que dão origem à luminescência na região do infravermelho próximo são mais adequadamente associadas às espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet}}]$.

Agora comparando a eficiência fotocatalítica entre as nanopartículas de TiO_2, observamos uma ligeira eficiência das heteroestruturas sobre a estrutura anatase.
A desordem estrutural a longa distância afigura-se ser a diferença mais clara e óbvia entre estas nanopartículas de TiO_2. Podemos então tentar associar a diminuição da eficiência fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 que contém apenas a fase anatase, com um efeito da desordem estrutural a longa distância, uma vez que a média distância, pelos resultados de fotoluminescência, revelaram que independentemente da estrutura cristalina ser formada pelas fases anatase e bruquita ou somente pela anatase, contém defeitos de mesma natureza os quais foram atribuídos às espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{x}}]$, $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet}}]$ e $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$.

Os *clusters* $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{x}}]$ e $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet}}]$ foram atribuídos as vacâncias de oxigênio que provocam pequenas e médias variações de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$, respectivamente. Por outro, lado as espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$ representam a maior variação nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O. Neste sentido, podemos assumir que para as nanopartículas de TiO_2 (anatase) quando a variação de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ é maior do que as espécies $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{x}}]$ e $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet}}]$, existe uma espécie $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$ associada a extensão desta variação inerente a fase anatase, que agora pode ser melhor representada por $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_A$. Por outro lado, para as nanopartículas de TiO_2 heteroestruturadas, em decorrência da presença da fase bruquita, existe *clusters* intrínsecos desta fase em que $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ sofre uma variação adicional o qual também está associado à espécie $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]$, que agora podemos representar por $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_B$, uma vez que as distâncias de ligação entre Ti-O para esta fase é maior do que para a anatase (MAZNINI et a. 1995) (PETKOV et al., 1998) (PARK et al., 2009). Logo, as heteroestruturas de TiO_2 possuem $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_A$ e $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_B$ em diferentes densidades.

Park et al. (p. 402, 2009) sugeriram, a partir de cálculos baseado no método DFT, que a eficiência fotocatalítica da fase bruquita comparada as fases anatase e rutilo, pode ser atribuída ao efeito de alargamento das bandas próximo ao nível de Fermi que aumenta a densidade de estados (DOS), de modo que a separação do par $(\mathrm{e'}/\mathrm{h^{\bullet}})$ seja maior. O grau de interação dos orbitais em uma ligação diminui com o aumento das distancias de ligação entre Ti-O e O-O. Portanto, os autores

concluíram que este efeito observado de separação do par ($e'/h^{\bullet}$) deve-se ao fato de que as distâncias das ligações Ti-O e O-O para a fase bruquita é maior.

Contudo, para as nanopartículas de TiO_2 compostas somente pela fase anatase, os *clusters* $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]_B$. não estariam presentes na rede, visto que o ordenamento estrutural a longa distância deste material é garantindo pela presença somente da fase anatase. Portanto, a presença dos *clusters* $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]_B$. nas heteroestruturas de TiO_2 de alguma forma atuam sobre os orbitais O 2p e Ti 3d provocando uma distribuição particular dos níveis de energia no *band gap* que minimizam o efeito de recombinação do par ($e'/h^{\bullet}$).

Em termos de parâmetros relacionados ao tamanho de partículas, área de superfície, grau de cristalinidade e espécies adsorvidas na superfície do catalisador, alguns trabalhos associam a maior atividade fotocatalítica da fase bruquita a estes parâmetros (LÜ, et al., 2012) (KANDIEL, et al., 2013). Por outro lado, trabalhos de cunho teórico exploram a atividade fotocatalítica do TiO_2 a partir da interpretação das bandas de energia, que relacionam a densidade de estados com as interações dos orbitais que participam das ligações entre os átomos que formam a estrutura das bandas de energia (PARK, et al., 2009) (ZHANG, et al. 2014).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos anteriormente podemos concluir que a metodologia de síntese proposta promoveu a obtenção de nanopartículas de TiO_2, cujo grau de ordem-desordem estrutural compreendeu em um material cristalino constituído por um ordenamento estrutural a longa e curta distância, enquanto que a média distância revelou uma estrutura desordenada. Esta relação de ordem-desordem estrutural atua em determinadas proporções nas propriedades estruturais, ópticas e microestruturas e conserva aspectos morfológicos e dimensionais.

A etapa de processamento térmico assistido por micro-ondas empregado concomitantemente ao processo sol-gel, mostrou-se eficiente na cristalização, bem como em catalisar, em tempos relativamente curtos (2 minutos), as reações de condensação do processo sol-gel, visto que sem o emprego do método SAM a transição sol→gel ocorreu em aproximadamente 5 dias acompanhado pela obtenção de um material amorfo. A etapa de calcinação em 380 °C para eliminação dos resíduos orgânicos e inorgânicos do xerogel, realizada posteriormente ao processo térmico pelo método SAM, não alterou o ordenamento a longa distância das heteroestruturas de TiO_2. No entanto, aumentando-se a temperatura de calcinação para 450 °C obteve-se nanopartículas formadas apenas pela fase anatase.

A variação do tempo de processamento térmico não provocou alterações significativas nas propriedades das nanopartículas no que se diz respeito às propriedades estruturais, microestruturais e morfológicas, assim como as alterações no tamanho e na superfície. Por outro lado, desvios nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O foram observados com o aumento do tempo de processamento térmico pelos resultados de refinamento Rietveld.

A desordem estrutural a longa distância foi confirmada pela presença da fase bruquita que ocorre em quantidades (wt. %) entre 5,36-9,52%. A quebra de simetria decorrente desta segunda fase provocou distorções mais acentuadas nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O. A presença de apenas modos vibracionais referentes à fase anatase, confirmou que, apesar de estruturalmente desordenadas a longa distância, estas heteroestruturas de TiO_2 estão altamente ordenadas a curta distância.

As técnicas de microscopia eletrônica revelaram que estas nanopartículas de TiO_2 formam um material policristalino cuja morfologia não é bem definida e que os cristalitos de tamanho em torno de 10 nm, devido ao mecanismo de crescimento, baseado na coalescência orientada e aleatória destes cristalitos, promove a aglomeração destes produzindo agregados microscópicos de nanopartículas.

As variações na estequiometria das nanopartículas de TiO_2 sugerem que tanto a superfície, a partir dos resultados de XPS, quanto o *bulk*, diante dos resultados de EDS acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão, representam uma forma reduzida (TiO_{2-x}) sugerindo a presença de defeitos associados às vacâncias de oxigênio. A existência destas espécies foi confirmada pelos sinais paramagnéticos em $g\approx2{,}023$ e $g\approx1{,}966$, que apontam a presença somente da vacância monoionizadas ($V_O^{\bullet}$) que podem estar tanto no *bulk* quanto na superfície.

Para explicar a desordem estrutural a média distância observada pelo comportamento fotoluminescente, à temperatura ambiente, das nanopartículas de TiO_2, as vacâncias de oxigênio foram interpretadas como desvios nos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos de Ti e O, desvios estes confirmados anteriormente pelo refinamento Rietveld, em que a extensão de cada desvio transforma os *clusters* ordenados $[TiO_6]$ em *clusters* complexos $[TiO_5.V_O^{x}]$, $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$.

As distorções provocadas pelas espécies $[TiO_5.V_O^{x}]$, $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, sobretudo $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, por representarem as maiores variações de $(Ti-O)$ e $(O-\widehat{Ti}-O)$, tendem a promoverem um efeito de polarização na rede do cristal introduzindo a criação de níveis intermediários de energia (rasos e profundos) no *band gap*, os quais estão correlacionados à diminuição da energia associada à energia do *bang gap* óptico.

A densidade de níveis rasos e profundos, atribuídos às espécies $[TiO_5.V_O^{x}]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet}]/[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$, respectivamente, independentemente do ordenamento estrutural a longa distância das nanopartículas de TiO_2, são responsáveis por uma banda larga no visível e uma outra estreita e menos intensa localizada no infravermelho próximo.

Os testes fotocatalíticos apontaram que os defeitos associadas às espécies $[TiO_5.V_O^{\bullet}]$ capturam rapidamente os elétrons na BC diminuindo a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2, apesar da área de superfície das

nanopartículas serem maior comparada aos catalisadores comerciais de TiO_2. A maior eficiência observada para as nanopartículas heteroestruturadas comparada as que possuem somente a fase anatase, pode estar relacionada com a presença de *clusters* intrínsecos da fase bruquita ($[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_B$) em que os desvios de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$ e $(\mathrm{O}-\widehat{\mathrm{Ti}}-\mathrm{O})$ é ainda maior do que os *clusters* complexos $[\mathrm{TiO_5}.\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}]_A$ intrínsecos da fase anatase, de forma que esta maior variação, sobretudo de $(\mathrm{Ti}-\mathrm{O})$, promove maior separação do par $(\mathrm{e'/h^{\bullet}})$ minimizando a taxa de recombinação dos pólarons.

Portanto, a realização deste trabalho tentou fornecer subsídios na busca da compreensão de como as propriedades do TiO_2 puro, baseadas na dinâmica de transferência de cargas que envolvem fenômenos absorção e emissão da radiação, são alteradas pela desordem estrutural, de modo que tal desordem, geralmente é esperada somente em semicondutores com certa densidade de dopantes.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados e discussões apresentadas neste trabalho e das conclusões apontadas, a realização de alguns estudos futuros podem auxiliar na compreensão da relação ordem-desordem local das nanopartículas de TiO_2, sobretudo, das heteroestruturadas nos processos que envolvem transferências de cargas.

Informações importantes baseadas em técnicas experimentais poderiam ser encontradas a partir da Espectroscopia de absorção de raios X (*X ray spectroscopy* - XAS). Esta técnica é capaz de investigar a estrutura local de coordenação dos *clusters* formadores da rede cristalina, assim como informações do ambiente químico do átomo de Ti. Portanto, a desordem a média distância a qual afigura-se ser a responsável pelos níveis intermediários de energia no *band gap*, poderia ser quantificada por esta técnica.

A caracterização elétrica destas nanopartículas de TiO_2 a partir da técnica de Microscopia de força atômica (*Atomic force* microscopy - AFM), poderia ser útil no estudo do comportamento elétrico local das nanopartículas para investigar como os níveis rasos e profundos são capazes de aprisionar cargas a partir de um estímulo elétrico.

A metodologia de síntese proposta neste trabalho baseada no processo sol-gel e no método solvotérmico assistido por micro-ondas poderia ser estendida para a obtenção de óxidos a partir de outros precursores de alcóxidos metálicos e de metais de transição, tais como: zircônio, antimônio, silício, etc.

REFERÊNCIAS

ABU-SHARMA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in microwave oven. **Anal. Chem.**, v. 47, p. 1475-1477, 1975.

AKIMOTO, J. et al. Topotactic oxidation of ramsdellite-type $Li_{0.5}TiO_2$, a new polymorph of titanium dioxide: TiO_2(R). **J. Solid State Chem.**, v. 113, n. 1, p. 27-36, 1994.

ALBANI, J. R. Fluorescence spectroscopy principles. In: _____. **Principles and applications of fluorescence spectroscopy**. Iowa: Blackwell Publishing Professional, 2007. Chap. 7, p. 99-113.

ALBINAT, A.; WILLIS, B. T. The Rietveld method. In: PRICE, E. **International tables for crystallography**. 3rd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. Chap. C, p. 710-712.

AL-EKABI, H.; SERPONE, M. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO2 supported on a glass matrix. **J. Phys. Chem.**, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.

ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Quím. Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.

ANDERSSON, S. et al. Phase-analysis studies in the titanium-oxygen system. **Acta Chem. Scand.**, v. 11, p. 1641-1652, 1957.

ANICETE-SANTOS, M. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered $SrWO_4$. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, n. 21, p. 211913/1-211913/3, 2006.

ANICETE-SANTOS, M. et al. The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ thin films. **Chem. Phys.**, v. 316, n. 1/3, p. 260-266, 2005.

ANICETE-SANTOS, M. et al. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of $PbWO_3$. **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 16, p. 165105/1-165105/11, 2007.

ANKUDINOV, A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 12, p. 7565-7576, 1998.

ANPO, M. Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 9, p. 1787-1792, 2000.

ANPO, M. et al. Photocatalysis on native and platinuim-loaded TiO_2 and ZnO catalyst: origin of different reactivities on wet and dry metal oxides. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 64, n. 2, p. 543-551, 1991.

AONO, M.; HASIGUTI, R. R. Interaction and ordering of lattice defects in oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 17, p. 12406-12416, 1993.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. A teoria de metais de Sommerfeld. In:_____. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. Cap. 2, p. 21- 62.

BAK, T. et al. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: III mobility of electronic charge carriers. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 64, n. 7, p. 1069-1087, 2003.

BAK, T. et al. Defect disorder of TiO_2. **J. Phys. B**, v. 110, n. 43, p. 21560-21567, 2006.

BALLMAN, A. A.; LAUDISE, R. A. Crystallization and solubility of zircon and phenacite in certain molten salts. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 48, n. 3, p. 130-133, 1965.

BANFIELD, J. F.; VEBLEN, D. R. Conversion of perovskite to anatase and TiO_2 (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO_2 minerals. **Am. Minerol.**, v. 77, n. 1/2, p. 545-557, 1992.

BARNARD, A. S.; ZAPOL, P. Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n. 48, p. 18435-18440, 2004.

BARRADO, C. M. **Desenvolvimento de cela hidrotérmica para obtenção de compostos nanocristalinos de alta pureza**. 2008. 91 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BARTOLO, B. D.; COLLINS, J. Luminescence spectroscopy. In: _____. VIJ, D. R. (Ed.). **Handbook of applied solid state spectroscopy**. New York: Springer, 2006. Chap. 12, p. 509-575.

BATISTA, R. S. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciênc. Educ.**, v. 16, n. 2, p. 479-490, 2010.

BEKBÖLET, M. et al. Photovatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO_2-photocatalyst. **Sol. Energy**, v. 56, n. 5, p. 455-469, 1996.

BELOSTOTSKY, I. et al. Mitochondrial targeting for photochemotherapy. can selective tumor cell killing be predicted based on n-octanol/water distribution coefficients? **Biotech. Histochem.**, v. 86, n. 5, p. 302–314, 2011.

BENNATI, M.; MURPHY, D. M. Electron paramagnetic resonance spectra in the solid state. In: BRUSTOLON, M. **Electron paramagnetic resonance**: a practioner's toolkit. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. Chap. 6, p. 195-249.

BERDERSKY, L. A.; GAYLE, F. W. Electron diffraction using transmission electron microscopy. **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, v. 106, p. 997-1012, 2001.

BERGESON, L. L.; AUERBACH, B. Reading the small print. **Environ. Forum**, v. 21, n. 2, p. 30-40, 2004.

BINNIG, G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 49, n. 1, p. 57-61, 1982.

BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Qualitative phase analysis using the Rietveld method. **J. Appl. Cryst.**, v. 21, n. 2, p. 86-91, 1988.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. In: _____. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994a. Chap. 1, p. 1-9.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. How does a luminescent material materials absorb its excitation energy? In: _____. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994b. Chap. 2, p. 10-31.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Nonradiative transitions. In: _____. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994c. Chap. 3, p. 1-77.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Radiative return to the ground state: emission. In: _____. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994d. Chap. 4, p. 71-89.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Introduction. In: _____. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. Chap. 1, p. 1-17.

BRINKER, C. J. et al. Sol-gel transition in simple silicates. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 8, n. 1, p. 47-64, 1982.

BRUS, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 2555-2560, 1986.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Apparatus. In: _____. **Handbook of hydrothermal technology**. Norwich: Noyes Publications, 2001a. Chap. 3, p. 82-151.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal technology: principles and applications. In: _____. **Handbook of hydrothermal technology**. Norwich: Noyes Publications, 2001b. Chap. 1, p. 1-39.

CALLISTER, W. D. Structures and properties of ceramics. In: _____. **Materials science and engineering**: an introduction. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. Chap. 12, p. 415-459.

CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, n. 10, p. 1046-1049, 1990.

CAO, J. Results. In: _____. **Biotemplating of highly porous oxide ceramics**. Göttingen: Cuvillier Verlang, 2005. Chap. 4, p. 34-86.

CARLEY, A. F. et al. The identification and characterization of mixed oxidation states at oxidized titanium surfaces by analysis of x-ray photoelectron spectra. **J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1**, v. 83, n. 2, p. 351-370, 1987.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progr. Solid State Chem.**, v. 32, n. 1/2, p. 33-177, 2004.

CASAGRANDE, D. A estrutura eletrônica de moléculas, sólidos e superfícies. **Integração**, v. 52, p. 363-369, 2007.

CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO4. **Cryst. Growth Des.**, v. 9, n. 2, p. 1002-1012, 2009.

CHE, M.;GIAMELLO, E. Electron paramagnetic resonance: principles and applications to catalysis. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. (Ed.) Catalyst characterization: physical techniques for solid materials. London: Plenum Press, 1993. Chap. 4, p. 131-179.

CHEMAT TECHNOLOGY. **Sol-gel technology and product**. Disponível em: <http://www.chemat.com/chemattechnology/files/Chemat_Sol-Gel_Brochure-101509.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2014.

CHEN, G. L. et al. Molecular dynamic simulations and atomic structures of amorphous materials. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, n. 20, p. 203115/1-203115/3, 2006.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 97, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, Z. et al. Controllable synthesis of hierarchical nanostructures of $CaWO_4$ and $SrWO_4$ via facule low-temperature route. **Mater. Res. Bull.**, v. 44, p. 45, 2009.

CHENG, H. et al. Hydrotermal preparation of uniforme nanosize rutilo and anatásio particles. **Chem. Mat.**, v. 7, n. 4, p. 663-671, 1995.

CHENG, J. P. et al. Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates. **Mater. Res. Innovations**, v. 1, n. 1, p. 44-52, 1997.

CHONG, M . N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Res.**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CHUNG, D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, v. 39, n. 2, p. 279-285, 2001.

CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave processing of materials. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 26, p. 299-331, 1996.

COCIORVA, D.; AILBUR, W. G.; WILKINS, J. W. Quasiparticle calculations of band offsets at AIN-GaNW. interfaces. **Solid State Commun**., v.124, n. 1/2, p. 63-66, 2002.

CONDON, E. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. **Phys. Rev.**, v. 32, p. 858-872, 1928.

COSTA, M. G. S. **Caracterização de pós de $SrTiO_3$ puro e dopado com samário**. 2009. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

COWAN, A. J.; DURRANT, J. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 6, p. 2281-2293, 2013.

COZZOLI, P. D.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO_2 nanorods. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 47, p. 14539-15448, 2003.

COZZOLI, P. D. et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. **Angew. Chem.**, v. 50, n. 48, p. 2-50, 2011.

DAN, A.; SHAW, M. P. Introduction. In: _____. **The physics applications of amorphous semiconductors**. London: Academic Press, 1988. Chap. 1, p. 1-11.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D.; Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.

DELAHAYE, M. et al. Applications to materials science. In: TURREL, G.; CORSET, J. **Raman microscopy**: developments and applications. San Diego: Elsevier: Academic Press, 1996. Chap. 3, p. 51-171.

DEMAS, J. N. Photophysical pathways in metal complexes. **J. Chem. Educ.**, v. 60, n. 10, p. 803-808, 1983.

DEMAS, J. N.; CROSHY, G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields: a review. **J. Phys. Chem.**, v. 75, n. 8, p. 991-1025, 1971.

DEMYANETS, L. N.; LOBACHEV, A. N. Some problems of hydrothermal crystallization. In: LOBACHEV, A. N. (Ed.). **Crystallization processes under hydrothermal conditions**. New York: Consultants Bureau, 1973. Chap. 1, p. 1-26.

DHAMELINCOURT, P.; NAKASHIMA, S.-I. Applications to materials science. In: TURREL, G.; CORSET, J. (Ed.). **Raman microscopy**: developments and applications. San Diego: Elsevier: Academic Press, 1996. Chap. 6, p. 243-285.

DIALLO, P. T. et al. Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in $CaTiO_3$. **J. Alloys Compd.**, v. 323/324, p. 218-222, 2001.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Sci. Rep.**, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, 2003.

DIJKSTRA, M. F. J. et al. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. **Chem. Eng. Sci.**, v. 65, n. 2, p. 547-555, 2001.

DOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. **Trans. Faraday Soc.**, v. 34, p. 570-579, 1938.

DUBROVINSKAIA, N. A. et al. Experimental and theoretical identification of a new high pressure TiO_2 polymorph. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, n. 17, p. 275501/1-275501/4, 2001.

DUBROVINSKY, L. S. et al. Materials science: the hardest known oxide. **Nature**, v. 410, n. 6829, p. 653-654, 2001.

DULUB, O. et al. Electron-induced oxygen desorption from the TiO_2(011)-2x1 surface leads to self-organized vacancies. **Science**, v. 317, n. 5841, p. 1052-1056, 2007.

EISBERG, R.; RESNICK. R. Multielectron atoms: optical excitations. In: _____. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985a. Chap. 10, p. 347-370.

EISBERG, R.; RESNICK. R. Solids: conductors and semiconductors. In: _____. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985b. Chap. 12, p. 442-472.

ELLIOT, S. R. The structure of amorphous materials. In: THORPE, M. F.; TICHÝ, L. **Properties and applications of amorphous materials**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. Chap. 1, p. 1-11.

ERDEM, B. et al. XPS and FTIR surface characterization of TiO_2 particles used in polymer encapsulation. **Langmuir**, v. 17, n. 9, p. 2664-2669, 2001.

FAHMI, A. et al. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 18, p. 1171-11724, 1993.

FANG, D. et al. Fabrication and photoluminescent properties of titanium oxide nanotube arrays. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 6, p. 1059-1064, 2008.

FARIAS, R. B. de; GUEDES e SILVA, C. C.; RESTIVO, T. A. G. Thermal study of the anatase–rutile structural transitions in sol–gel synthesized titanium dioxide powders. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 70, n. 4, p. 675-679, 2005.

FERRI, E. A. V. et al. Photoluminescence behavior in $MgTiO_3$ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. **Mater. Chem. Phys.**, v. 117, n. 1, p. 192-198, 2009.

FIGUEIREDO, A. T. de. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do $CaTiO_3$:Sm**. 2007. 96 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FRANCK, J. Elementary processes of photochemical reactions. **Trans. Faraday Soc.**, v. 21, p. 536-542, 1926.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. **Surf. Sci. Rep.**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GABRIEL, C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chem. Soc. Rev.**, v. 27, n. 3, p. 213-224, 1998.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 26, n. 3, p. 233-238, 1997.

GALEMBECK, F.; RIPPEL, M. M. Nanocompósitos poliméricos e nanofármacos: fatos, oportunidades e estratégias. **Parcerias Estrateg.**, n. 18, p. 41-60, 2004.

GEDYE, R. N.; RANK, W.; WESTAWAY, K. C. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. II. **Can. J. Chem.**, v. 69, n. 4, p. 706-711, 1991.

GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. The intensities of d-d spectra. In: _____. **Transition metal chemistry**. Weinheim: VHC, 1994. Chap. 4, p. 61-76.

GFROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 9209-9231.

GHOSH, A. K.; WAKIM, F. G.; ADDISS, R. R. Jr. Photoelectronic processes in rutile. **Phys. Rev**., v. 184, p. 979-988, 1969.

GILSON, H. M. Fulereno-60 e derivados platinafulereno-60. **Quím. Nova Esc.**, v. 18, n. 6, p. 592-596, 1995.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment 1: oxidations technologies at ambient conditions. **Adv. Environ. Res.**, v. 8, p. 501-5551, 2004.

GOLDSTEIN, J. et al. Image formation and interpretation. In: _____. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**: a text for biologist, materials scientist and geologists. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992a. Chap. 4, p. 149-270.

GOLDSTEIN, J. et al. X-ray spectral measurement: WDS and EDS. In: _____. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**: a text for biologist, materials scientist and geologists. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992b. Chap. 5, p. 273-337.

GOLUBOVIĆ, A. et al. Raman study of the variation in anatase structure of TiO_2 nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 49, n. 3, p. 311-319, 2008.

GONIAKOWSKI, J.; NOGUERA, C. Theoretical investigation of hydroxylated oxide surfaces. **Surf. Sci.**, v. 330, n. 3, p. 337-349, 1995.

GOPAL, M.; CHAN, W. J. M.; de JONHGHE, L. C. Room temperature of crystalline metal oxides. **J. Mat. Sci.**, v. 32, n. 22, p. 6001-6008, 1997.

GOTIC, M. et al. Microstructure of nanosized TiO_2 obtained by sol-gel route synthesis. **Mater. Lett.**, v. 28, n. 1/3, p. 225-229, 1996.

GRAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. Theoretical background. In: _____. **Luminescence spectroscopy of minerals and materials**. Müchen: Springer-Verlag, 2005. Chap. 2, p. 11-32.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GRÄTZEL, M.; HOWE, R. F. Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO_2 colloids. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 2566-2572,1990.

GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. **Appl. Catal. B**: Environ., v. 36, n. 1, p. 45-51, 2002.

GUILLARD, C. et al. J. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2. **J. Photochem. Photobiol. A**: Chem., v. 158, n. 1, p. 27-36, 2003.

GULI, M.-N., CHEN, Y.-N.; LI, X.-T. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide spheres. **Chem. Res. Chin. Univ.**, v. 27, n. 3, p. 350-353, 2011.

HAINES, J.; LÉGER, J. M. X-ray diffraction study of TiO_2 up to 49 GPa. **Phys. B**: Cond. Matter, v. 192, n. 3, p. 233-237, 1993.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

HASHIMOTO, S.; TANAKA, A. Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment. **Surf. Interface Anal.**, v. 34, n. 1, p. 262-265, 2002.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chem. Rev.**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. **Surf. Sci. Rep.**, 2011, v. 66, n. 6/7, p. 185-297, 2011.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catal. Today**, v. 53, n. 1, p. 115- 129, 1999.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art na presente applications. **Top. Catal.**, v. 34, n. 1/4, p. 49-65, 2005.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamental revisted to avoid several misconceptions. **Appl. Catal. B**: Environ., v. 99, n. 3/4, p. 461-468, 2010.

HICKS, R.; MAJETICH, G. The use of microwave-heating to promote organic-reactions. **J. Microwave Power Electromagn. Eng.**, v. 30, n. 1, 27-45, 1995.

HIPPS, K. W. Scanning tunneling spectroscopy. In: VIJ, D. R. **Handbook of applied solid state spectroscopy**. New York: Springer, 2006. Chap. 7, p. 305-346.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quím. Nova**, v. 18, n. 2. p. 171-180, 1995.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HU, J. T.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. **Acc. Chem. Res.**, v. 32, n. 5, p. 436-445, 1999.

HU, J. T. et al. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 48-51, 1999.

HU, W. et al. High-quality brookite TiO_2 flowers: synthesis, characterization, and dielectric performance. **Cryst. Growth Des.**, v. 9, n. 8, p. 3676-3682, 2009.

HUANG, Z. et al. Bacterial mode of titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. A**: Chem., v. 130, n. 2/3, p. 163-170, 2000.

HUFNAGEL, T. C. Amorphous materials - finding order in disorder. **Nat. Mater.**, v. 3, n. 10, p. 666-667, 2004.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. The state solid. In: _____. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993a. Chap. 7, p. 252-276.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. The structure of the atom. In: _____. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4th ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993b. Chap. 2, p. 10-20.

IIJIMA, S. Helical microtubules of grafitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Gold book**: compendium of chemical terminology. Version 2.3.3. 2014. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2014.

JANDEL SCIENTIFIC. **Peakfit**. Version 4.0. San Rafael, 1995.

JARDIM, W. F.; ZIOLLI, R. L. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. **Quím. Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

JIN, C. et al. Structure and photoluminescence of the TiO_2 films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 10, n. 95, p. 2-9, 2015.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Chem. Soc. Jpn.**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angew. Chem.**, v. 116, p. 6408-6443, 2004.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Microwave synthesis: an introduction. In: _____. **Practical microwave synthesis for organic chemists**: strategies, instruments, and protocols. Weinheim: Wiley-VCH, 2009a. v. 1, Chap. 1, p. 1-9.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Microwave theory. In: _____. **Practical microwave synthesis for organic chemists**: strategies, instruments, and protocols. Weinheim: Wiley-VCH, 2009b. v. 1, Chap. 2, p. 11-44.

KAVAN, L. et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 28, p. 6716-6723, 1996.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. **Nature**, v. 286, n. 5772, p. 474-476, 1980.

KESHIMIRI, M.; MOHSENI, M.; TROCZYNSKI, T. Development of novel TiO_2 sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. **Appl. Catal. B**, v. 53, n. 4, p. 209-219, 2004.

KICKELBIK, G. Introduction to hybrid materials. In: _____. (Ed.). **Hybrid materials**: synthesis, characterization, and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. Chap. 1, p. 1-46.

KIM, D. Y. et al. Dynamical stability of the hardest known oxide and the cubic solar material: TiO_2. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, n. 17, p. 171903/1-171903/3, 2007.

KIM, H. W. et al. Growth, structural, Raman, and photoluminescence properties of rutile TiO_2 nanowires synthesized by the simple thermal treatment**. J. Alloys Compd**., v. 504, n. 1, p. 217-223, 2010.

KINGMAN, S. W.; AL-HARAHSHEH, M. Microwave-assisted leaching: a review. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 3/4, p. 189-203, 2004.

KITAI, H. A. Principles of luminescence. In: _____. **Luminescent materials**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. Chap. 1, p. 1-18.

KITCHEN, H. J. et al. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: from fundamentals to manufacturing. **Chem. Rev.**, v. 114, n. 2, p. 1170-1206, 2014.

KITTEL, C. Bandas de energia. In: _____. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978a. Cap. 7, p. 179-200.

KITTEL, C. Fônons 1. Vibrações na rede. In: _____. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978b. Cap. 4, p. 103-122.

KITTEL, C. Gás de Fermi e elétrons livres. In: _____. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978c. Cap. 6, p. 151-178.

KITTEL, C. Plasmon, polaritons e polarons. In: _____. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978d. Cap. 10, p. 281-316.

KITTEL, C. Processos óticos e éxcitons. In: _____. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978e. Cap. 11, p. 317-348.

KLIER, K. Absorption and scattering in plane parallel turbid media. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 62, n. 7, p. 882-885, 1972.

KOIDE, K. et al. Scalable and concise synthesis of dichlorofluorescein derivatives displaying tissue permeation in live zebrafish embryos. **Chembiochem**, v. 9, n. 2, p. 214-218, 2008.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Mater. Res. Bull.**, v. 27, n. 12, 1393-1405, 1992.

KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers and scilillation in PbWO4 single crystals. **Phys. Status Solidi A**, v. 154, n. 2, p. 779-788, 1996.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Phys.**, v. 3, p. 307-435, 1956.

KROL, R.; LIANG, Y. SCHOONMAN, J. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. **J. Mater. Chem.**, v.18, n. 20, p. 2311-2320, 2008.

LAGAREC, K.; DESGRENIERS, S. Raman study of single crystal anatase TiO_2 up to 70 GPa. **Solid State Commun.**, v., 94, n. 7, p. 519-524, 1995.

LAKOWICKZ, J. R. Introduction to fluorescence. In: _____. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2010. Chap. 1, p.1-25.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2. **J. Phys.**: Condens. Matter, v. 24, n. 19, p. 195503/1-195503/6, 2012.

LARSON, A. C.;Von DREELE, R. B. **GSAS**: general structure analysis system (GSAS). [Los Alamos: Los Alamos National Laboratory], 2001. Software.

LATROCHE, M. et al. New hollandite oxides: TiO_2(H) and $K_{0.06}TiO_2$. **J. Solid State Chem.**, v. 81, n. 1, p. 78-82, 1989.

LAUDISE, R. A.; BALLMAN, A. A. The solubility of quartz under hydrothermal conditions. **J. Phys. Chem.**, v. 65, p. 1396-1400, 1961.

LEADBEATER, N. E.; TORENIUS, H. M. A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. **J. Org. Chem.**, v. 67, n. 9, p. 3145-3148, 2002.

LEE, D.-K. et al. Oxygen nonstoichiometry (δ) of $TiO_{2-\delta}$ revisited. **J. Solid State Chem.**, v. 178, n. 1, p. 185-193, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 27, n. 1, p. 89-112, 1988.

LEI, Y. et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays. **Appl. Phys. Lett.**, v. 78, n. 8, p. 1125-1127, 2001.

LEITE, E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Adv. Mater. Opt. Electron.**, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.

LEITE, E. R. et al. Photoluminescence of nanostructured $PbTiO_3$ processed by high-energy mechanical milling. **Appl. Phys. Lett.**, v. 78, n. 15, p. 2148-2150, 2001.

LEITE, E. R. et al. The origin in amorphous lead titanate. **J. Mat. Sci.**, v. 38, n. 6, p. 1175-1178, 2003.

LÉONARD, D. et al. Hydrolysis–condensation reactions of titanium alkoxides in thin films: a study of the steric hindrance effect by X-ray photoelectron spectroscopy. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, n. 17, p. 5408-5412, 2008.

LEONELLI, R.; BREDNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8849- 8856, 1986.

LI, D. et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: a comparative study on N/F^- doped and $N\text{-}F^-$ codoped TiO_2 powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. **J. Solid State Chem.**, v. 178, n. 11, p. 3293-3302, 2005.

LI, W. Influence of electronic structures of doped TiO_2 on their photocatalysis. **Phys. Status Solidi RRL**, v. 9, n. 1, p. 10-27, 2015.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Jr. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results. **Chem. Rev.**, n. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. **Appl. Catal. B**: Environ., v. 23, n. 2/3, p. 89-114, 1999.

LIU, J. High resolution scanning electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z. L. (Ed.). **Handbook of microscopy for nanotechnology**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. Chap. 11, p. 325-359.

LIU, J. et al. Structure and photoluminescence study of TiO_2 nanoneedle texture along vertically aligned carbon nanofiber arrays. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 4, p. 17127-17132, 2008.

LIU, S. W.; WIGHTMAN, J. P. Decomposition of simple alcohols, ethers and ketones in a microwave discharge. **J. Appl. Chem. Biotecnol.**, v. 21, n. 6, p. 168-172, 1971.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 145, n. 1/3, p. 11-19, 1992.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition-metal oxides, **Prog. Solid State Chem.**, v. 18, n. 4, p. 259-341,1988.

LIVAGE, J. et al. The chemistry of the sol-gel process. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 633-638, 1989.

LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **J. Phys. Rev. B**, v. 69, n. 12, p. 125115/1-125115/7, 2004.

LONGO, E. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO3 powders. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, n. 9, p. 091906/1- 091906/3, 2007.

LONGO, V. M. **Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas $SrTiO_3$ e $SrZrO_3$ com ordem e desordem estrutural**. 2008.106 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

LOTHE, J.; POUND, G. M. Reconsiderations of nucleation theory. **J. Chem. Phys.**, v.36, n.6, p.2080-2085. 1962.

LOWELL, S. et al. Adsorption isotherms. In: _____. **Characterization of porous solids and powders**: surface area, pore size and density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004a. Chap. 3, p. 11-14.

LOWELL, S. et al. Pore size and surface characteristics of porous solids by mercury porosimetry. In: _____. **Characterization of porous solids and powders**: surface area, pore size and density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004b. Chap. 11, p. 189-212.

LU, M.-C. et al. Photocatalytic mineralization of toxic chemical with iluminated TiO_2. **Chem. Eng. Commun.**, v. 139, p. 1-13, 1995.

LU, T. C. et al. Defects in the reduced rutile single crystal. **Physica B**, v. 304, n. 1/4, p. 147-151, 2001.

LÜ, X. et al. Tunable synthesis of enhanced photodegradation activity of brookite/anatase mixed-phase titanium dioxide. **J. Mater. Res**., v. 28, n. 3, p. 400-4040, 2013.

LUCENA, P. R. et al., Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.

MACZKA, M. et al. Synthesis and characterization of $NaIn(WO_4)_2:Cr^{3+}$ nanoparticles. **Solid State Sci.**, v. 10, n. 1, p. 61-68, 2008.

MANZINI, I. et al. X-Ray absorption spectroscopy study of crystallization processes in sol-gel derived TiO2. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 192, n. 1, p. 519-523, 1995.

MARCHAND, R.; BROHAN, L.; TOURNOUX, M. TiO_2 (B) a new form of titaniumdioxide and the potassium octatitanate $K_2Ti_8O_{17}$. **Mater. Res. Bull.**, v. 15, n. 8, p. 1129-1133, 1980.

MARTINS, P. R. Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente no Brasil: perspectivas e desafios. In: ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM AMBIENTE E SOCIEDADE, 2., 2004, Indaiatuba. **Anais**... [S.l.: s.n.], 2004. Disponível em: <http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2/GT/GT09/paulo_martins.pdf>. Acesso em: 10 out. 2014.

MATTESINI, M. et al. High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO_2 polymorph. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 21, p. 212101/1-212101/4, 2004.

MENDES, F. M. T. **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)**. Rio de Janeiro: Synergia, 2001. 116 p.

MIELENZ, K. D. Optical radiation measurements. In: _____. (Ed.). **Measurement of photoluminescence**. New York: Academic Press, 1982. Chap. 1, p. 15-154. (Optical radiation measurements, v. 3).

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.**, 2011, v. n. 6, p. 1272-1276, 2011.

MOREY, G. W.; NIGGLI, P. The hydrothermal formation of silicates, a review. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 35, p. 1086-1131, 1913.

MOSER, J. B.; BLUMENTHAL, R. N.; WHITOMORE, D. H. Thermodynamic study of nonstoichiometric rutile (TiO_{2-x}). **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 48, n. 7, p. 384, 1965.

MOURAO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Synthesis of TiO_2-coated CoFe2O4 photocatalysts applied to the photodegradation of antrazne and rhodamine B in water. **Appl. Catal. A**: Chem., v. 382, p. 284-292, 2010.

NABAVI, M. et al. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: a way to control sol-gel chemistry. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 121, n. 1/3, p. 31-34, 1990.

NAHAR, L.; ARACHCHIGE, I. U. Sol-gel methods for the assembly of metal and semiconductor nanoparticles. **JSM Nanotechnol. Nanomed.**, v. 1, n. 1, p. 1004-1/1004/6, 2013.

NAVROTSKY, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. **Geochem. Trans.**, v. 4, p. 34-37, 2003.

NICHOL, J. W.; KHANDEMHOSSEINI, A. Modula tissue enginnering: engineering biological tissues from the bottom up. **Soft Matter**, v. 5, n. 7, p. 1312-1319, 2009.

NOBBS, J. H. Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance. **Rev. Prog. Color. Relat. Top.**, v. 15, n. 1, p. 66-75, 1985.

NOGUEIRA, A. R. et al. Digestão de amostra assistida por micro-ondas. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., 2000, São Carlos. **Anais**... São Carlos: UFSCar :São Paulo : Fapesp, 2000. p. 106-149. Disponível em : <www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/46958/1/Binder1.pdf> Acesso em: 10 out. 2014.

NOWOTNY, J. Basics properties of TiO_2. In: _____. **Oxide semiconductors for solar energy conversion**: titanium dioxide. Boca Raton: Taylor & Francis, 2012. Chap. 3, p. 145-147.

NOWOTNY, J. et al. Eletrical properties of TiO_2 single crystal. IV. Prolonged oxidation and chemical diffusion. **J. Chem. Phys. B**, v. 110, n. 33, p. 16302-16308, 2006.

NUCCI, N. V.; VANDERKOOI, J. M. Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water. **J. Mol. Liq.**, v. 143, n. 2/3, p. 160-170, 2008.

OBERMAYER, D.; KAPPE, C. O. On the importance of simultaneous infrared/fiber-optic temperature monitoring in the microwave-assisted synthesis of ionic liquids. **Org. Biomol. Chem.**, v. 8, n. 1, p. 114-121, 2010.

OKAMOTO, K. et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO2 powder. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 58, n. 7, p. 2015-2022, 1985.

OLLIS, D. F.; PELIZZETI, E.; SERPONE, E. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification. In: SERPONE, N.; PELIZZETI, E. **Photocatalysis**: fundamentals and applications. New York: Wiley Interscience, 1989. Chap. 18, p. 604-637.

OLLIS, D. F.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. Photocatalyzed destruction on water contaminants. **Environ. Sci. Tecnol.**, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.

O´REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in $SrWO_4$ thin films: the role of disorder. **Chem. Phys.**, n. 1/3, p. 1-9, 2005a.

ORHAN, E. et al. Towards an insight on the photoluminescence of disordered $CaWO_4$ from a joint experimental and theoretical analysis. **J. Solid State Chem.**, v. 178, n. 4, p. 1284-1291, 2005b.

OSKAM, G. et al. Coarsening of metal oxide nanoparticles. **Phys. Rev. E**: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys., v. 66, n. 1, p. 011403/1-011403/1/4, 2002.

PARK, J. et al. Structure related photocatalytic properties of TiO_2. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 30, n. 2, p. 402-404, 2009.

PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 51, n. 4, p. 1010-1026, 1929.

PAXTON, A. T.; THIÊN-NGA, L. Electronic structure of reduced titanium dioxide. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 3, p. 1579-1584, 1998.

PAWLEY, G. S. Unit cell refinement from powder diffraction scans. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, n. 6, p. 357-361, 1981.

PELANT, I.; VALENTA, J. Luminescence of excitons. In: _____. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2012a. Chap. 7, p. 161-204.

PELANT, I.; VALENTA, J. Phonons and their participation in optical phenomena. In: _____. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2012b. Chap. 4, p. 98-122.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, p. 969–971, 1998.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Appl. Catal. B**: Environ., v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PETERSON, M. W.; TURNER, J. A.; NOZIK, A. J. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of TiO2 particles in a photoeletrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reacions. **J. Phys. Chem.**, v. 95, n. 13, p. 221-225, 1991.

PETKOV, V. et al. Atomic-scale structure of amorphous TiO_2 by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations. **J. Non-Crystal. Solids.**, v. 231, n. 1/2, p. 17-30, 1998.

PIERRE, A. C. The chemistry of precursors solutions. In: _____. **Introduction to sol-gel processing**. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998a. Chap. 2, p. 11-85.

PIERRE, A. C. General introduction. In: _____. **Introduction to sol-gel processing**. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998b. Chap. 1, p. 1-8.

PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO_3. **Appl. Phys. Lett.**, v. 7, n. 6, p. 824-826, 2000.

PONTES, F. M. Photoluminescence at room temperature in amorphous $SrTiO_3$ thin films obtained by chemical solution deposition. **Mater. Chem. Phys.**, v. 77, n. 2, p. 598-602, 2003.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **J. Catal.**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

PUREUR NETO, P. Dinâmica do elétron. In: _____. **Estado sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, UFRGS, 2001a. Cap. 11, p. 139-145.

PUREUR NETO, P. Elétrons numa rede recíproca 2. In: _____. **Estado sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, UFRGS, 2001b. Cap. 10, p. 121-138.

PUREUR NETO, P. Propriedades de equilíbrio de um gás de elétrons livres. In: _____. **Estado sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, UFRGS, 2001c. Cap. 8, p. 97-107.

PUREUR NETO, P. Semicondutores. In: _____. **Estado sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, UFRGS, 2001d. Cap. 13, p. 147-171.

RABENAU, A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. **Angew. Chem.**, v. 97, n. 12, p. 1026-1040, 1985.

RANADE, M. R. et al. Energetics of nanocrystaline TiO_2. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v. 99, p. 6476-6481, 2002.

RANDLE, V.; ENGLER, O. Application of diffraction to texture analysis. In: _____. **Introduction to texture analysis**: macrotexture, microtexture and orientation mapping. Boca Raton: CRC Press, 2000. Chap. 3, p. 41-57.

RANGEL, M. C.; FERREIRA, H. S. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

REGONINI, D. et al. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO_2 nanotubes: phase composition and chemical composition. **Surf. Interface Anal.**, v. 42, n. 3, p. 139-144, 2010.

REGUEIRO, M. N. Fulerenos: a nova fronteira do carbono. **Ciênc. Hoje**, v. 15, n. 87, p. 15-24, 1996.

REIGER, P. H. Introduction. In: _____. **Electron spin resonance analysis and interpretation**. Cambridge: RSC, 2007. Chap. 1, p. 1-20.

REZA-SAN GERMÁN, C. et al. Graphite-incorporated MoS_2 nanotubes: a new coaxial binary system. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 37, p. 17488-17495, 2005.

REZENDE, M. C.; SILVA, F. S.; MARTIN, I. M. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética. **Spectrum**, v. 2, p. 17-20, 2000.

RICHARD, C.; BOULE, P. Reactive species involved in photocatalytic transformations on zinc-oxide. **Sol**. **Energy Mater. Sol. Cells**, v. 38, n. 1/3, p. 431-440, 1995.

RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIMAN, R. E.; SUCHANEKB, W. J.; LENCKA, M. M. Hydrothermal crystallization of ceramics. **Ann. Chim. Sci. Mat.**, v. 27, n. 6, p. 15-36, 2002.

ROBINSON, J. et al. Electromagnetic simulations of microwave heating experiments using reaction vessels made out of silicon carbide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 36, p. 10793-10800, 2010.

ROHATZI-MUKHREJEE, K. K. Photophysical process in electronically excited molecules. In: _____. **Fundamentals of photochemistry**. New Delhi: Wiley Easter, 1992. Chap. 5, p. 126-160.

ROY, R. Acceleration the kinetics of low-temperature inorganic syntheses. **J. Solid State Chem.**, v. 111, n. 1, p. 11-17, 1994.

SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO_2 nanocrystals. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 39, p. 16927-16933, 2009.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld profile refinement method. **J. Appl. Cryst.**, v. 12, n. 6, p. 554-563, 1979.

SAKKA, S.; KAMIYA, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 48, n. 1, p. 31-46, 1982.

SAMBRANO, J. R. et al. Efeitos da adição de átomos de Mn na rede do GaN via métodos de estrutura eletrônica. **Quím. Nova**, v. 33, n. 4, p. 834-840, 2010.

SANCHEZ, C. et al. Chemical modification of alkoxide precursors. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 100, n. 1/3, p. 65-76, 1988.

SANKAL, B. R.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A. Synthesis and characterization of anatase-TiO_2 thin films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 239, n. 2, p. 165-170, 2005.

SARAF, L. V. et al. Synthesis of nanophase TiO_2 by ion beam sputtering and cold condensation technique. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 12, n. 25, p. 2635-2647, 1998.

SATO, H. et al. Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO_2. **Science**, v. 251, n. 4995, p. 786-788, 1991.

SATOH, N. et al. Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. **Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 106-111, 2008.

SĆEPANOVIĆ, M. et al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **J. Raman Spectrosc.**, v. 41, n. 9, p. 914-921, 2010.

SCHANCE, J. S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Mol. Diversity**, v. 7, n. 2/4, p. 293-300, 2003.

SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Rötgen. **Nachr. Ges. Wiss. Göttigen**, v. 2, p. 96-100, 1918.

SCOFIELD, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 8, n. 2, p. 129-137, 1976.

SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO4 processados em sistemas hidrotérmicos**. 2011. 177 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

SCZANCOSKI, J. C. et al. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO4 powders. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 330, n. 1, p. 227-236, 2009.

SENGÜL, H.; THEIS, T. L.; SIDDHARTHA, G. Toward sustainable nanoproducts: an overview of nanomanufacturing method. **J. Ind. Ecol.**, v. 12, n. 3, p. 329-359, 2008.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 38, n. 1/4, p. 369-379, 1995.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 45, p. 16646-16654, 1995.

SHACKELFORD, J. F. Comportamento elétrico. In: _____. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. Cap.15, p. 346-367.

SHI, J. et al. Photoluminescence characteristics of TiO_2 and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture. **Phys. Chem. C**, v. 111, n. 2, p. 693-699, 2007.

SHIRLEY, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. **Phys. Rev. B**, v. 5, n. 12, p. 4709-4714, 1972.

SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. The structure of the impurity band for lightly doped semiconductors. In: _____. **Electronic properties of doped semiconductors**. New York: Springer-Verlag, 1984. Chap. 3, p. 52-73. (Springer series in solid-state sciences, v. 45).

SHOKUHFAR, T. et al. Intercalation of anti-inflammatory drug molecules within TiO_2 nanotubes. **RSC Adv.**, v. 3, n. 38, p. 17380-17386, 2013.

SHRIVER; D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. Advanced topics: eletronic spectra of complexes. In: _____. **Inorganic chemistry**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. Chap. 14. p. 581-615.

SHU, Y. et al. Preparation of anatase, rutile and brookite type anion doped titania photocatalyst nanoparticles and thin films. **Phys. Scr.**, T129, p. 268-273, 2007.

SIKHWIVHILU, L. M. et al. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes: microwave heating. In: MATHUR, S.; RAY, S. S.; OHJI, T. (Ed.). **Nanostructured materials and nanotechnology IV.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. Chap. 7, p. 45-50. (Ceramic engineering and science proceedings, v. 31).

SILVA, Z. R. et al. Photoluminescence in amorphous $YNiO_3$ and $La_{0.5}Nd_{0.5}NiO_3$ systems. **Mater. Lett.**, v. 56, n. 3, p. 232-237, 2002.

SIMONS, P. Y.; DACHILLE, F. The structure of TiO_2II a high-pressure phase of TiO_2. **Acta Cryst.**, v. 23, n. 2, p. 334-336, 1967.

SING, K. S. et al. Reporting physisorption data for glass/solid system with special reference to the determination to surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

SKOOG, D. A. et al. Espectroscopia de fluorescência molecular. In: _____. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006a. Cap. 27, p. 782-792.

SKOOG, D. A. et al. Introdução aos método espectroquímicos. In: _____. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006b. Cap. 24, p. 670-693.

SMIJS, T. G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotecnol. Sci. Appl.**, v. 4, p. 95-112, 2011.

SMITH, D. J. Scanning transmission electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z. L. (Ed.). **Handbook of microscopy for nanotechnology**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. Chap. 14, p. 427-465.

SMYTH, D. M. Extrinsic electronic disorder. In: _____. **The defect chemistry of metal oxides**. New York: Oxford University Press, 2000a. Chap. 11, p. 57-74.

SMYTH, D. M. Intrinsic electronic disorder. In: _____. **The defect chemistry of metal oxides**. New York: Oxford University Press, 2000b. Chap. 10, p. 34-56.

SMYTH, D. M. Titanium dioxide. In: _____. **The defect chemistry of metal oxides**. New York: Oxford University Press, 2000c. Chap. 12, p. 217-238.
SOMORJAI, G. On the move. **Nature**, v. 430, n. 7001, p. 730, 2004.

STAFFORD, U.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. Radiolytic and TiO_2 assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 24, p. 6343-6351, 1994.

STUERGA, D. Microwave: material interactions and dielectric properties, key ingredients for mastery of chemical microwave processes. In: LOUPY, A. (Ed.). **Microwaves in organic synthesis**. 2nd ed. Weiheim: Wiley-VCH, 2006. v. 2, chap. 1, p. 1-57.

STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave athermal effects in chemistry: a myths autopsy part 1. Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. **J. Microw. Power Electromagn. Energy**, v. 31, n. 2, p. 101-113, 1996.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, n. 8, p. 2065-2071, 1995.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environ. Res.**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert law. **J. Chem. Educ.**, v. 39, n. 7, p. 333-335, 1962.

SZE S. M.; LEE, M. K. Energy bands and carrier concentration in thermal equilibrium. In: _____. **Semiconductor devices physics and technology**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2010a. Chap. 1, p. 15-40.

SZE S. M.; LEE, M. K. p-n junction. In: _____. **Semiconductor devices physics and technology**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2010b. Chap. 82-120, p. 15-40.
TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 75, n. 4, p. 2042-2047, 1994.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

TOYODA, T.; TSUBOYA, I. Apparent band-gap energies of mixed TiO_2 nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 74, n. 1, p. 782-784, 2003. Part 1.

TSAI, L.; HUANG, L. Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles. **Mater. Sci.**, v. 344, n. 1/2, p. 209-214, 2003.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **J. Catal.**, v. 122, n. 1, p. 178-192, 1990.

TURREL, G. The Raman effect. In: TURREL, G.; CORSET, J. **Raman microscopy**: developments and applications. San Diego: Elsevier Academic Press, 1996. Chap. 1, p. 1-23.

TURREL, G.; DELAHAYE, M.; DHAMELINCOURT, P. Characteristics of Raman microcopy. In: TURREL, G.; CORSET, J. (Ed.). **Raman microscopy**: developments and applications. San Diego: Elsevier Academic Press, 1996. Chap. 2, p. 27-48.

UHLHERR, A.; ELLIOTT, S. R. Extended-range propagated order in amorphous solids. **J. Phys**.: Condens. Matter, v. 6, n. 8, p. L99-L105, 1994.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociências. **Artefato da Roma antiga inspira ciência moderna**. Disponível em : <http://www.usp.br/napnn/noticia.php?noticia=24>. Acesso em:15 out. 2014.

URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, V. 92, P. 1324, 1953.

USKOKOVI, V. Nanotechnologies: what we do not know. **Tecnol. Soc.**, v. 29, n. 1, p. 43-61, 2007.

VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E. G. **Aplicações da física quântica**: do transistor à nanotecnologia. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 78 p.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Absorption of ultraviolet, visible, and near-infrared radiation. In: _____. **Molecular fluorescence**: principles and applications. 2nd ed. Wheinheim: Wiley-VHC, 2001a. Chap. 2, p. 20-33.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Characteristics of fluorescence emission. In:_____. **Molecular fluorescence**: principles and applications. 2nd ed. Wheinheim: Wiley-VCH, 2001b. Chap. 3, p. 34-11.

VIANA, J. D. M.; FAZIO, A.; CANUTO, S. O método de interação de configurações e aproximações pertubativas. In: _____. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004a. Cap. 5, p.163-206.

VIANA, J. D. M.; FAZIO, A.; CANUTO, S. Sistemas periódicos. In: _____. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004b. Cap. 7, p. 241-285.

VIANA, J. D. M.; FAZIO, A.; CANUTO, S. Teoria do funcional de densidade. In: _____. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004c. Cap. 6, p. 213-235.

VIOLETTE, N.; WHITE, D. R. J.; VIOLETTE, M. J. An introduction to electromagnetic compatibility. In: _____. **Electromagnetic compatibility handbook**. New York: Springer, 1987. Chap. 1, p. 1-12.

WALSH, F. C.; WILLS, R. G. A. The continuing development of Magnélli phase titanium sub-oxides and ebonex electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 22, p. 6342-6351, 2010.

WANG, Z. L. Nanodevice, nanosensors and nanocantilevers based on semiconducting oxide nanobelts. In: _____. **Nanowires and nanobelts**: materials, properties and devices nanowires and nanobelts of functional material. New York: Springer Science, 2003. Chap. 1, p. 3-19.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. Applications of electron spectroscopy in materials science. In: _____. **Introduction to surface analysis by XPS and AES**. Chicester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. Chap. 5, p. 113-157.

WEIBEL, A. et al. The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. **Chem. Mater.**, v. 17, n. 9, p. 2378-2385, 2005.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. Basic principles of paramagnetic resonance. In:_____. **Electron paramagnetic resonance**: elementary theory and practical applications. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. Chap. 1. p. 1-35.

WELLS, A. F. Binary metal oxides. In: _____. **Structural inorganic chemistry**. 4th ed. London: Oxford University, 1975. Chap. 12, p. 439-474.

WESTIN, G. **A study of sol gel preparation on Mn-Sb oxides via bimetallic alkoxides or mixed acetate-alkoxide routes**. Stockholm: Stockholm University, 1994. 116 p. (Chemical communications, v. 4).

WHITESIDES, G.; MGRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-2421, 2002.

WRZYSZCZ, J. et al. Preparation and optical properties of nanostructured europiumdoped - Al_2O_3. **J. Alloys Compd.**, v. 341, n. 1/2, p. 358-361, 2002.

WHITTAKER, A. G.; MINGOS, D. M. P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. **J. Chem. Soc.**: Dalton Trans., v. 18, p. 2751-2752, 1992.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absortion tails in amorphous semiconductor. **Phys. Rev. B**, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

WU, J.-M.; SHIH, H.; WU, W.-T. Growth of TiO_2 nanorods by two-step thermal evaporation**. J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 23, n. 5, p. 2122-2126, 2005.

WU, J.-M. et al. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO_2 NWs. **J. Cryst. Growth**, v. 281, n. 2/4, p. 384-390, 2005.

WUNDERLICH, W. et al. Ab-initio calculations of the optical band gap of TiO_2 thin films. **Int. J. Nanosci.**, v. 13, n. 4/5, p. 439-445, 2004.

XIANG, L. D. et al. Defect types and room-temperature ferromagnetism in undoped rutile TiO_2 single crystals. **Chin. Phys. B**, n. 22, n. 3, p. 037504/1-037504/4, 2013.

XIAO, Q. et al. One-step hydrothermal preparation and photocatalytic activity of (C, S, Sm)-tridoped mesoporous TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation. **Mater. Chem. Phys.**, v. 124, n. 2/3, p. 1210-1215, 2010.

XIONG, L.-B. et al. Ti^{3+} in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. **J. Nanomater**., v. 2012, 2012. doi:101155/20121931524.

YANG, S. et al. Photoinduced electron paramagnetic resonance study of electron traps in TiO_2 crystals: oxygen vacancies and Ti^{3+} ions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 162114-162117, 2009.

YASUO, I. et al. Adsorption of CO on gold supported on TiO_2. **Catal. Today**, v. 36, n. 1, p. 115-123, 1997.

YI, G.; SAYER, M. An acetic acid/water based sol-gel PZT process I: modification of Zr and Ti alkoxides with acetic acid. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 6, n. 1, p. 65-74, 1996.

YOO, H. et al. Understanding photoluminescence of monodispersed crystalline anatase TiO_2 nanotube arrays. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 18, p. 9726-9732, 2014.

YOON, M. et al. Synthesis of liposome-templated titania nanodisks: optical properties and photocatalytic activities. **Chem. Matter.**, v. 17, n. 24, p. 6069-6079, 2005.

YOSHIMURA, M.; SUDA, H. Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present and future. In: BROW, P. W.; CONSTANTZ, B. (Ed.). **Hydroxyapatite and related materials**. Boca Raton: CRC Press, 1994. p. 45-72.

YU, H. et al. A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 8, p. 2378- 2379, 2005.

YU, J. C. et al. Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders. **J. Chem. Mater.**, v. 14, p. 3808-3816, 2002.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.

ZALESKA, A. Doped-TiO_2: a review. **Recent Pat. Eng.**, v. 2, n. 3, p. 157-164, 2008.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **J. Mater. Chem.**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2. **J. Phys. Chem.**, v. 104, n. 15, p. 3481-3487, 2000.

ZHANG, J.; HUANG, F.; ZHANG, L. P. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. **Nanoscale**, v. 2, p. 18-34, 2012.

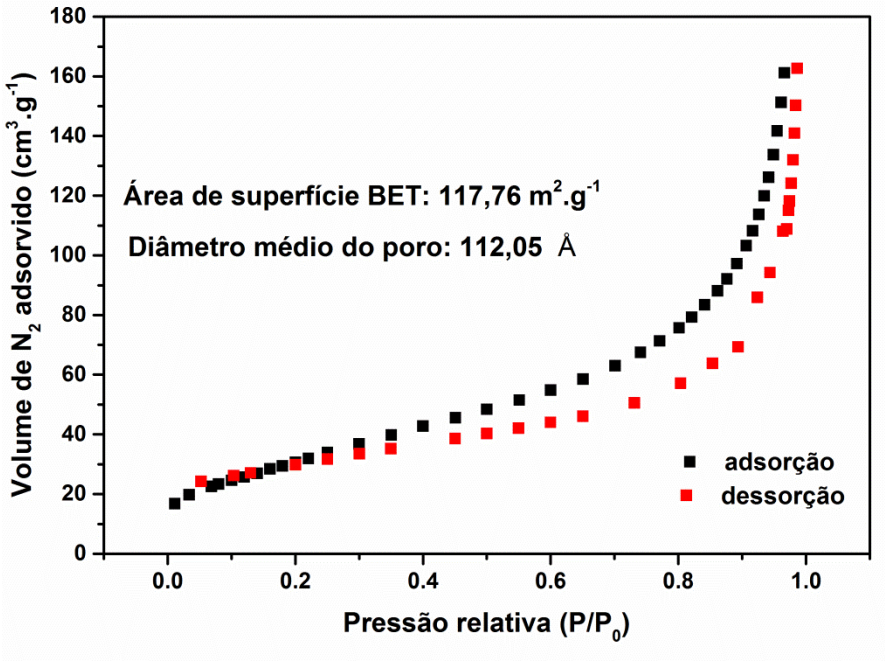
ZHANG, X.; SUN, C.; FANG, N. Manufacturing at nanoscale: top-down, bottom-up and system engineering. **J. Nanopart. Res.**, v. 6, p. 125-130, 2004.

ZHANG, W. et al. Surface modification of TiO_2 film by iron doping using reactive magnetron sputtering. **Chem. Phys. Lett.**, v. 373, n. 3/4, p. 333-337, 2003.

ZHAO, J. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine b in aqueous anionic surfactant/TiO_2 dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO_2 particles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n. 16, p. 2394-2400, 1998.

APÊNDICE – Caracterização textural do catalisador TiO_2 (P25)

Figura 63 - Isoterma de adsorção/dessorção de um padrão comercial de TiO_2 (P25).



O perfil das curvas de adsorção/dessorção a partir do método BET revela que a isoterma possui um aspecto característico do tipo IV com perfil de histerese H3. Por isso, TiO_2 (P25) é um material em que a textura apresenta meso ou macroporos (IUPAC, 1985) (LOWELL et al., 2004).