

MATHEUS HORSTMANN FERNANDES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM CÁTIONS DE METAIS DE
TRANSIÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂**

São Paulo
2020

MATHEUS HORSTMANN FERNANDES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM CÁTIONS DE METAIS DE
TRANSIÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como requisito parcial para
formatura.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa.

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Fernandes, Matheus Horstmann

Estudo da influência da dopagem com cátions de metais de transição na atividade fotocatalítica do TiO₂ / M. H. Fernandes -- São Paulo, 2020.

71 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais Cerâmicos 2.Nanomateriais 3.Segregação 4.TiO₂ 5.Fotocatálise
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho a todos os professores que passaram por minha trajetória e me ensinaram lições valiosas, as quais carregarei comigo para sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, pela orientação deste trabalho, pelo incentivo à pesquisa e pelo conhecimento transmitido ao longo de todo o período de Iniciação Científica e graduação.

Ao Dr. Bruno Ramos, por todos os ensinamentos e por estar sempre disponível para me ajudar no andamento da minha pesquisa.

À Dra. Lorena Batista Caliman, por todos os ensinamentos, conselhos e acompanhamento no começo da minha Iniciação Científica.

A todos os amigos do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC/PMT-USP), pela sempre enriquecedora troca de conhecimentos e pelo auxílio no laboratório.

Aos Professores da Escola Politécnica da USP, por todos os ensinamentos, oportunidades e pela formação pessoal e profissional.

Ao RCGI e ao CNPq, pela concessão das bolsas de Iniciação Científica.

Aos meus familiares, pelo constante incentivo.

RESUMO

Amostras de dióxido de titânio puro e dopadas com cátions metais de transição foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini). A pirólise e a calcinação da resina preparada por esse método foram feitas a 350 °C por 4 h e 15 h, respectivamente. Cada amostra foi dopada com um cátion de metal de transição diferente em uma dosagem de 1 mol%. Cátions dos metais de transição Cr, Cu, Fe e Mn foram escolhidos como dopantes. Os padrões de difração de raios X revelaram que a fase predominante para todas as amostras foi o anatásio, sendo que as amostras de TiO₂ puro e dopadas com Cr e Cu também possuíam rutilo em sua composição. O tamanho médio de cristalito calculado do material ficou entre aproximadamente 10 e 20 nm, o que indica que o material é nanoestruturado. Uma análise química da superfície mostrou que houve segregação dos dopantes nessa interface. A dopagem resultou em um aumento das áreas específicas de interface (superfície e contorno de grão) do TiO₂, que foi atribuído à segregação dos dopantes. A fotoatividade do material foi avaliada por meio da degradação do acetaminofeno (Paracetamol) e usando um LED monocromático com comprimento de onda na faixa do UV ($\lambda = 370$ nm). Os resultados indicaram que as dopagens com Cu e Mn pioraram a fotoatividade do TiO₂. Por outro lado, os dopantes Cr e Fe promoveram um aumento da fotoatividade do material. Em especial, o TiO₂ dopado com Cr foi o que apresentou melhores resultados com relação à degradação do acetaminofeno em fase aquosa.

Palavras-Chave: materiais cerâmicos, nanomateriaris, segregação, TiO₂, fotocatálise.

ABSTRACT

The polymeric precursor method (Pechini's Method) was used to synthesize Cr, Cu, Fe or Mn - doped titanium dioxide (TiO_2) at 350 °C for 19 h. The X-ray diffraction patterns showed that, with the exception of Fe-doped TiO_2 and Mn-doped TiO_2 , the samples presented both anatase and rutile in their phase composition, with anatase being the predominant phase in all cases. The calculated average crystallite size of the material was between approximately 10 and 20 nm, indicating that the material is nanostructured. Surface chemical analysis indicated that the dopant segregated at this interface. Specific interface areas increased when the material was doped. This was attributed to the dopant segregation. Photocatalysis tests were carried out using acetaminophen (Paracetamol) as organic tracer and a monochromatic LED with wavelength in the UV region ($\lambda = 370$ nm). The results indicated that the doping with Cu and Mn decreased the TiO_2 photoactivity. On the other hand, doping with Cr and Fe increased the TiO_2 photoactivity in terms of acetaminophen degradation. In particular, TiO_2 doped with Cr was the sample that showed the best results in the experimental conditions of these work.

Key words: ceramic materials, nanomaterials, segregation, TiO_2 , photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina dos principais polimorfos do TiO ₂ : (a) rutilo, (b) anatásio, (c) brookita. Na figura, as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas azuis representam átomos de titânio.....	17
Figura 2 – Diagrama de fases previsto para o TiO ₂ considerando a contribuição energética das interfaces.	22
Figura 3 – Esquema representativo de uma reação de fotocatálise. Na imagem (●) e (○) representam elétrons e buracos, respectivamente.	25
Figura 4 - Esquema representativo das reações redox possíveis.	27
Figura 5 – Representação de um nível de energia intermediário ocupado por dois elétrons (●) no interior do gap de energia de um semicondutor.....	29
Figura 6 – Esquema representativo do método de lixiviação seletiva.	35
Figura 7 – Configuração do experimento para avaliar a fotoatividade do material....	40
Figura 8 – Padrão de difração de raios X das amostras.	42
Figura 9 – Curvas de absorbância obtidas por DRIFT indicando as espécies adsorvidas na superfície do material.....	48
Figura 10 – Curvas de reflectância das amostras obtidas utilizando espectroscopia no UV-visível por reflectância difusa.	50
Figura 11 – Curvas de Tauc para estimativa do gap de energia.....	51
Figura 12 – Cor das amostras segundo o sistema CIE L*a*b*.	53
Figura 13 – Cor das amostras após calcinação a 350 °C por 19h.	54
Figura 14 – Curvas de degradação do acetaminofeno para o TiO ₂ puro e dopado. .	56
Figura 15 – Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e constantes cinéticas de pseudo primeira ordem corrigidas pela área específica de superfície do material (k^*_{ppo}).	57
Figura 16 - Esquema representativo da reação fotocatalítica proposta.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Soluções para Lixiviação.....	35
Tabela 2 – Composição química das amostras por FRX.	41
Tabela 3 – Parâmetros de rede e densidade teórica das amostras.	43
Tabela 4 – Composição de fases das amostras.....	43
Tabela 5 – Tamanho de cristalito do anatásio, do rutilo e médio das amostras.	44
Tabela 6 – Densidade das amostras por PHE.	45
Tabela 7 – Áreas de interface e relação entre as áreas específicas de CG e de superfície.....	46
Tabela 8 – Excesso de superfície dos dopantes nas amostras.....	47
Tabela 9 – Estimativa de E_g utilizando a correção usando de uma linha base.	52
Tabela 10 – Composição química completa das amostras.	69
Tabela 11 – Resultado de ICP-OES das soluções diluídas na técnica de lixiviação seletiva.....	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	16
3.1.1.	Síntese do TiO ₂	18
3.1.2.	Aplicações do TiO ₂	19
3.2.	TERMODINÂMICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	20
3.2.1.	Estabilidade de fases em TiO ₂ nanoestruturado.....	21
3.2.2.	Segregação de Dopantes	22
3.3.	FOTOCATÁLISE.....	24
3.3.1.	Absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco	25
3.3.2.	Adsorção de espécies e transferência de portadores de carga	26
3.3.3.	Reações de oxirredução.....	27
3.3.4.	Dessorção de produtos.....	28
3.4.	FOTOCATALISADORES DOPADOS COM CÁTIONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1.	SÍNTESE DO MATERIAL	31
4.1.1.	Preparo da resina	31
4.1.2.	Dopagem da resina	32
4.1.3.	Obtenção dos pós.....	32
4.2.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	33
4.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	33
4.4.	ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE POR ADSORÇÃO GASOSA	34
4.5.	LIXIVIAÇÃO SUPERFICIAL SELETIVA.....	35
4.6.	PICNOMETRIA DE GÁS.....	36

4.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRATERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	37
4.8. ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	38
4.9. COLORIMETRIA.....	38
4.10. FOTOATIVIDADE	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA.....	41
5.1.1. Composição química	41
5.1.2. Estrutura cristalográfica e composição de fases	42
5.1.3. Densidade	45
5.2. ANÁLISE DAS INTERFACES.....	45
5.2.1. Excesso de superfície.....	47
5.2.2. Espécies adsorvidas na superfície	48
5.3. ABSORÇÃO DE LUZ.....	49
5.4. FOTOATIVIDADE	55
6 CONCLUSÕES.....	59
7 TRABALHOS FUTUROS.....	60
8 REFERÊNCIAS	61
9 APÊNDICE	69
APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA A DOPAGEM DO MATERIAL.....	69
APÊNDICE B – COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMPLETA DAS AMOSTRAS.	69
APÊNDICE C – CÁLCULO DA DENSIDADE TEÓRICA BASEADO NOS PARÂMETROS DE REDE.....	70
APÊNDICE D – CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES.	70
APÊNDICE E – CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO.....	70
APÊNDICE F – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE DOPANTE NA SUPERFÍCIE	71

1 INTRODUÇÃO

A fotocatálise é definida como um processo catalítico ativado por luz no qual há a criação de pares elétron-buraco que atuarão em reações de oxi-redução na superfície de um sólido, normalmente um semicondutor (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais promissores e estudados para ser usado como fotocatalisador. Essa preferência pelo TiO_2 é justificada por este ser um material quimicamente estável, não tóxico e, principalmente, por apresentar elevada reatividade na decomposição de diversos poluentes (SCHNEIDER et al., 2014). Entretanto, a eficiência das reações fotocatalíticas envolvendo o dióxido de titânio ainda não é significativamente elevada (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017; YUAN; XU, 2015).

Atualmente, dois dos maiores problemas enfrentados pelo ser humano são a poluição do meio ambiente e falta de energias limpas para suprir a crescente demanda energética do mundo globalizado (SCHNEIDER et al., 2014). Nesse contexto, a fotocatálise é uma alternativa capaz de oferecer uma solução para esses dois problemas.

Em primeiro lugar, através da fotocatálise, é possível remover poluentes tanto em afluentes e rios (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991) quanto os gases atmosféricos poluentes, principalmente o CO_2 , que é amplamente associado como um dos principais causadores do aquecimento global (YUAN; XU, 2015). Em segundo lugar, as reações fotocatalíticas utilizam luz solar como fonte de energia, que é uma fonte de energia limpa, renovável, segura e abundante (SCHNEIDER et al., 2014). Além disso, há ainda a possibilidade de produção de combustíveis utilizando a fotocatálise, como por exemplo a fabricação de gás hidrogênio por meio da fotólise da água (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Diversas estratégias já foram adotadas na tentativa de melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . Pode-se citar como exemplos a combinação de dois ou mais semicondutores (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017), a utilização de materiais com diferentes morfologias (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017) e a dopagem do fotocatalisador com cátions e ânions (YUAN; XU, 2015). Essa última estratégia,

especificamente a dopagem com cátions, foi escolhida para ser abordada neste trabalho. O intuito é a utilização de cátions metais de transição que tenham valências variáveis e segregados na superfície do TiO₂ para atuarem como sítios de transferência de carga para as reações de fotocatálise.

2 OBJETIVOS

Este trabalho possui os seguintes objetivos:

- Sintetizar partículas de TiO₂ nanoestruturado dopadas com cátions dos metais de transição Cr, Cu, Fe e Mn.
- Caracterizar o material em termos de sua composição química, estrutura cristalina e de interfaces (superfície e contorno de grão).
- Avaliar a absorção de luz e a fotoatividade desses materiais, para determinar o efeito da dopagem na degradação fotocatalítica do acetaminofeno, popularmente conhecido como Paracetamol.
- Observar qual o dopante que apresentou a melhora mais significativa nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um material que apresenta comportamento de um semicondutor do tipo n (EARLE, 1942), ou seja, ele possui elétrons em excesso na sua estrutura. Isso ocorre porque os defeitos estruturais predominantes no TiO_2 são vacâncias de oxigênio (CANGIANI, 2003).

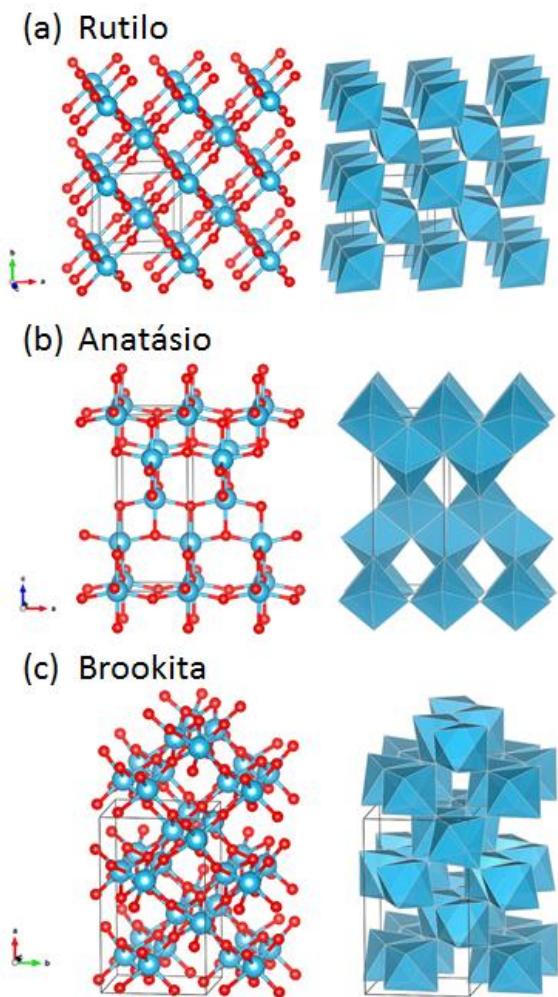
Assim como todos os semicondutores, o TiO_2 possui uma estrutura de bandas eletrônicas formada por uma banda de valência (BV) preenchida por elétrons separada energeticamente de uma banda de condução (BC) vazia; sem elétrons. No TiO_2 , a banda de valência é formada por orbitais 2p dos átomos de oxigênio e a banda de condução por orbitais 3d, 4s e 4d dos átomos de titânio (MA et al., 2014). O intervalo de energia que separa essas duas bandas é denominado banda proibida ou gap de energia (*band gap*) que é de 3,2 eV para o anatásio. Em semicondutores puros e livres de defeitos, não existem níveis energéticos no gap de energia. Isso significa que ele não é ocupado por elétrons (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Do ponto de vista cristalográfico, foram reportadas ao menos onze fases cristalinas para o TiO_2 . Contudo, as únicas que ocorrem em condições de pressão ambiente - próximas à pressão atmosférica - são o anatásio, a brookita e o rutilo. As demais fases ocorrem apenas sob alta pressão (HANAOR; SORRELL, 2011). Em materiais *bulk* - aqueles que não são nanoestruturados (seção 3.2) - o rutilo é a fase termodinamicamente mais estável para todas as temperaturas e pressões ($P \geq 0$) e o anatásio e a brookita são fases metaestáveis (HANAOR; SORRELL, 2011). Por outro lado, em materiais nanoestruturados, dependendo das condições de síntese, a fase mais estável pode ser o anatásio (ZHANG; BANFIELD, 2014).

O rutilo e o anatásio cristalizam no sistema tetragonal enquanto a brookita cristaliza no sistema ortorrômbico (ZHANG; BANFIELD, 2014). Apesar de possuírem células unitárias diferentes, o átomo de titânio tem coordenação octaédrica nessas três estruturas cristalinas (ZHANG; BANFIELD, 2014). A Figura 1 mostra as estruturas cristalinas dessas três fases principais do TiO_2 .

Por ser um composto de energia intermediária entre o rutilo e o anatásio, a brookita raramente ocorre sozinha. Além disso, ela é difícil de sintetizar, o que a torna o polimorfo menos estudado entre os três mais estáveis (HANAOR; SORRELL, 2011).

Figura 1 – Estrutura cristalina dos principais polimorfos do TiO₂: (a) rutilo, (b) anatásio, (c) brookita. Na figura, as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas azuis representam átomos de titânio.



Fonte: adaptada de ZHANG; BANFIELD, 2014.

Em termos de propriedades photocatalíticas, que é o foco deste trabalho, o anatásio é normalmente mais fotoativo que o rutilo pois promove uma melhor separação dos portadores de carga (HANAOR; SORRELL, 2011).

3.1.1. Síntese do TiO₂

O dióxido de titânio pode ser sintetizado por diversos métodos diferentes. Porém, três das rotas de síntese mais comumente encontradas na literatura são a precipitação simultânea (DA SILVA, 2016), a síntese por sol-gel (MAHY et al., 2016) e o método dos precursores poliméricos (DA SILVA et al., 2020).

A síntese por precipitação simultânea é um processo de nucleação e crescimento que depende da solubilidade dos cátions do óxido que se deseja sintetizar em solução. A técnica consiste em precipitar esses diferentes cátions na forma de hidróxidos. Essa precipitação pode ser feita controlando o pH, evaporando o solvente ou adicionando um agente de precipitação. Os hidróxidos precipitados são, então, calcinados para se obter os óxidos correspondentes a eles (DA SILVA, 2016).

O método sol-gel consiste em preparar uma suspensão coloidal (sol) a qual, por meio de reações de hidrólise e policondensação da solução precursora, será convertida em um gel (BRINKER; SCHERER, 1990); uma estrutura tridimensional bicontínua formada por uma fase sólida e uma líquida (HACKLEY; FERRARIS, 2001). Normalmente a solução precursora é composta por um alcóxido metálico (soluto), água e álcool (solventes). O gel é, então, calcinado para se obter o óxido.

O método dos precursores poliméricos é uma rota química baseada na patente de Maggio Pechini (PECHINI, 1967). Nesse método, um ácido carboxílico (normalmente ácido cítrico) reage com um sal metálico (cloreto, carbonatos, hidróxidos ou nitratos) formando um citrato metálico em que cátions metálicos estão complexados pelo ácido carboxílico. Adicionando-se um poli-álcool (normalmente etilenoglicol) a esse citrato metálico e mantendo o meio reacional em temperatura moderada (entre 80 e 150 °C), uma reação de poliesterificação ocorre. No final, tem-se uma resina contendo átomos metálicos complexados e distribuídos ao longo de toda a estrutura polimérica da resina. Com isso, são gerados diferentes pontos de cristalização quando a resina é pirolisada para formar o óxido correspondente ao cátion metálico (LESSING, 1989). Esse método possui algumas vantagens tais como (i) controle estequiométrico bastante preciso de dopantes e homogeneidade no produto final (LEE et al., 2003). Além disso, o método também permite a obtenção de pós nanoestruturados (CALIMAN, 2015).

Por esses motivos, o método dos precursores poliméricos foi escolhido como rota de síntese dos pós de TiO₂ neste trabalho.

3.1.2. Aplicações do TiO₂

O TiO₂ é um material barato, não-tóxico, quimicamente estável, não poluente e com o elevado índice de refração (HANAOR; SORRELL, 2011; MA et al., 2014). Sua boa estabilidade química, elevado índice de refração e absorção uniforme e limitada de luz visível faz com que o TiO₂ seja empregado como pigmento branco na indústria de tintas e de recobrimentos (ALI et al., 2018). O dióxido de titânio também possui uma boa biocompatibilidade, podendo ser utilizado na área da saúde como material constituinte de implantes dentários e ortopédicos (SITTIG, 1998).

Por fim, o TiO₂ se destaca por suas aplicações como fotocatalisador. Suas propriedades fotocatalíticas permitem que ele seja usado em uma gama de aplicações como: (i) realizar a fotólise da água para produzir H₂, reportada pela primeira vez por Fujishima e Honda e Honda em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972); (ii) fabricação de vidros autolimpantes (CEDILLO-GONZÁLEZ et al., 2014); (iii) descontaminação de afluentes líquidos (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991); (iv) purificação de ar (FUJISHIMA; ZHANG, 2006); e (v) produção de combustíveis através da redução fotocatalítica do CO₂ (YUAN; XU, 2015).

Neste trabalho, a fotoatividade do TiO₂ foi avaliada com base na degradação do acetaminofeno, popularmente conhecido como Paracetamol, sob radiação ultravioleta. A degradação desse fármaco é de interesse ambiental, uma vez que ele é muitas vezes encontrado como poluente em rios e seus afluentes (YANG; YU; RAY, 2009). Além disso, há estudos que demonstram que o TiO₂ é um material eficaz para degradar o Paracetamol (YANG; YU; RAY, 2008; ZHANG et al., 2008). Por fim, o acetaminofeno é usado como padrão para avaliar a atividade fotocatalítica de materiais em meio aquoso no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (AdOx), onde os testes de fotocatálise foram realizados (CASTANHEIRA et al., 2018; TRINDADE et al., 2018; RAMOS et al., 2017).

3.2. TERMODINÂMICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais nanoestruturados são materiais cuja estrutura é formada por cristalitos contendo pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica – geralmente menor que 100 nm – e que possuem grande área de interface específica (GLEITER, 2000). Além disso, nesses materiais uma quantidade significativa dos átomos que os compõem está localizada na superfície. Essa última característica muitas vezes faz com que materiais nanoestruturados tenham propriedades que diferem das observadas para o material *bulk* (CASTRO, 2013).

Uma interface é definida como um contorno entre duas fases imiscíveis em que pelo menos uma delas é uma fase condensada (HACKLEY; FERRARIS, 2001). Interfaces são interpretadas como defeitos estruturais bidimensionais cuja energia está associada à presença de ligações atômicas em aberto (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). No contexto deste trabalho, as interfaces podem ser divididas em dois grupos: interfaces sólido-sólido, denominadas contornos de grão (CG), e interfaces sólido-gás, denominadas superfícies.

Naturalmente, por possuir grande quantidade de interface e, por consequência, de excesso de energia, materiais nanoestruturados não estão em um estado energético de equilíbrio e tendem a crescer (CASTRO, 2013). Esse crescimento ocorre por um processo de eliminação de interfaces, que resultará na diminuição da energia livre do sistema (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

Termodinamicamente, um sistema formado por materiais nanoestruturados pode ser descrito pela Equação 1 (CASTRO, 2013):

$$G_{sis} = G_{bulk} + \sum_i \gamma_i \cdot dA_i \quad \text{Equação 1}$$

onde G_{sis} é a energia livre de Gibbs do sistema; G_{bulk} é a energia livre de Gibbs do material *bulk* (sem interfaces); e γ_i e A_i são a energia e a área da interface *i*.

O termo somatório na energia livre do sistema ($\sum_i \gamma_i \cdot dA_i$) é devido à grande área de interfaces que materiais nanoestruturados possuem em comparação aos materiais *bulk*. Para materiais *bulk* essas áreas são bem menores, o que torna a contribuição energética das interfaces para a energia livre total do sistema desprezível (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

3.2.1. Estabilidade de fases em TiO₂ nanoestruturado

Como brevemente mencionado anteriormente, a estabilidade de fases é diferente para o TiO₂ *bulk* e o TiO₂ nanoestruturado. Para o TiO₂ *bulk* a fase mais estável é o rutilo. Entretanto, em TiO₂ nanoestruturado o anatásio pode ser a fase mais estável dependendo das condições de síntese e do tamanho de partícula (ZHANG; BANFIELD, 2014). Isso ocorre justamente porque para materiais nanoestruturados as contribuições energéticas das interfaces são significativas (CASTRO, 2013).

Assim, termodinamicamente, a transição de fase anatásio → rutilo (abreviada para ana → rut) pode ser expressa com base na Equação 1 descrita anteriormente:

$$\Delta G_{ana-rut} = \Delta G_{ana-rut}^{bulk} + (\gamma_s^{rut} \cdot A_s^{rut} - \gamma_s^{ana} \cdot A_s^{ana}) \quad \text{Equação 2}$$

onde $\Delta G_{ana-rut}$ é a variação de energia livre de Gibbs da transformação de fases para sistemas nanoestruturados e $\Delta G_{ana-rut}$ é a variação da energia livre da transformação de fases para sistemas *bulk*. Para fins práticos, considerou-se apenas a contribuição das energias de superfície (γ_s) – que são mais energéticas que os contornos de grão – e as áreas de superfície (A_s) na equação.

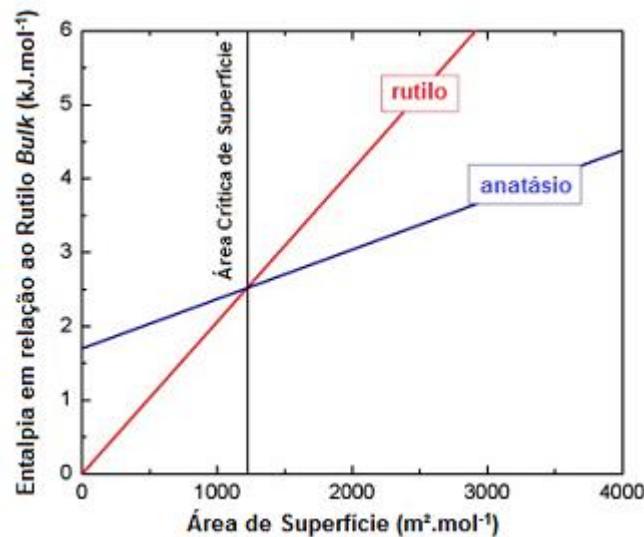
Sabendo as energias de superfície para o rutilo e para o anatásio, é possível prever um diagrama de fases para o TiO₂ em função da área específica de superfície (Figura 2). Com base nesse diagrama, pode-se perceber que existe uma área de superfície crítica acima da qual o anatásio passa a ser a fase mais estável. É importante ressaltar que análises levando em consideração também a área específica de contorno de grão é igualmente possível e, para tal, um diagrama de fases tridimensional seria necessário (CASTRO, 2013).

Essa tendência do anatásio ser mais estável que o rutilo para áreas de superfície maiores e, por consequência, tamanhos de partícula menores já foi experimentalmente constatada. Gribb e Banfield, por exemplo, verificaram que o anatásio era a fase mais estável para partículas menores que aproximadamente 15 nm e que essa estabilidade praticamente não dependia nem da temperatura nem do tempo de reação (GRIBB; BANFIELD, 1997). Porém, a estabilidade do anatásio dependerá não somente da área de superfície, mas também da área de CG

(CASTRO, 2013). Assim, uma análise levando em conta somente a superfície pode levar a conclusões equivocadas.

Além da área de interfaces (superfície e CG) outros fatores também podem interferir na estabilidade de fases do TiO₂. Dentre estes, pode-se citar o formato das partículas, a atmosfera em que foi feita a síntese e a presença de impurezas (dopantes ou impurezas provenientes das matérias-primas ou reagentes utilizados para síntese do material) (DA SILVA; HOTZA; CASTRO, 2017; GANDELMAN et al., 2018; HANAOR; SORRELL, 2011; SILVA, 2016).

Figura 2 – Diagrama de fases previsto para o TiO₂ considerando a contribuição energética das interfaces.



Fonte: adaptada de CASTRO, 2013.

3.2.2. Segregação de Dopantes

Um aditivo ao ser introduzido em um material pode formar uma solução sólida, segregar nas interfaces (superfície ou CG) ou, ainda, nuclear uma segunda fase (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

Contudo, o fenômeno de interesse para o presente estudo é a segregação de dopantes em interfaces, especialmente na superfície. Essa segregação está diretamente relacionada à estabilidade de materiais nanoestruturados (WU et al.,

2014). Como mencionado anteriormente, essa classe de materiais tende a crescer por um processo de eliminação de interfaces, de modo a diminuir a energia livre do sistema. Quando um dopante é adicionado ao material, as energias de interfaces podem ser alteradas, fazendo com que o processo de eliminação de interfaces seja retardado ou até mesmo reprimido (CASTRO; GOUVÊA, 2016). Dessa forma, o material consegue se manter nanoestruturado.

Termodinamicamente, a diminuição de energia de interfaces por meio da introdução de um dopante pode ser descrita pela Equação 3, que é uma extensão da isoterma de adsorção de Gibbs. É importante ressaltar que essa equação é válida apenas para sistemas diluídos, ou seja, quando se tem baixa concentração de dopantes, normalmente menor que 5 mol%, (KRILL; EHRHARDT; BIRRINGER, 2005), como é o caso do estudo realizado neste trabalho.

$$\gamma_i = \gamma_0 - \Gamma_i \cdot \Delta G_{seg} \quad \text{Equação 3}$$

onde γ_i é a energia de um interface i com o dopante segregado; γ_0 é a energia de interface sem o dopante; ΔG_{seg} é a energia livre de segregação do dopante; e Γ_i é o termo de excesso desse dopantes na interface i considerada. Γ_i pode ser calculado pela razão n_i/A_i , sendo n_i o número de mols do dopante nessa interface e A é a área dessa interface.

Entretanto, a energia livre de segregação pode ser aproximada pela entalpia de segregação (ΔH_{seg}), desconsiderando a contribuição entrópica para a energia de segregação. Sendo assim, a Equação 3 pode ser reescrita, resultando na Equação 4 abaixo (CASTRO; GOUVÊA, 2016; KRILL; EHRHARDT; BIRRINGER, 2005):

$$\gamma_i \cong \gamma_0 - \Gamma_i \cdot \Delta H_{seg} \quad \text{Equação 4}$$

A entalpia de segregação (ΔH_{seg}), por sua vez, pode ser decomposta em quatro termos segundo a Equação 5 (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003):

$$\Delta H_{seg} = \Delta H_\gamma + \Delta H_\varepsilon + \Delta H_\omega + \Delta H_\phi \quad \text{Equação 5}$$

O termo ΔH_γ representa a diferença entre as energias de superfície do dopante e do material hospedeiro. ΔH_ε é a energia associada à deformação elástica causada na rede cristalina por conta da diferença entre o raio iônico (ou atômico) do material hospedeiro e do dopante. Já o termo ΔH_ω é a parcela da energia associada à interação

química entre o dopante e os átomos do material hospedeiro. Por fim, ΔH_ϕ é o termo que representa o potencial eletrostático levando em consideração que há compensação de cargas no sistema após a dopagem. Esse último termo é aplicado especialmente para materiais que exibem comportamento semicondutor e leva em consideração a diferença de valência entre o cátion - ou ânion - dopante e o cátion - ou ânion - que forma a rede cristalina do semicondutor (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003).

A segregação de dopantes, além de reduzir a energia de interface, pode também interferir na cinética de crescimento de partículas. Quando ele está segregado em uma interface, o dopante age como obstáculo para a difusão atômica, diminuindo o coeficiente de difusão e, consequentemente, retardando o crescimento das nanoestruturas (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

3.3. FOTOCATÁLISE

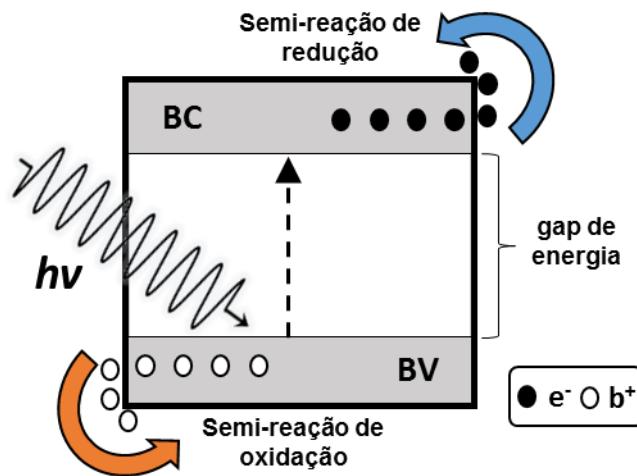
Fotocatálise é um processo catalítico que envolve a absorção de fótons por um material (fotocatalisador) e pelo menos um par de reações de oxirredução. Essas reações ocorrem entre moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador e portadores de carga (elétrons e buracos) gerados por conta da absorção dos fótons. Os elétrons (e^-) participam das semi-reações de redução e os buracos (b^+) das semi-reações de oxidação (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Os fotocatalisadores normalmente são materiais semicondutores, porque essa classe de materiais é capaz de absorver fótons com energia maior ou igual à energia do seu gap de energia, promovendo a excitação de elétrons da BV para a BC com a consequente criação de buracos na BV (FOX; DULAY, 1993).

Os processos fotocatalíticos podem ser divididos em quatro etapas principais: absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco, adsorção de espécies reativas e transferência de pares elétron buraco, reações de oxirredução e dessorção dos produtos.

A Figura 3 representa esquematicamente uma reação de fotocatálise genérica.

Figura 3 – Esquema representativo de uma reação de fotocatálise. Na imagem (●) e (○) representam elétrons e buracos, respectivamente.



3.3.1. Absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco

Como mencionado anteriormente, materiais com comportamento semicondutor são capazes de absorver fótons com energia igual ou maior que a energia correspondente ao seu gap de energia, gerando, assim, pares elétron-buraco.

Após serem fotogerados, os portadores de carga (e^- e b^+) podem (i) ser transferidos para espécies adsorvidas na superfície do material; (ii) ficar aprisionados na superfície e/ou no *bulk* do material; e/ou (iii) recombinar em sítios de aprisionamento (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Em processos photocatalíticos eficientes, elétrons e buracos devem ser separados e migrar para a superfície, de modo que a recombinação seja evitada e que possam ser usados nas semi-reações da fotocatálise (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). O aprisionamento de portadores de carga na superfície também pode ser benéfico, porque pode haver um aumento da probabilidade do portador de carga ser transferido para uma espécie adsorvida, diminuindo a taxa de recombinação (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

A eficiência da fotocatálise é comumente atribuída a essa etapa do processo e é denominada rendimento quântico (RQ) que é determinada por meio da Equação 6, que é a razão entre o número de portadores de carga fotogerados ativos (ou disponíveis) e o número de fótons absorvidos (YUAN; XU, 2015).

$$RQ = \frac{n^{\circ} \text{ de portadores de carga disponíveis}}{n^{\circ} \text{ de fóttons absorvidos}}$$
Equação 6

Apesar de um fóton ser capaz provocar a excitação de um elétron, essa eficiência sempre será menor do que a unidade. Isso ocorre porque fóttons com energia muito elevada muitas vezes não geram um par elétron-buraco ativo. Em vez disso, sua energia é dissipada no material na forma de energia térmica. Estudos com células fotovoltaicas convencionais demonstraram que existe um limite termodinâmico de 33% para a eficiência photocatalítica (YU et al., 2012).

Uma das limitações do processo de absorção de luz é que a fotocatálise não é muito eficiente quando a luz solar é utilizada como fonte de energia (YUAN; XU, 2015). A maioria dos semicondutores consegue absorver apenas fóttons com energia correspondente à região do ultravioleta, que representa somente 4% do espectro solar, aproximadamente (YUAN; XU, 2015). Portanto, desenvolver semicondutores capazes de gerar portadores de carga usando radiação menos energética é um dos desafios para tornar a fotocatálise um processo mais eficiente usando a luz do sol como fonte de energia (SHEN et al., 2011). Se o semicondutor for capaz de absorver luz na região do visível, por exemplo, 43% do espectro solar poderá ser aproveitado (SHEN et al., 2011).

3.3.2. Adsorção de espécies e transferência de portadores de carga

Termodinamicamente, o fenômeno de adsorção pode ser explicado por meio da variação da energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Trata-se de um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) em que a variação de entropia é negativa ($\Delta S < 0$). Como consequência, a entalpia de adsorção também é negativa. Portanto, a adsorção é um processo exotérmico e termodinamicamente favorável (SCHMAL, 2016). Apesar de ser termodinamicamente favorável, para que a adsorção ocorra é necessário que a superfície do photocatalisador e a espécie que será adsorvida tenham afinidade (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Dependendo da natureza da espécie adsorvida, será transferido para ela um elétron, um buraco ou nenhum dos dois. Uma espécie acceptora de elétrons, por exemplo, poderá capturar elétrons acumulados na superfície do photocatalisador. Por sua vez, uma espécie doadora de elétrons poderá capturar as cargas positivas – buracos – acumuladas na superfície do photocatalisador (SOHN; HUANG;

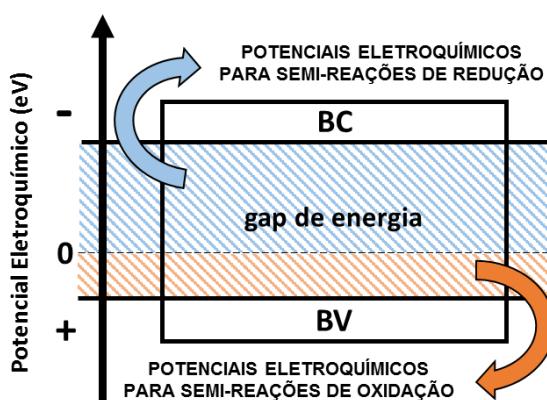
TAGHIPOUR, 2017). Porém, deve-se destacar que essa transferência de cargas não é necessariamente permanente e os portadores de carga podem ser transferidos novamente para o photocatalisador (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

3.3.3. Reações de oxirredução

Após a transferência de elétrons fotogerados da BC do semicondutor para uma espécie acceptora de elétrons adsorvida na superfície, essa espécie pode ser reduzida, dando origem a um radical aniónico. Entretanto, essa reação só ocorrerá se o potencial eletroquímico de redução do aceptor de elétrons for menos negativo que o potencial eletroquímico da BC do semicondutor. Por sua vez, buracos fotogerados presentes na superfície do semicondutor podem oxidar espécies doadoras de elétrons adsorvidas, formando radicais catiônicos. Contudo, essa reação só será possível se o potencial eletroquímico de oxidação da espécie doadora de elétrons for menos positivo que o potencial eletroquímico da BV do semicondutor (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

A Figura 4 representa a faixa de potenciais eletroquímicos em que as semi-reações de oxidação e redução são possíveis para um semicondutor genérico.

Figura 4 - Esquema representativo das reações redox possíveis.



Os radicais iônicos formados como produtos das semi-reações de redução e oxidação podem reagir entre si e/ou com outras espécies adsorvidas na superfície. Todavia, esses radicais também podem ser perdidos ou pela transferência das cargas

adquiridas de volta para a superfície do semicondutor ou por serem dessorvidos para o meio reacional antes de reagirem (FOX; DULAY, 1993).

Considerando essas possibilidades, tem-se que a semi-reação de oxidação será cineticamente possível apenas se a taxa de formação de radicais catiônicos for similar à sua taxa de perda. Semelhantemente, a semi-reação de redução só será cineticamente possível se a taxa de formação de radicais aniônicos for comparável à taxa de perda desses radicais (FOX; DULAY, 1993).

3.3.4. Dessorção de produtos

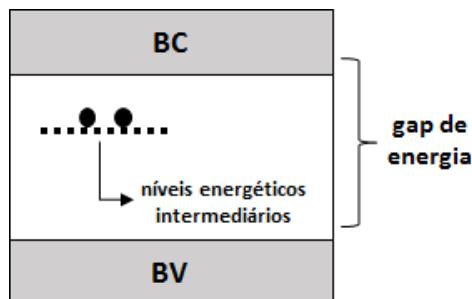
A dessorção consiste na última etapa do processo photocatalítico. Se a dessorção dos produtos não ocorrer, estes permanecem ocupando sítios de adsorção, impedindo que novas espécies adsorvam na superfície do semicondutor para reagir. Além disso, os produtos formados podem se decompor formando radicais aniônicos e catiônicos novamente (MARSZEWSKI et al., 2015). Portanto, é necessário que os produtos dessorvam rapidamente da superfície.

É importante ressaltar que a dessorção não é um processo termodinamicamente espontâneo (SCHMAL, 2016), o que implica em outra barreira que se deve superar para se obter um processo photocatalítico eficiente.

3.4. FOTOCATALISADORES DOPADOS COM CÁTIONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A dopagem com cátions de metais de transição pode modificar a estrutura de bandas eletrônicas de um semicondutor. Isso ocorre porque a estrutura eletrônica do dopante é diferente da estrutura eletrônica dos átomos presentes no material hospedeiro. Essa diferença causa perturbações nas bandas eletrônicas do semicondutor, principalmente na banda de condução, que é formada por orbitais do titânio. Como resultado, níveis intermediários de energia – ocupados por elétrons do cátion usado como dopante – são criados no gap energia do semicondutor (YUAN; XU, 2015), como ilustrado pela Figura 5.

Figura 5 – Representação de um nível de energia intermediário ocupado por dois elétrons (●) no interior do gap de energia de um semicondutor.



Os elétrons que ocupam esses níveis de energia na banda proibida podem ser excitados para a BC do semicondutor por meio da absorção de fótons ou promoção térmica. Assim, o semicondutor será capaz de absorver fótons com energia menor que a energia de seu gap de energia. Em alguns casos, essa absorção de luz pode ocorrer na região do visível do espectro eletromagnético (SCHNEIDER et al., 2014). Além disso, esses elétrons podem capturar buracos fotogerados concentrados na BV do semicondutor, diminuindo a taxa de recombinação dos portadores de carga (SCHNEIDER et al., 2014).

Portanto, a dopagem com metais de transição é uma estratégia a ser explorada como uma tentativa de superar dois dos principais obstáculos enfrentados para se ter uma fotocatálise mais eficiente utilizando semicondutores como photocatalisadores e luz solar como fonte de energia: absorção de luz limitada à região do ultravioleta e recombinação dos portadores de carga.

Cátions dos metais de transição cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn) – todos metais que assumem mais de uma valência (HALKA; NORDSTROM, 2010) – foram escolhidos para a dopagem neste trabalho. Assim, sempre que se encontram em um estado de oxidação que não é o mais estável, podem funcionar como aceptores ou doadores de elétrons, possivelmente favorecendo o transporte de elétrons e buracos e a separação de cargas (SCHMAL, 2016).

A dopagem com Mn já foi associada à melhora na atividade photocatalítica do TiO₂ (BINAS et al., 2012; DENG et al., 2011). Essa mesma tendência também foi observada quando o TiO₂ foi dopado com Cr (ANPO; TAKEUCHI, 2003), Cu (XIN et al., 2008) e Fe (RANJIT; VISWANATHAN, 1997). Nos dois últimos casos, essa melhora foi atribuída ao fato do Cu e do Fe atuarem como centros de captura de elétrons, diminuindo a taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados.

Entretanto, observou-se que havia uma concentração máxima de dopante capaz de gerar esse efeito benéfico. Para concentrações maiores que essa, tanto o Fe quanto o Cu atuaram como centros de recombinação de pares elétron-buraco.

Assim como observado para a dopagem com cátions de Cr (PENG; HUANG; HUANG, 2012), os cátions de Cu (XIN et al., 2008), Fe (RANJIT; VISWANATHAN, 1997) e Mn (BINAS et al., 2012; DENG et al., 2011) também aumentaram a faixa de absorção de luz do TiO₂.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas seções seguintes deste capítulo estão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção do pó de dióxido de titânio dopado com cátions de metais de transição. Além disso, encontram-se também descritos detalhadamente os métodos empregados para caracterizar o material, apresentando seus princípios e equipamentos e parâmetros analíticos utilizados.

4.1. SÍNTESE DO MATERIAL

4.1.1. Preparo da resina

Para a síntese do material, escolheu-se o método dos precursores polimérico baseado na patente de Maggio Pechini (PECHINI, 1967).

Os reagentes isopropóxido de titânio IV - $C_{12}H_{28}O_4Ti$ - 97% (Sigma-Aldrich), monoetilenoglicol P.A. – $C_2H_6O_2$ – 99,0% (Synth) e ácido cítrico anidro P.A. – $C_6H_8O_7$ - 99,5% (Synth) foram utilizados no preparo da resina em proporções mássicas iguais a 19,4%, 45,4% e 35,2%, respectivamente (DA SILVA et al., 2019, 2020).

Inicialmente, o monoetilenoglicol foi adicionado em um bêquer e aquecido até 40°C. Então, adicionou-se lentamente o isopropóxido e titânio IV, até sua total dissolução. A temperatura foi aumentada para 70°C e o ácido cítrico foi adicionado paulatinamente, até ser observada sua total dissolução. Em seguida, a resina foi aquecida até 120°C, temperatura em que ocorre a reação de poliesterificação da cadeia, e mantida nessa temperatura por cerca de 1 h. Todas as etapas foram feitas sob agitação utilizando um agitador magnético.

Para avaliar o rendimento da resina, fez-se uma termogravimetria. Para isso, cinco cadinhos com ~2 g de resina foram usados. Essas amostras foram colocadas em um forno mufla a 900°C por 5h. O pó formado foi pesado e o rendimento da resina foi calculado pela razão entre a massa desse pó e a massa de resina inicial.

4.1.2. Dopagem da resina

Os dopantes escolhidos para este trabalho foram cátions dos metais de transição Cr, Cu, Fe e Mn. Para cada um deles, uma solução com concentração 0,2 M de cátion metálico foi preparada dissolvendo uma quantidade apropriada do nitrato do metal de transição em uma solução 0,1 M HNO₃. A análise química dessas soluções foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), marca Horiba, modelo Ultima Expert. Os resultados da análise química foram utilizados para calcular a quantidade de solução a ser adicionada à resina para obter o material dopado.

Para cada dopante, separou-se um bêquer com massa conhecida de resina. Em seguida, adicionou-se um volume de solução contendo o dopante, de modo que, após a pirólise da resina, a concentração do dopante na amostra fosse igual a 1 mol%. A resina dopada foi, então, homogeneizada a ~50 °C sob agitação com agitador magnético.

Os cálculos utilizados para fazer a dopagem do material estão detalhados no Apêndice A.

4.1.3. Obtenção dos pós

O processo de obtenção dos pós ocorreu em duas etapas. A primeira delas foi a pirólise da resina, que foi realizada a 350°C por 240 minutos com o objetivo de eliminar a matéria orgânica e a água contidas na resina. Os pós obtidos após essa primeira etapa foram desaglomerados usando um pistilo e um almofariz. Em seguida, eles foram colocados novamente no forno a 350°C, porém, agora, por 900 minutos. Essa segunda etapa visa eliminar o restante da matéria orgânica e estabilizar o tamanho de partícula do material. Por fim, os pós foram novamente desaglomerados com auxílio de um pistilo e um almofariz.

4.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (FRX) consiste em bombardear uma amostra com elétrons de alta energia capazes de ejetar elétrons das camadas eletrônicas mais internas dos átomos. Quando isso ocorre, um elétron localizado em camadas mais externas ocupa o espaço deixado pelo elétron ejetado e libera energia na forma de radiação eletromagnética, normalmente raios X (WEST, 2014). Um espectro de emissão é, então, registrado. Com base na posição dos picos desse espectro é possível determinar os elementos presentes na amostra, porque cada elemento possui um espectro distinto. A intensidade desses picos é usada para determinar a composição química da amostra (WEST, 2014).

As determinações de composição química por FRX foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP. As concentrações de cada elemento químico foram medidas em amostra prensada. Para isso, um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo *Zetium* da marca *Malvern Panalytical* foi usado.

4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise por difração de raios X (DRX) é feita irradiando uma amostra com um feixe de raios X monocromático e variando seu ângulo de incidência. À medida que o ângulo de incidência varia, a intensidade dos feixes difratados pelos átomos da amostra é registrada e o padrão de difração de raios X é obtido. Quando a interferência é construtiva, feixes com maior intensidade são emitidos e a Lei de Bragg (Equação 7) é válida. Dessa forma é possível calcular a distância entre planos interatômicos da amostra, obtendo-se informações sobre sua estrutura cristalina (SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Equação 7

onde d_{hkl} é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência dos raios X, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um inteiro que representa a ordem de difração.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP. Utilizou-se um difratômetro *Panalytical – Empyrean* com radiação

Cu- K_α ($\lambda = 1,5406$ nm) operando a 45 kV e 40 mA com um passo angular de 0,02°, tempo por passo de 400 s e uma faixa de ângulos de varredura (2θ) entre 5 e 90°. Os padrões de difração de raios X foram analisados com auxílio do software *X'Pert HighScore Plus (Panalytical)*. A quantificação de fases (quando se formou anatásio e rutilo), os tamanhos de cristalito e os parâmetros de rede das amostras foram calculados utilizando o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969). Para isso, uma amostra de aluminato de magnésio (ficha cristalográfica COD 96-900-3482) foi usada como padrão.

4.4. ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE POR ADSORÇÃO GASOSA

A área específica de superfície foi determinada por adsorção de N₂ empregando o método BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A análise é feita colocando um pó seco em um tubo de ensaio, que é introduzido em um recipiente contendo N₂ líquido. O tubo é então conectado a uma câmara de circulação de gás, cujo volume é conhecido, contendo um medidor de pressão. Inicialmente, o tubo de ensaio é preenchido com gás He, assumindo que não ocorrerá adsorção, e uma pressão P_{He} é medida. Em seguida, o gás He é retirado e o recipiente é preenchido com N₂, que adsorve em multicamadas, fazendo com que a câmara fique sob uma pressão P_{N2} diferente de P_{He}. Com base nessas diferenças de pressão é possível obter isotermas de absorção, que são usadas para calcular o volume de uma única camada de gás adsorvida (monocamada) e, em seguida, a área específica de superfície do material.

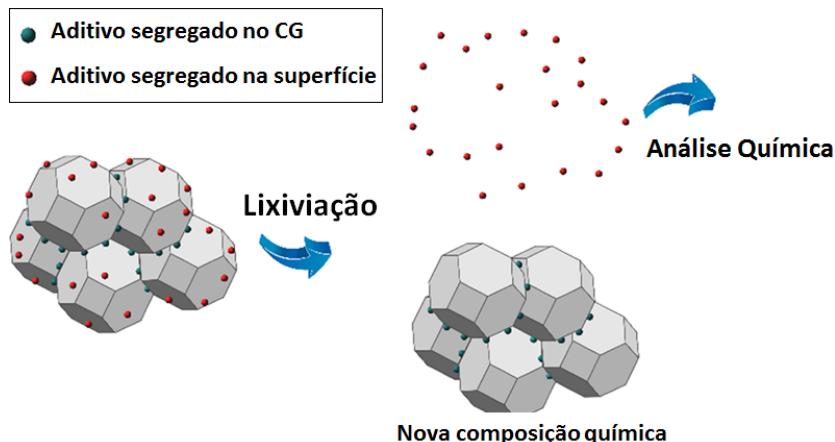
Antes de fazer a análise de área específica de superfície por BET, as amostras passaram por um pré-tratamento a 300°C por ~15 h sob vácuo (~1 milibar), a fim de remover espécies adsorvidas na superfície.

Para a determinação das áreas específicas de superfície foi utilizado um equipamento *Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, Micromeritics*. Para a etapa de pré-tratamento, utilizou-se uma câmara de vácuo *VacPrep 061, Micromeritics*. Todas as medidas de área específica de superfície foram realizadas no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da POLI-USP.

4.5. LIXIVIAÇÃO SUPERFICIAL SELETIVA

A lixiviação superficial seletiva consiste em utilizar soluções ácidas capazes de solubilizar o dopante na superfície sem que o pó do material seja dissolvido (DA SILVA et al., 2019; GANDELMAN et al., 2018; GOUVÊA; CASTRO; PEREIRA, 2009). A Figura 6 representa esquematicamente o princípio por trás desta técnica. Para isso, preparou-se uma solução contendo aproximadamente 100 mg da amostra e 2 g de uma solução para a lixiviação em um eppendorf de 2 mL. As soluções usadas para cada amostra estão indicadas na Tabela 1.

Figura 6 – Esquema representativo do método de lixiviação seletiva.



Fonte: adaptada de DA SILVA et al., 2019.

Tabela 1 – Soluções para Lixiviação.

Dopante	Soluções
Cr	Água Régia (1:3 de HNO ₃ :HCl em volume)
Cu	0,1 M HNO ₃ em água
Fe	Água Régia (1:3 de HNO ₃ :HCl em volume)
Mn	0,1 M HNO ₃ em água

O eppendorf foi colocado em um agitador ultrassom por 1 h, a fim de garantir a solubilização dos dopantes na superfície. Após isso, a solução foi centrifugada por 20 minutos a 13000 rpm (10390 g). Por fim, aproximadamente 1 g de sobrenadante da solução centrifugada foi diluído em 10 g de água deionizada.

As análises das concentrações das soluções diluídas foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Spectro, modelo Acros.

4.6. PICNOMETRIA DE GÁS

A picnometria gasosa é baseada na lei de Boyle, que estabelece que o produto entre volume e pressão de um gás ideal é constante para uma mesma temperatura e quantidade de gás. As análises são feitas utilizando um picnômetro, que consiste em duas câmaras com volume conhecido contendo um medidor de pressão. Inicialmente, uma amostra com massa conhecida e volume V_x é colocada em uma das câmaras. Essa câmara, com volume V_1 , é então preenchida com um gás inerte até que uma pressão P_1 seja alcançada. Em seguida, uma válvula que conecta as duas câmaras é aberta e o gás se expande para a outra câmara, com volume V_2 , e uma nova pressão P_2 é registrada. O volume da amostra é calculado pela relação descrita pela Equação 8. Assim, como a massa é conhecida, pode-se obter a densidade da amostra (WEBB; ORR; CORPORATION, 1997).

$$P_1(V_1 - V_x) = P_2(V_1 + V_2 - V_x) \quad \text{Equação 8}$$

O gás utilizado foi o gás He, pois ele se comportar como um gás ideal e é inerte e suficientemente pequeno para penetrar possíveis poros presentes na amostra. Nesse caso, a técnica é comumente denominada picnometria de hélio (PHE).

As medidas de densidade dos pós por picnometria de hélio foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP. O equipamento utilizado foi um picnômetro da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*. As análises foram feitas em alíquotas previamente secas em estufa a 105°C por 12 h e com 200 ciclos de purgas, para garantir maior purificação da amostra.

4.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a amostra é irradiada com um feixe de raios infravermelhos. As frequências associadas a essa radiação (10^{12} - 10^{13} Hz) são equivalentes às frequências de vibração características de ligações químicas. Quando as frequências de vibração e da radiação são iguais e o momento de dipolo da ligação muda, a radiação é absorvida (PAVIA et al., 2015). O caminho óptico do feixe resultante da interação do feixe incidente com a amostra produz um interferograma, que é interpretado pelo espetrômetro. Em espetrômetros com transformada de Fourier, as diferentes frequências de absorção individuais do interferograma são separadas, resultando em um espectro que relaciona a intensidade (absorbância ou transmitância) do sinal detectado com a frequência (ou número de onda) da radiação incidente (PAVIA et al., 2015). Como cada ligação vibra com uma frequência específica, é possível utilizar o espectro gerado para fazer análises qualitativas.

O feixe de raios infravermelhos pode interagir de quatro formas diferentes com a amostra. Ele pode ser absorvido, transmitido, refletido ou espalhado. Para analisar espécies químicas presentes na superfície do material, utiliza-se a espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT). Nessa variação da técnica FTIR, a porção do feixe que foi espalhada (refletida difusamente) é analisada com o auxílio de coletores ópticos programados para rejeitar a radiação refletida especularmente (LARKIN, 2011).

As análises por espectroscopia no infravermelho foram feitas no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da POLI-USP. Utilizou-se um espetrômetro óptico *Thermo Scientific Nicolet 6700* contendo um *beamsplitter* de ZnSe, um detector DTGS-KBr e com uma janela de KBr. O equipamento fornece uma capacidade de varredura de 500 a 5000 cm⁻¹. Foram feitas 128 varreduras por amostra. As amostras foram preparadas colocando o pó em um porta-amostras, de modo que a formar uma camada lisa e plana na superfície.

4.8. ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

Nessa técnica, uma amostra é irradiada com radiação cuja energia se encontra na faixa do UV-visível do espectro eletromagnético. A absorção dessa radiação pela amostra está associada à excitação de elétrons em bandas eletrônicas ou em níveis energéticos entre essas bandas (níveis energéticos localizados). A radiação incidente pode ser transmitida, absorvida e/ou refletida (especularmente ou difusamente). Na espectroscopia no UV-visível por reflectância difusa (UV-vis DRS), a porção da radiação refletida difusamente é analisada. O espectro de reflectância é gerado com o auxílio de uma esfera integradora, que consiste em uma esfera oca cuja parede interna é revestida com um material capaz de refletir intensamente toda a radiação com comprimentos de onda de interesse (BLITZ, 1998).

As análises utilizando esta técnica foram feitas no Laboratório de Processos Catalíticos (LaPCat) do Departamento de Engenharia Química da POLI-USP. Fez-se uso de um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca *Shimadzu*, modelo *UV-3600i Plus*, com esfera integradora. Uma pastilha densa de sulfato de bário (BaSO_4) foi utilizada para a coleta do *background*. As amostras foram preparadas espalhando e compactando o pó sobre uma pastilha densa de BaSO_4 , de modo a formar uma camada lisa e plana na superfície do porta-amostras.

4.9. COLORIMETRIA

A análise da cor do material foi feita usando um colorímetro *MiniScan XE PLUS* da marca *HunterLab* no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da POLI-USP. A cor foi determinada segundo o padrão CIE $L^*a^*b^*$ de 1976 (SCHANDA, 2007) utilizando como iluminante padrão a luz do dia (D_{65}) e um observador padrão com ângulo de 10°. O equipamento foi calibrado com uma placa padrão branca e uma placa padrão preta, ambas fornecidas pela *HunterLab*. As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.10. FOTOATIVIDADE

Inicialmente, uma solução 5 ppm de acetaminofeno foi preparada. Uma alíquota de 0,2 mL dessa solução foi diluída em 0,8 mL de água destilada para se obter uma solução de referência, que foi utilizada para avaliar a cinética da reação.

Em seguida, colocou-se aproximadamente 10 mg de amostra e 8 mL da solução 5 ppm de acetaminofeno em um tubo de ensaio sobre uma placa. Um agitador magnético foi usado para manter as partículas em suspensão e dispersas na solução durante toda análise. A solução foi mantida sob agitação e sem iluminação por luz UV durante 30 minutos, de modo que um equilíbrio entre adsorção e dessorção de reagentes na superfície da amostra pudesse ser estabelecido. Então, a solução foi iluminada com radiação ultravioleta utilizando um LED monocromático ($\lambda = 370\text{ nm}$) que forneceu uma irradiância média de $4,46\text{ mW.cm}^{-2}$. Durante 2 h e em intervalos regulares de 15 minutos, coletou-se 0,2 mL da solução contida no tubo de ensaio e a diluiu em um vial com 0,8 mL de água destilada, obtendo uma solução com proporção volumétrica igual à solução de referência. Uma seringa contendo um filtro foi usada para transferir esse 1 mL para um outro vial, para minimizar possíveis contaminações da solução com a amostra e outras impurezas.

O mesmo procedimento foi repetido para todas as amostras. Além disso, todo o ensaio foi feito em uma sala escura, de modo a desconsiderar os efeitos de iluminação externa na cinética de reação.

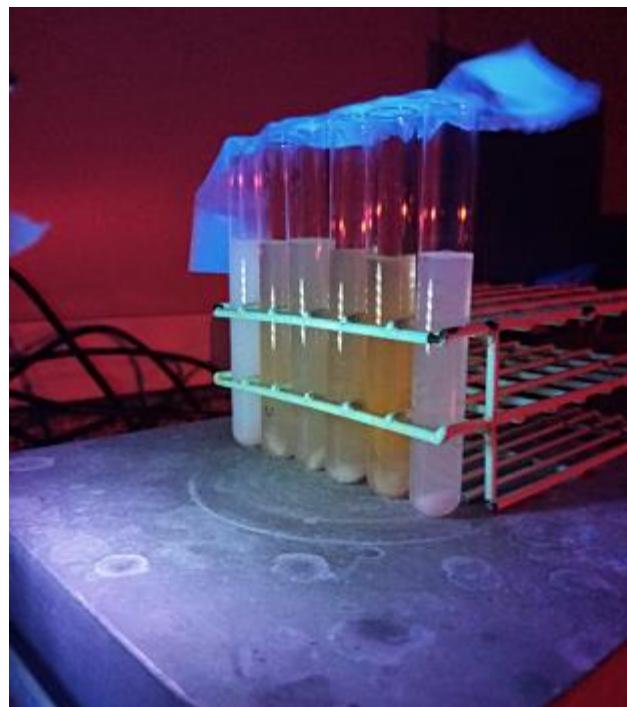
A concentração das soluções foi avaliada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) utilizando um cromatógrafo *UFLC LC 20AD* da marca *Shimadzu* com detecção de absorção de radiação ultravioleta. Como a concentração da solução de referência é conhecida (C_0), a partir da relação entre as áreas do pico dos cromatogramas da solução de referência (A_0) e da solução após a reação (A_t) é possível calcular a concentração da solução após a reação (C_t). Para isso, a relação de Lambert-Beer (Equação 9) foi utilizada:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{A_t}{A_0} \quad \text{Equação 9}$$

Todas as análises e experimentos foram feitos no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (AdOx) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

A Figura 7 mostra a configuração experimental utilizada para esta análise.

Figura 7 – Configuração do experimento para avaliar a fotoatividade do material.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos utilizando as técnicas de caracterização descritas na seção anterior e as discussões feitas com base nesses resultados e em resultados encontrados na literatura.

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

5.1.1. Composição química

As análises por FRX (Tabela 2) indicam que as concentrações de dopantes nas amostras se encontram bastante próximas do valor que se desejava obter (1 mol%). Todas as amostras apresentaram as mesmas impurezas, porém em concentrações similares e menores que 1 mol%. Entre essas impurezas encontram-se: Mg, Al, Si, P, S, Ca e Zn. Por fim, vale ressaltar que em nenhuma amostra foi encontrado mais de um metal de transição utilizado como dopante, o que seria bastante prejudicial para a interpretação dos resultados. A composição química completa das amostras se encontra no Apêndice B.

Levando em conta sua composição química, de agora em diante, as amostras foram intuitivamente nomeadas de acordo com o cátion do metal de transição utilizado como dopante. A amostra pura será referida como TiO₂-puro e as amostras dopadas como TiO₂-Cr, TiO₂-Cu, TiO₂-Fe e TiO₂-Mn.

Tabela 2 – Composição química das amostras por FRX.

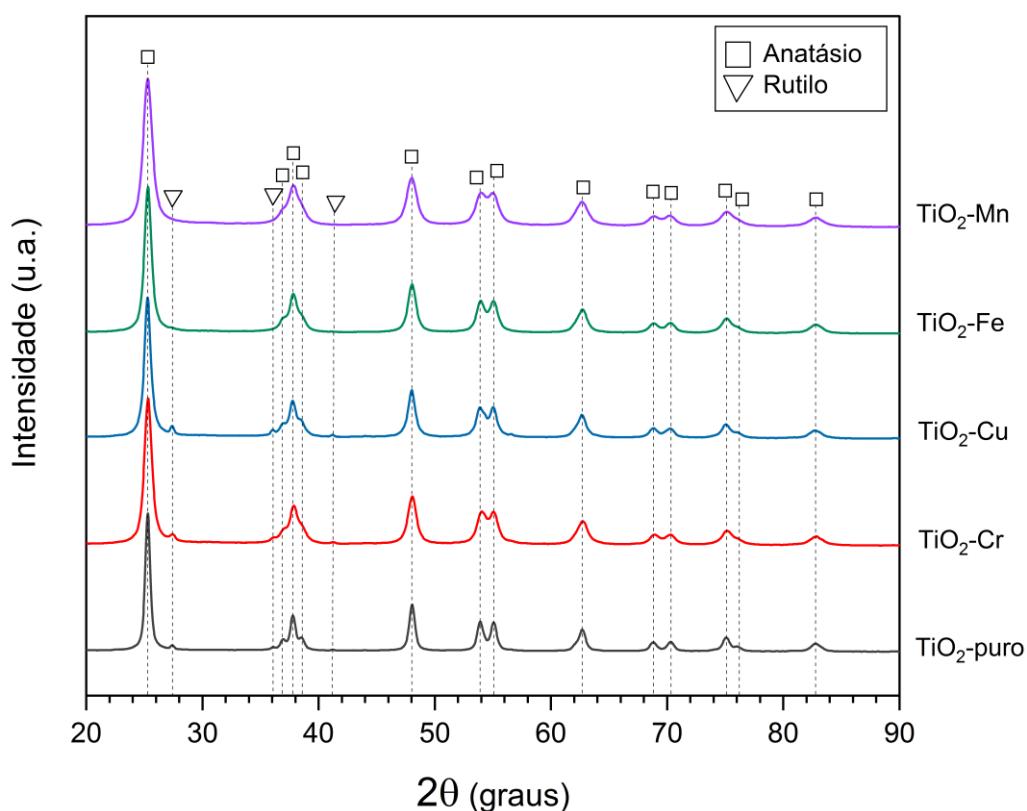
Amostra	Composição química (mol%)					
	TiO ₂	Cr	Cu	Fe	Mn	Total de impurezas
TiO ₂ -puro	99,72	-	-	-	-	0,28
TiO ₂ -Cr	98,32	1,33	-	-	-	0,35
TiO ₂ -Cu	98,46	-	1,11	-	-	0,43
TiO ₂ -Fe	98,04	-	-	1,15	-	0,81
TiO ₂ -Mn	98,74	-	-	-	1,02	0,24

A presença de impurezas pode ser explicada por pequenas contaminações durante a manipulação do pó no processo de síntese. Entretanto, acredita-se que a principal fonte de contaminação são as impurezas presentes nos reagentes utilizados para preparar a resina a partir da qual o pó foi obtido. O isopropóxido de titânio IV, por exemplo, possuía pureza igual a 97%.

5.1.2. Estrutura cristalográfica e composição de fases

A Figura 8 indica o padrão de difração de raios X das amostras. Os picos sinalizados por um ‘□’ correspondem ao anatásio (ficha cristalográfica COD 96-901-5930) enquanto os picos sinalizados por um ‘▽’ correspondem ao rutilo (ficha cristalográfica COD 96-900-4143).

Figura 8 – Padrão de difração de raios X das amostras.



As porcentagens volumétricas das fases foram calculadas utilizando suas densidades teóricas (Tabela 3) e suas composições em massa (Tabela 4) – obtidas com o refinamento de Rietveld - para cada amostra. Os resultados se encontram na

Tabela 4. A Tabela 5 mostra que todas as amostras possuem tamanhos de cristalito na ordem de nanômetros. Além disso, a presença de picos alargados nos padrões de difração de raios X também sugerem que o material é nanoestruturado.

Tabela 3 – Parâmetros de rede e densidade teórica das amostras.

	Amostra	$a = b$ (Å)	c (Å)	Densidade teórica* (g/cm ³)
Anatásio	TiO ₂ -puro	$3,7852 \pm 0,0002$	$9,512 \pm 0,001$	$3,8922 \pm 0,0007$
	TiO ₂ -Cr	$3,7870 \pm 0,0003$	$9,499 \pm 0,001$	$3,8940 \pm 0,0010$
	TiO ₂ -Cu	$3,7872 \pm 0,0003$	$9,511 \pm 0,001$	$3,8887 \pm 0,0010$
	TiO ₂ -Fe	$3,7869 \pm 0,0003$	$9,508 \pm 0,001$	$3,8907 \pm 0,0010$
	TiO ₂ -Mn	$3,7869 \pm 0,0004$	$9,503 \pm 0,001$	$3,8926 \pm 0,0012$
Rutilo	TiO ₂ -puro	$4,596 \pm 0,001$	$2,957 \pm 0,002$	$4,2464 \pm 0,0047$
	TiO ₂ -Cr	$4,600 \pm 0,002$	$2,957 \pm 0,003$	$4,2391 \pm 0,0080$
	TiO ₂ -Cu	$4,597 \pm 0,001$	$2,960 \pm 0,001$	$4,2403 \pm 0,0033$
	TiO ₂ -Fe	-	-	-
	TiO ₂ -Mn	-	-	-

* Densidade calculada considerando a célula unitária da estrutura cristalina da fase. A formulação matemática está descrita no Apêndice C.

A pequena variação nos parâmetros de rede das amostras (Tabela 3) sugere que a solubilidade do dopante na estrutura cristalina do TiO₂ é baixa.

Tabela 4 – Composição de fases das amostras.

Amostra	%massa		%volume*	
	Anatásio	Rutilo	Anatásio	Rutilo
TiO ₂ -puro	$96,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$96,7 \pm 0,8$	$3,3 \pm 0,2$
TiO ₂ -Cr	$96,6 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$	$96,9 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,1$
TiO ₂ -Cu	$96,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,1$	$96,8 \pm 0,7$	$3,2 \pm 0,1$
TiO ₂ -Fe	100	-	100	-
TiO ₂ -Mn	100	-	100	-

*A formulação matemática usada para o cálculo da %volume se encontra no Apêndice D.

Tendo em vista os resultados apresentados na Figura 8 e na Tabela 4, tem-se que as amostras dopadas com Fe e Mn são compostas apenas por anatásio e as amostras TiO₂-puro e dopadas com Cr e Cu são compostas tanto por anatásio quanto por rutilo. Entretanto, o anatásio é a fase predominante em todas as amostras. Tal fato está de acordo com o que foi apresentado na seção 3.2.1 deste trabalho, onde a estabilidade das fases para o TiO₂ nanoestruturado é explicada.

Tabela 5 – Tamanho de cristalito do anatásio, do rutilo e médio das amostras.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)		
	Anatásio	Rutilo	Médio*
TiO ₂ -puro	21,5 ± 0,3	26,8 ± 2,2	21,69 ± 0,59
TiO ₂ -Cr	12,6 ± 0,1	21,4 ± 1,8	12,83 ± 0,29
TiO ₂ -Cu	15,6 ± 0,2	45,3 ± 6,2	16,51 ± 0,56
TiO ₂ -Fe	13,4 ± 0,1	-	13,45 ± 0,14
TiO ₂ -Mn	10,1 ± 0,1	-	10,05 ± 0,08

*O cálculo do tamanho médio de cristalito está descrito no Apêndice E.

Para as amostras que apresentaram rutilo em sua composição, tem-se que o tamanho de cristalito desse polimorfo é maior que o tamanho de cristalito do anatásio. Conforme explicado na seção 3.2.1, há um tamanho de partícula crítico acima do qual o rutilo se torna termodinamicamente mais estável que o anatásio (CASTRO, 2013). Essa tendência, contudo, também pode ser estendida para o tamanho de cristalito, como sugerem os resultados obtidos neste trabalho e resultados encontrados na literatura (ZHANG; F. BANFIELD, 1998). Sendo assim, fez-se a hipótese de que o rutilo se formou porque, durante a formação da nanoestrutura das amostras em que ele é encontrado, alguns cristalitos cresceram e ultrapassaram o tamanho crítico para a ocorrência da transformação de fase do anatásio para o rutilo.

A presença de dopantes também é um fator que pode ter influenciado nessa transição de fases (HANAOR; SORRELL, 2011). Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam que os dopantes provocaram uma diminuição no tamanho médio de cristalito em comparação ao TiO₂ não dopado. Essa tendência já foi observada em diversos trabalhos em que se fez a dopagem do TiO₂ (DA SILVA et al., 2019, 2020; GANDELMAN et al., 2018). Esse fenômeno foi atribuído à redução de energia de

interfaces provocada pela adição dos dopantes, descrita na seção 3.2.2 deste trabalho. Como explicado anteriormente, a segregação dos dopantes pode modificar as energias de interface e, portanto, alterar as condições termodinâmicas – como tamanho de partícula e tamanho de cristalito – para que ocorra a transformação de fase (CASTRO, 2013; ZHANG; F. BANFIELD, 1998).

5.1.3. Densidade

As densidades das amostras obtidas por PHE se encontram na Tabela 6. Pode-se perceber que a amostra de TiO_2 sem nenhum dopante possui uma densidade que se aproxima mais da densidade teórica do anatásio ($\sim 3,89 \text{ g/cm}^3$) reportada na literatura (HANAOR; SORRELL, 2011) e calculada com base nos parâmetros de rede (Tabela 3). Em contrapartida, todas as amostras dopadas apresentaram densidades menores do que a densidade da amostra TiO_2 -puro. Essa mesma tendência já foi observada quando o TiO_2 foi dopado com metais alcalino-terrosos (DA SILVA et al., 2020) e pode ter uma relação com a desordem gerada com a formação de defeitos e a diminuição do tamanho de partícula e o consequente aumento da área específica das interfaces.

Tabela 6 – Densidade das amostras por PHE.

Amostra	Densidade (g/cm^3)
TiO_2 -puro	$3,599 \pm 0,011$
TiO_2 -Cr	$3,493 \pm 0,007$
TiO_2 -Cu	$3,497 \pm 0,008$
TiO_2 -Fe	$3,497 \pm 0,008$
TiO_2 -Mn	$3,406 \pm 0,009$

5.2. ANÁLISE DAS INTERFACES

Para as análises presentes nesta seção, as interfaces foram divididas em dois grupos: as interfaces sólido-sólido, denominadas contorno de grão (CG) e as interfaces sólido-gás, denominadas superfície.

A área específica total (AE_T) do material foi calculada com base no tamanho médio de cristalito (\bar{d}) encontrado na Tabela 5 e na densidade das amostras medida

por PHE (ρ) indicada na Tabela 6 segundo a Equação 10. Para isso, considerou-se que os cristalitos possuem a geometria de um tetracaidecaedro, pois a formação do cristalito com esse formato é energeticamente favorável (CASTRO, 2013; RIOS; GLICKSMAN, 2006).

$$AE_T = \frac{k}{\rho d} \quad \text{Equação 10}$$

onde k é um fator de forma derivado da razão entre a área superficial e o volume da forma geométrica. Para um tetracaidecaedro, $k = 7,1$ (CASTRO, 2013).

Os resultados obtidos se encontram na Tabela 7. Nessa mesma tabela também estão presentes os valores das áreas específicas de superfície obtidas por adsorção gasosa utilizando o método BET (A_{BET}), as áreas específicas de CG (AE_{CG}) e a relação entre essas duas áreas.

Tabela 7 – Áreas de interface e relação entre as áreas específicas de CG e de superfície.

Amostra	AE_T (m ² /g)	A_{BET} (m ² /g)	AE_{CG} (m ² /g)	AE_{CG}/A_{BET}
TiO ₂ -puro	90,9 ± 2,8	32,5 ± 0,2	29,2 ± 2,9	0,901 ± 0,10
TiO ₂ -Cr	158,5 ± 3,9	76,1 ± 0,4	41,2 ± 4,3	0,541 ± 0,06
TiO ₂ -Cu	123,0 ± 4,5	57,9 ± 0,3	32,5 ± 4,8	0,562 ± 0,09
TiO ₂ -Fe	151,0 ± 1,9	65,2 ± 0,3	42,9 ± 2,3	0,658 ± 0,04
TiO ₂ -Mn	207,4 ± 2,2	86,8 ± 0,4	60,3 ± 2,6	0,694 ± 0,03

A área específica de contorno de grão foi calculada segundo a Equação 11. Para isso, levou-se em consideração que cada contorno de grão é compartilhado por dois grãos. Devido à natureza nanométrica do material, a simplificação de que um cristalito corresponde a um grão também foi feita.

$$AE_{CG} = \frac{AE_T - A_{BET}}{2} \quad \text{Equação 11}$$

Como comentado anteriormente na seção 3.2.2, a segregação de dopantes pode levar à diminuição da energia de interfaces. Assim, no equilíbrio, o sistema apresentará maior área específica de interfaces. Esse fenômeno já foi observada para diversos sistemas em que o TiO₂ foi dopado com diversos metais alcalinos terrosos (DA SILVA et al., 2020), com nióbio (DA SILVA et al., 2016), com bário em diversas

concentrações (DA SILVA et al., 2019) e com ZnO também em diferentes concentrações (GANDELMAN et al., 2018). Analisando as áreas específicas do material (Tabela 7), pode-se constatar que tanto as A_{BET} quanto as $AECG$ são maiores nas amostras dopadas em comparação com a amostra não dopada. Esse resultado é uma evidência de que houve a segregação dos dopantes para a superfície e para o contorno de grão do material.

Além disso, comparando as razões $AECG/A_{BET}$, tem-se que elas são menores para as amostras dopadas. Portanto, pode-se dizer que os dopantes utilizados possuem uma tendência maior de estabilizar energeticamente as superfícies em detrimento dos contornos de grão.

Essa tendência pode ser vantajosa para o processo fotocatalítico, uma vez que contornos de grão são reportados na literatura como barreiras energéticas à passagem de elétrons (LORMAND, 1982), o que, em teoria, diminuiria a fotoatividade do material. Por outro lado, áreas específicas de superfície maiores fornecem mais sítios reacionais, o que normalmente resulta em uma maior fotoatividade (SCHMAL, 2016).

5.2.1. Excesso de superfície

O excesso de superfície foi calculado com base na concentração do dopante na solução resultante do método de lixiviação seletiva. Para isso, converteu-se essa concentração em número de mols do dopante, conforme o cálculo indicado no Apêndice F. O excesso de superfície (Γ_s) foi determinado utilizando a Equação 12, onde n_s é o número de mols do dopante na superfície.

$$\Gamma_s = \frac{n_s}{A_{BET}}$$
Equação 12

Tabela 8 – Excesso de superfície dos dopantes nas amostras.

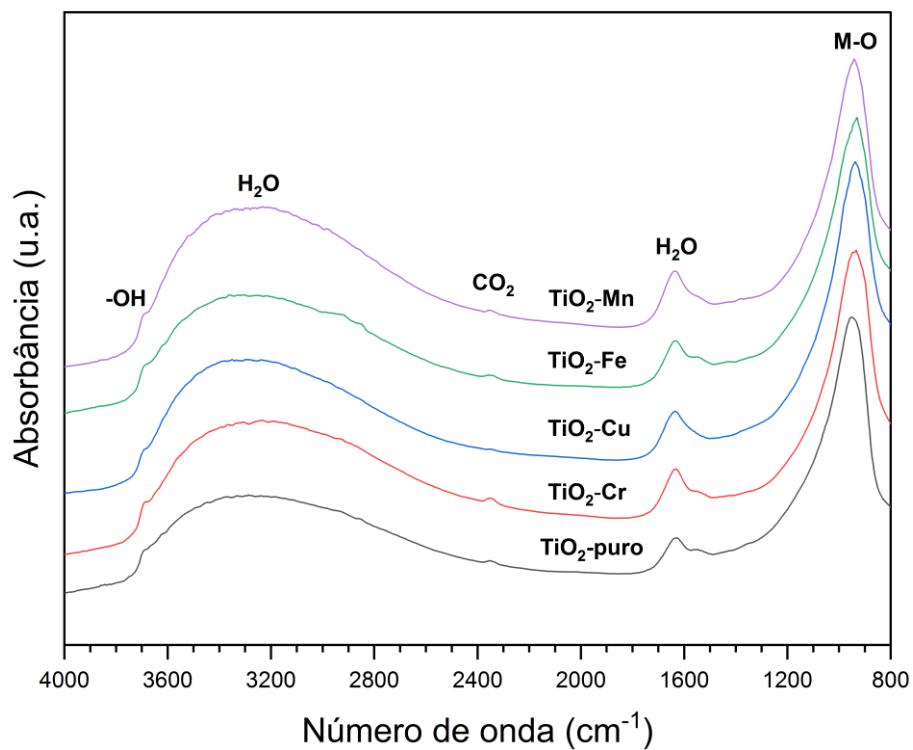
Amostra	Γ_s ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
TiO ₂ -Cr	$0,297 \pm 0,001$
TiO ₂ -Cu	$0,890 \pm 0,004$
TiO ₂ -Fe	$0,163 \pm 0,001$
TiO ₂ -Mn	$0,272 \pm 0,001$

Os resultados obtidos (Tabela 8) confirmam a hipótese de que o dopante está segregado na superfície do TiO₂.

5.2.2. Espécies adsorvidas na superfície

Analizando as curvas de absorbância obtidas por DRIFT (Figura 9), pode-se observar que as espécies adsorvidas na superfície são as mesmas para todas as amostras.

Figura 9 – Curvas de absorbância obtidas por DRIFT indicando as espécies adsorvidas na superfície do material.



O pico localizado em ~3690 cm⁻¹ está associado a grupos hidroxila (DA SILVA et al., 2020). A banda observada de ~2500 cm⁻¹ e ~3700 cm⁻¹ corresponde aos modos de vibração de estiramento e flexão da água. Essa banda ocorre com frequência em nano-óxidos devido à capacidade desses materiais de adsorverem H₂O e à sua elevada área específica de superfície (DA SILVA et al., 2020). Os picos presentes em ~2330 cm⁻¹ e ~1630 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, à adsorção do CO₂ na forma linear e de moléculas de H₂O (DA SILVA et al., 2020). Por fim, os picos

localizados na região em torno de 950 cm⁻¹ representam a ligação metal-oxigênio (DA SILVA et al., 2020).

Como as curvas de absorbância são bastante similares e possuem picos com intensidades próximas, fez a hipótese de que a influência dessas espécies adsorvidas sobre a atividade photocatalítica do material é igual para todas as amostras. Além disso, a presença de moléculas de H₂O e de íons hidroxila adsorvidos na superfície pode ser benéfica para a fotodegradação do acetaminofeno, como sugerido pelas reações (4) e (5) da Figura 16 na seção 5.4 deste trabalho.

5.3. ABSORÇÃO DE LUZ

Os resultados de espectroscopia no UV-visível por reflectância difusa estão mostrados na Figura 10. A partir desses resultados, os gaps de energia (E_g) das amostras foram estimados baseados no modelo proposto por Tauc (TAUC, 1968), descrito pela Equação 13:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\beta}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 13}$$

onde α é uma constante de absorção que depende da energia, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton e B é uma constante. A variável β dependerá da natureza das transições eletrônicas e equivale a 0,5 para transições diretas e 2 para transições indiretas. Como o TiO₂ é um semicondutor com transição eletrônica indireta, $\beta = 2$.

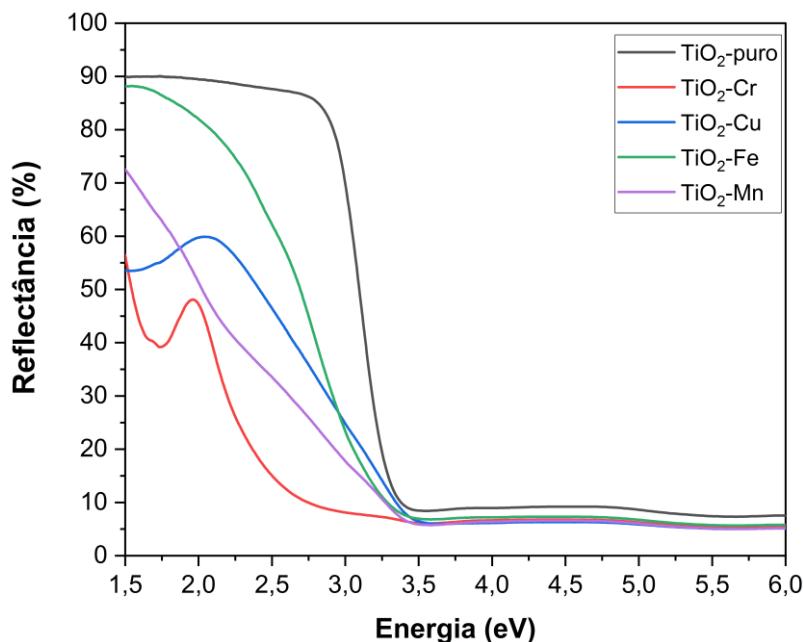
Para determinar o valor da constante α , a função de Kubelka-Munk (KUBELKA, 1948), descrita pela Equação 14, foi usada. Nessa função, R_∞ é a razão entre a reflectância da amostra e do padrão utilizado.

$$\alpha \approx F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Equação 14}$$

Combinando a Equação 13 com a Equação 14, chega-se na Equação 15:

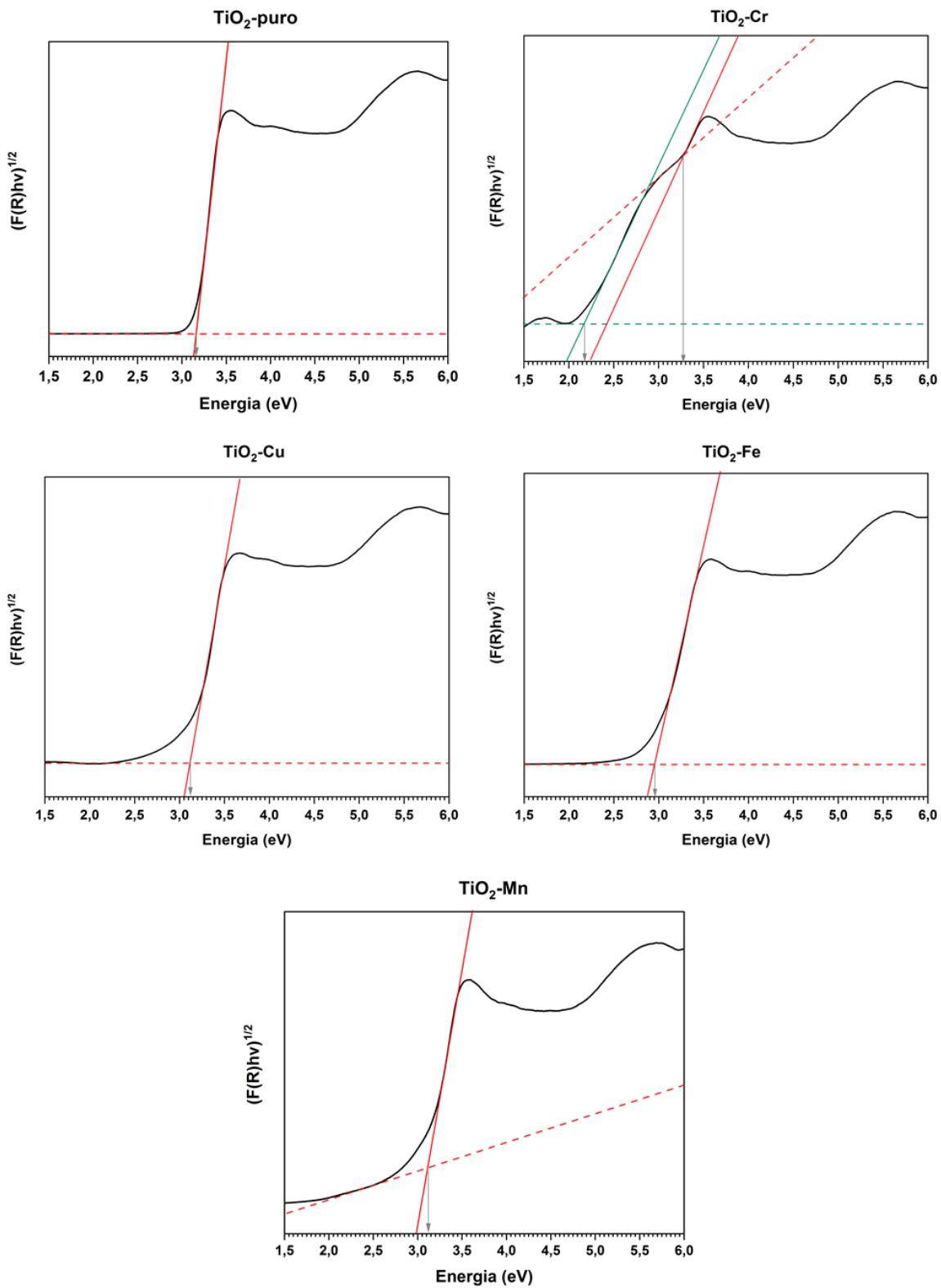
$$(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 15}$$

Figura 10 – Curvas de reflectância das amostras obtidas utilizando espectroscopia no UV-visível por reflectância difusa.



As curvas obtidas utilizando o modelo de Tauc e aplicando a função de Kubelka-Munk estão mostradas na Figura 11. Normalmente, o gap de energia (E_g) é definido como o ponto de intersecção do prolongamento da região linear da curva (linhas sólidas - Figura 11) com o eixo x (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Entretanto, para semicondutores contendo defeitos cristalinos ou dopantes, podem existir estados de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução (SCHNEIDER et al., 2014). A presença desses estados energéticos pode levar à interpretação equivocada de E_g (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Por esse motivo, é necessário fazer correções na forma como essa energia é determinada. Uma das correções possíveis é estimar o gap de energia como sendo a energia correspondente à intersecção entre o prolongamento da região linear da curva (linhas sólidas - Figura 11) e uma linha base curva (linhas tracejadas - Figura 11) (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

Figura 11 – Curvas de Tauc para estimativa do gap de energia.



Os gaps de energia estimados se encontram na Tabela 9. Pode-se constatar que os valores obtidos são diferentes do gap de energia comumente reportado para o anatásio (fase predominante nas amostras), aproximadamente igual a 3,20 eV (HANAOR; SORRELL, 2011). Além disso, a amostra TiO₂-Cr apresentou também uma banda de absorção secundária (~2,18 eV), conforme indicado na Figura 11. Essa banda de absorção pode ser atribuída a níveis de energia intermediários na banda proibida introduzidos pelo dopante. Entre todas as amostras, considerando o erro da estimativa, a que apresentou E_g mais próximo desse valor teórico foi a amostra não dopada.

Tabela 9 – Estimativa de E_g utilizando a correção usando de uma linha base.

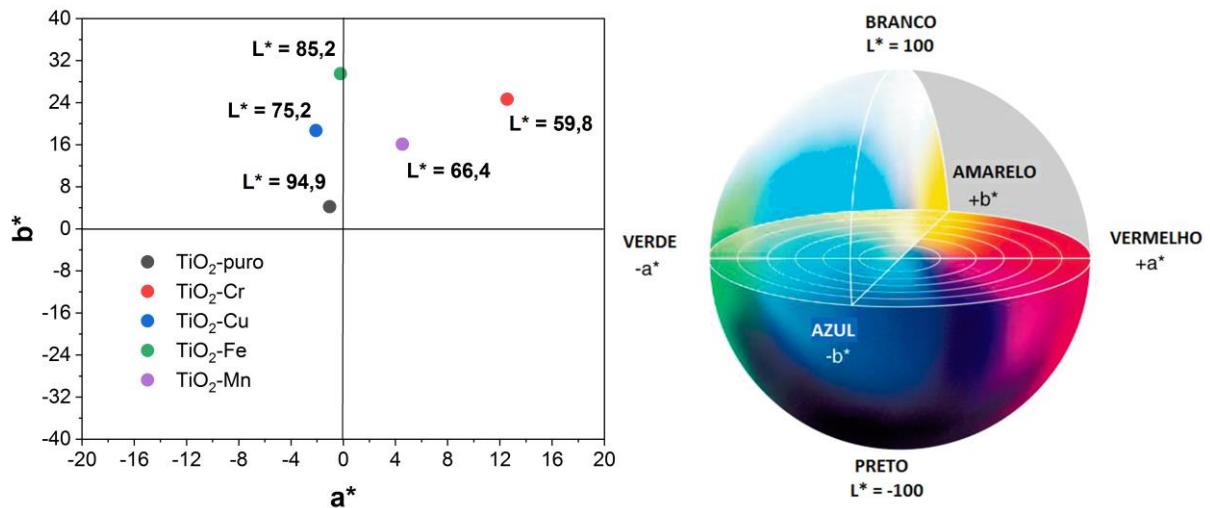
Amostra	E _g (eV)
TiO ₂ -puro	3,15 ± 0,05
TiO ₂ -Cr	3,27 ± 0,05
TiO ₂ -Cu	3,13 ± 0,05
TiO ₂ -Fe	2,96 ± 0,05
TiO ₂ -Mn	3,12 ± 0,05

Uma hipótese que se pode considerar para explicar esse pequeno desvio é que nanomaterials possuem elevada área específica de superfície (GLEITER, 2000) e que a superfície de óxidos semicondutores do tipo n – como é o caso do TiO₂ – possui significativa concentração de defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio (SCHNEIDER et al., 2014). Portanto, espera-se que a quantidade de defeitos na superfície do material seja considerável. Esses defeitos, por sua vez, podem introduzir níveis de energia intermediários no gap de energia do semicondutor e exercer influência sobre o fenômeno de absorção de luz (SCHNEIDER et al., 2014).

Outra hipótese é que, de fato, a presença dos dopantes modificou energeticamente a banda de condução ou a banda de valência do material, fazendo com que o valor do gap de energia também mudasse. Como última hipótese, tem-se que é possível que a correção aplicada não exclua completamente a interferência dos níveis intermediários de energia no gap de energia em E_g.

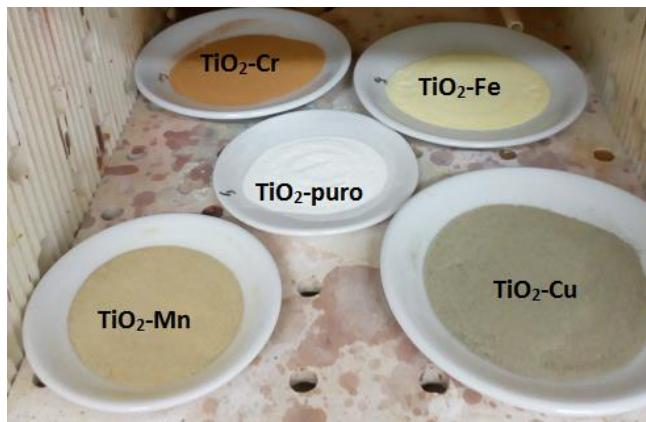
É importante destacar que as amostras dopadas são capazes de absorver luz na região do espectro eletromagnético correspondente à luz visível, cuja energia dos fótons se encontra entre $\sim 1,8$ eV e $\sim 3,1$ eV. Apesar delas possuírem E_g maior que 3,1 eV (com exceção da amostra $\text{TiO}_2\text{-Fe}$), o prolongamento da região linear das curvas de Tauc (linhas sólidas - Figura 11) intercepta o eixo x em valores de energia menores que 3,1 eV que não coincidem com os valores estimados para E_g . Isso indica que há fenômenos de absorção de luz que não envolvem a criação de um par elétron-buraco atuando no material e que a absorção de luz associada a eles ocorre na região da luz visível do espectro eletromagnético. Um desses fenômenos é a excitação de elétrons localizados em níveis energéticos intermediários introduzidos por dopantes no gap de energia do semicondutor (SCHNEIDER et al., 2014). Outra possibilidade são as transições eletrônicas em orbitais *d* dos metais transição, que estão associadas ao campo ligante e, consequentemente, à coordenação desses cátions metálicos na estrutura cristalina (BALLHAUSEN, 1962). Contudo, vale ressaltar que uma análise da fotoatividade do material utilizando luz visível é necessária para avaliar como os fenômenos de absorção de luz no visível que não geram pares elétron buraco afetam o processo photocatalítico.

Figura 12 – Cor das amostras segundo o sistema CIE $L^*a^*b^*$.



Fonte: espaço de cores adaptado de PARDO et al., 2014.

Figura 13 – Cor das amostras após calcinação a 350 °C por 19h.



Os resultados obtidos por colorimetria revelaram que a cor correspondente a cada amostra no sistema CIE L^{*}a^{*}b^{*} (Figura 12) é compatível com a cor observada visualmente (Figura 13). O TiO₂ puro apresentou coloração branca ($L^* = 94,9$), com um leve desvio para o verde. As amostras dopadas apresentaram cores distintas. A partir dessas constatações, algumas associações foram feitas entre a cor da amostra dopada e a cor de compostos contendo o respectivo cátion de metal de transição usado como dopante.

O TiO₂ dopado com Cr mostrou uma tendência de cor na direção do vermelho ($a^* > 0$), que é a cor do trióxido de cromo (CrO₃). No CrO₃, o cromo tem valência igual a seis e possui coordenação tetraédrica (STEPHENS; CRUICKSHANK, 1970). No caso do TiO₂ dopado com Cu, a cor do material apresentou uma tendência de cor na direção do verde ($a^* < 0$). Tal cor é observada para o carbonato de cobre(ii). Nesse composto o cobre possui número de coordenação igual a cinco e valência igual a dois (SEIDEL et al., 1974). Já para a amostra TiO₂-Fe, a cor mostrou uma forte tendência na direção do amarelo, que é a cor do brometo ferroso (FeBr₂), em que o Fe tem coordenação tetraédrica e valência igual a dois (HABERECHT; BORRMANN; KNIEP, 2001). Por fim, o dióxido de titânio dopado com Mn apresentou coordenadas de cor no sentido do amarelo e do vermelho, resultando em uma coloração marrom. Essa coloração é bastante similar à cor do Mn₃O₄, que é um epinélio de manganês formado pelos óxidos Mn₂O₃ e MnO. Nesse composto o manganês divalente possui coordenação tetraédrica e o manganês trivalente possui coordenação octaédrica (GARCÊS GONÇALVES; DE ABREU; DUARTE, 2018).

Essas comparações foram feitas como uma tentativa de compreender como cada cátion do metal de transição está localizado na estrutura do TiO₂. Inicialmente, fez a hipótese que esses metais possuem a mesma valência e coordenação que possuem em seus respectivos compostos citados acima. Todavia, uma análise mais minuciosa é necessária, uma vez que essa hipótese desconsidera alguns fatores importantes. Entre eles, pode-se citar as diferentes naturezas das ligações químicas no TiO₂ dopado com o cátion do metal de transição e no composto contendo esse metal.

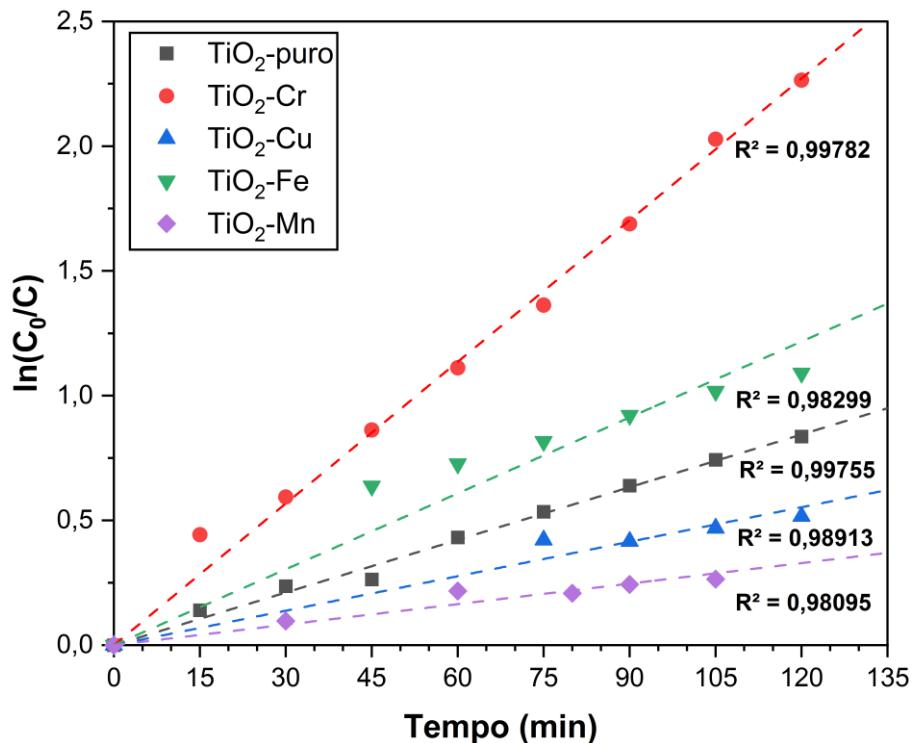
Finalmente, tem-se que, independentemente do fenômeno óptico relacionado à absorção de luz, os encontrados para o TiO₂ dopado com Cr (PENG; HUANG; HUANG, 2012), Cu (XIN et al., 2008), Fe (RANJIT; VISWANATHAN, 1997) e Mn (BINAS et al., 2012) condizem com o que é normalmente reportado na literatura. Em todos os casos, a faixa de absorção de luz do TiO₂ aumentou.

5.4. FOTOATIVIDADE

As curvas de degradação do acetaminofeno estão representadas na Figura 14. O modelo cinético adotado foi o de Langmuir-Hinshelwood. Esse modelo é comumente aplicado quando se usa o TiO₂ como fotocatalisador (BORRÀS-FERRÍS et al., 2019; YANG; YU; RAY, 2008). Em especial, quando a concentração do poluente é baixa (como a concentração de acetaminofeno neste trabalho), ele é expresso segundo uma cinética de pseudo primeira ordem, conforme a Equação 16 (BORRÀS-FERRÍS et al., 2019).

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -k_{ppo}t \quad \text{Equação 16}$$

em que $C(t)$ é a concentração do poluente em um instante de tempo t , C_0 é a concentração inicial de poluente (5 ppm para este trabalho) e k_{ppo} é a constante cinética de pseudo primeira ordem.

Figura 14 – Curvas de degradação do acetaminofeno para o TiO₂ puro e dopado.

Os valores de R² das curvas, também incluídos na Figura 14, sugerem que os dados obtidos, de fato, podem ser interpretados segundo esse modelo. As constantes cinéticas foram calculadas como sendo o coeficiente angular das curvas de degradação. Os valores obtidos estão representados na Figura 15.

Todas as reações foram feitas utilizando a mesma massa de catalisador. Sendo assim, é possível afirmar que tanto o TiO₂ dopado com Cr quanto o TiO₂ dopado com Fe são photocatalisadores melhores que o TiO₂ puro com relação à degradação do Paracetamol. Comercialmente, esse resultado é significativo, uma vez que se pode utilizar uma massa menor de catalisador para se atingir o mesmo resultado, porque a constante cinética (k_{ppo}) é proporcional à concentração do catalisador (SCHMAL, 2016).

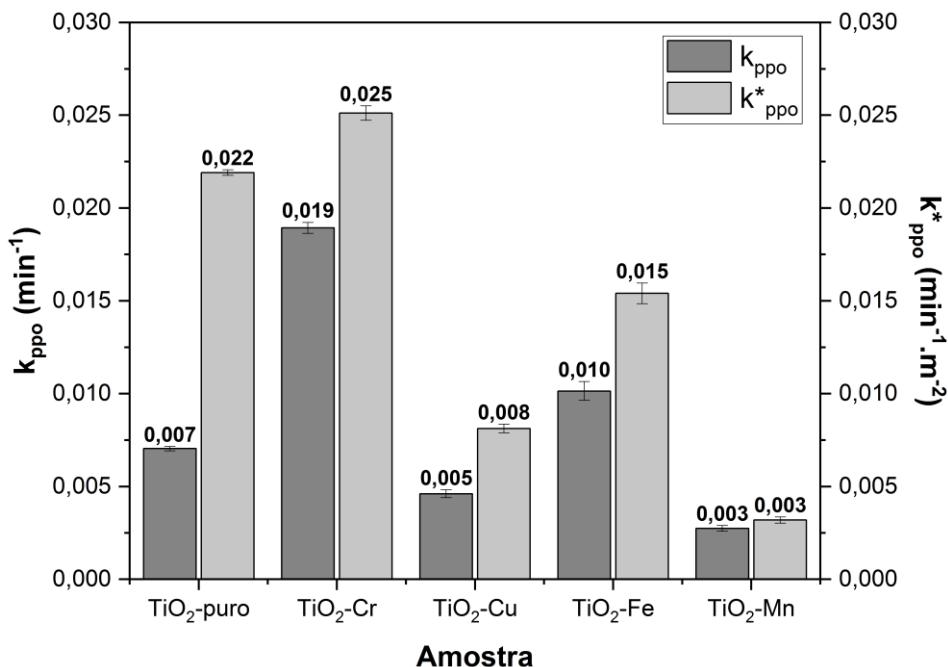
Entretanto, cada amostra possui uma área específica de superfície (A_{BET}) diferente. Para estudar os efeitos dessa variável nas propriedades photocatalíticas do material, a constante cinética foi normalizada pela área específica de superfície do material (k^*_{ppo}), conforme a Equação 17.

$$k_{ppo}^* = \frac{k_{ppo}}{A_{BET}}$$

Equação 17

Esses resultados também estão representados na Figura 15. Com base neles, pode-se observar que a amostra dopada com Cr ainda assim é mais fotoativa que o TiO₂ puro. Essa tendência não foi observada para a amostra dopada com Fe.

Figura 15 – Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e constantes cinéticas de pseudo primeira ordem corrigidas pela área específica de superfície do material (k_{ppo}^*).

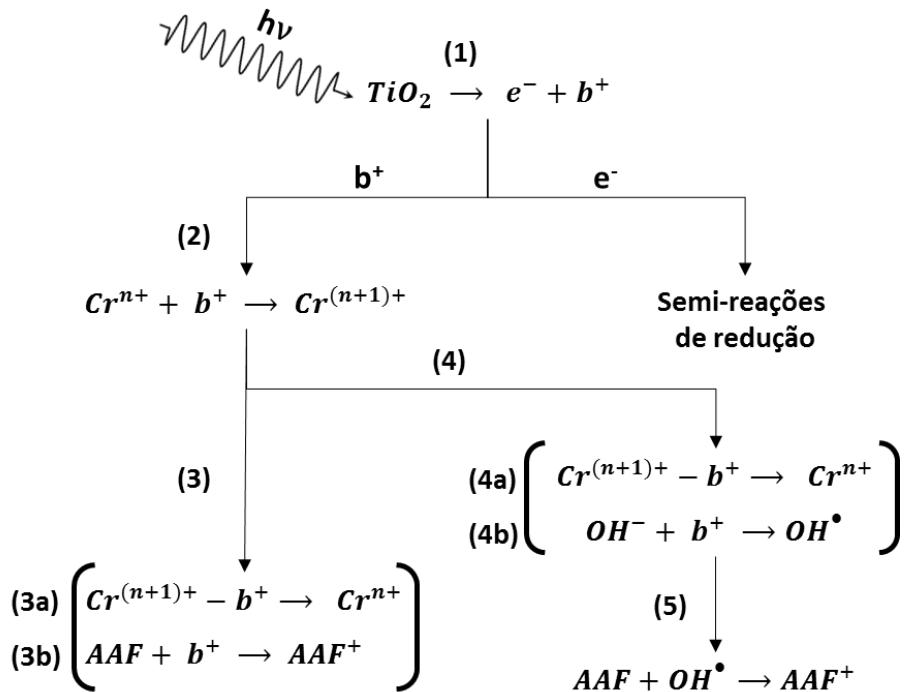


Portanto, apesar da área específica de superfície da amostra dopada com Cr ser maior que a da amostra de TiO₂ puro, provavelmente não é isso que torna a amostra dopada mais fotoativa. Assim, fez a hipótese de que a segregação do Cr para a superfície do TiO₂ – evidenciada pelo resultado de excesso de superfície – altera as propriedades físico-químicas da superfície, tornando-a mais fotoativa.

A degradação photocatalítica do acetaminofeno (AAF) é uma reação de oxidação (MOCTEZUMA et al., 2012). Isso significa que os portadores de carga que devem ser transferidos para o acetaminofeno são os buracos (b^+). Tendo isso em vista e baseado em mecanismos de degradação do acetaminofeno reportados na literatura (MOCTEZUMA et al., 2012; NASR et al., 2019), propôs-se um possível caminho

reacional para a degradação direta desse fármaco por buracos e por radicais OH[•] (Figura 16). Por questões de simplificação, semi-reações de redução da fotocatálise foram omitidas. Porém, acredita-se que os elétrons reduzem moléculas de O₂ presentes no meio reacional para formar o radical O₂^{•-} (MOCTEZUMA et al., 2012).

Figura 16 - Esquema representativo da reação fotocatalítica proposta.



As reações (1) e (2) representam a formação do par elétron-buraco e a transferência de um buraco para um cátion de cromo na superfície, respectivamente. Ao receber esse buraco, o cromo, que possuía carga n positiva, passa a ter uma carga $n+1$. Assumiu-se que o cromo, por ser um metal de transição, possui relativa facilidade para mudar seu estado de oxidação. As reações (3a) e (3b) descrevem a transferência de um buraco do cromo na superfície, que volta a ter carga n , para oxidar diretamente uma molécula de acetaminofeno. As reações (4a) e 4(b) descrevem a transferência de um buraco do cromo na superfície, que volta a ter carga n , para oxidar uma hidroxila (OH⁻). O produto da reação (4b) é um radical hidroxila (OH[•]), que oxida o acetaminofeno segundo a reação (5).

6 CONCLUSÕES

Com este trabalho, é possível chegar às seguintes conclusões:

- Os cátions dos metais de transição Cr, Cu, Fe e Mn segregam tanto nos contornos de grão quanto na superfície do material. Esse fenômeno fica evidenciado pelo aumento das áreas específicas de contorno de grão e de superfície do material dopado em comparação com o TiO₂ puro e pelos resultados de excesso de superfície obtidos.
- A segregação dos dopantes altera as propriedades photocatalíticas do TiO₂. Quando o TiO₂ foi dopado com Cu e Mn, sua fotoatividade com relação à degradação do acetaminofeno em luz UV foi menor em comparação com o TiO₂ puro. Por outro lado, quando ele foi dopado com Cr e Fe, sua fotoatividade foi maior em comparação ao TiO₂ não dopado.
- A dopagem do TiO₂ com cátions de Cr se mostrou ser amais promissora para a degradação photocatalítica do acetaminofeno (Paracetamol) em meio aquoso e utilizando radiação UV.

7 TRABALHOS FUTUROS

Tem-se como uma das próximas etapas do trabalho complementar a análise de segregação de dopantes utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Essa técnica, em alguns casos, também pode ser usada para determinar o estado de oxidação dos átomos na superfície. A identificação desse estado de oxidação consiste em uma etapa fundamental para entender como os dopantes segregados na superfície interferem no processo fotocatalítico. Outro futuro objetivo é avaliar a fotoatividade do material utilizando radiação com energia na faixa da luz visível do espectro eletromagnético. Assim, será possível compreender melhor como os fenômenos de absorção de luz presentes no material afetam as propriedades fotocatalíticas TiO₂. Por fim, deseja-se também propor um mecanismo de reação fotocatalítica mais elaborado.

8 REFERÊNCIAS

- ALI, I. et al. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30125–30147, 2018.
- ANPO, M.; TAKEUCHI, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1, p. 505–516, 2003.
- BALLHAUSEN, C. J. **Introduction to Ligand Field Theory**. New York — San Francisco — Toronto — London: Mac Graw-Hill Book Company, INC., 1962.
- BINAS, V. D. et al. Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 79–86, 2012.
- BLITZ, J. P. Diffuse Reflectance Spectroscopy. In: MIRABELLA, F. M. (Ed.). . **Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy**. United Kingdom: Wiley, 1998. p. 185–219.
- BORRÀS-FERRÍS, J. et al. TiO₂ Nanostructures for Photoelectrocatalytic Degradation of Acetaminophen. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 4, p. 583, 9 abr. 2019.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Processing. In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. B. T.-S.-G. S. (Eds.). . **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990. p. xvi–18.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.
- CALIMAN, L. B. **Sinterização flash do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition.** 8. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

CANGIANI, G. **Ab-Initio Study of the Properties of TiO₂ Rutile and Anatase Polytypes.** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia) - Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Lausanne, 2003.

CASTANHEIRA, B. et al. Synthesis of Novel Periodic Mesoporous Organosilicas Containing 1,4,5,8-Naphthalenediimides within the Pore Walls and Their Reduction To Generate Wall-Embedded Free Radicals. **Langmuir**, v. 34, n. 28, p. 8195–8204, 17 jul. 2018.

CASTRO, R. H. R. On the Thermodynamic Stability of Nanocrystalline Ceramics. **Materials Letters**, v. 96, p. 45–56, 2013.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÉA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 4, p. 1105–1121, 1 abr. 2016.

CEDILLO-GONZÁLEZ, E. I. et al. Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors. **Building and Environment**, v. 71, p. 7–14, 2014.

DA SILVA, A. L. **Anatase-Rutile Phase Stability and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅-doped TiO₂.** 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2016.

DA SILVA, A. L. et al. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113–5122, 2016.

DA SILVA, A. L. et al. TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 8, p. 4949–4960, 28 fev. 2019.

- DA SILVA, A. L. et al. Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on alkaline earth metal doped TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 27, p. 15600–15607, 2020.
- DENG, Q. R. et al. Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 65, n. 13, p. 2051–2054, 2011.
- EARLE, M. D. The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide. **Physical Review**, v. 61, n. 1–2, p. 56–62, 1 jan. 1942.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1 jan. 1993.
- 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. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5, p. 750–760, 2006.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
- GANDELMAN, H. et al. Surface and grain boundary excess of ZnO-doped TiO₂ anatase nanopowders. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11390–11396, 2018.
- GARCÊS GONÇALVES, P. R.; DE ABREU, H. A.; DUARTE, H. A. Stability, Structural, and Electronic Properties of Hausmannite (Mn₃O₄) Surfaces and Their Interaction with Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 36, p. 20841–20849, 13 set. 2018.
- GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000.
- GOUVÊA, D.; CASTRO, R. H. R.; PEREIRA, G. J. Quantificação da segregação de MgO em pós nanométricos de SnO₂ preparados por método químico. **Cerâmica**, v. 55, p. 393–399, 2009.
- GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**, v. 82, n. 7–8, p. 717–728, 1 ago. 1997.

- HABERECHT, J.; BORRMANN, H.; KNIEP, R. Refinement of the Crystal Structure of Iron Dibromide, FeBr₂. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 216, n. 1–4, p. 544, 2001.
- HACKLEY, V.; FERRARIS, C. The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology. **NIST Recommended Practice Guide: SP**, 1 jan. 2001.
- HALKA, M.; NORDSTROM, B. **Transition Metals**. 2. ed. New York: Facts on File, 2010.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.
- KRILL, C.; EHRHARDT, H.; BIRRINGER, R. Thermodynamic Stabilization of Nanocrystallinity. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 96, p. 1134–1141, 1 out. 2005.
- KUBELKA, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. **Journal of the Optical Society of America**, v. 38, n. 5, p. 448–457, 1948.
- LARKIN, P. Basic Principles. In: LARKIN, P. B. T.-I. AND R. S. (Ed.). **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. Oxford: Elsevier, 2011. p. 7–25.
- LEE, H. et al. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626–2632, 2003.
- LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002–1007, 1989.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1 maio 1995.
- LORMAND, G. Electrical Properties of Grain Boundaries. **Journal de Physique Colloques**, v. 43, n. C6, p. 283–292, 1982.
- MA, Y. et al. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987–10043, 8 out. 2014.

- MAHY, J. G. et al. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂: Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 189–202, 2016.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.
- MARSZEWSKI, M. et al. Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. **Materials Horizons**, v. 2, n. 3, p. 261–278, 2015.
- MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130–138, 2012.
- NASR, O. et al. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 374, p. 185–193, 2019.
- OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1522–1529, 1 set. 1991.
- PARDO, P. et al. A Low-Cost Real Color Picker Based on Arduino. **Sensors**, v. 14, p. 11943–11956, 7 jul. 2014.
- PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. United States: Cengage Learning, 2015.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. United States: SPRAGUE ELECTRIC CO 1967.
- PENG, Y.-H.; HUANG, G.-F.; HUANG, W.-Q. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 1, p. 8–12, 2012.

RAMOS, B., COURI, A.P., BRUCATO, A. AND TEIXEIRA, A.C.S.C. Influence of packing material and diameter on the yield of the photocatalytic degradation of acetaminophen in a micro structured photocatalytic reactor: preliminary results. **10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE)**, Barcelona, Spain, October 2017.

RANJIT, K. T.; VISWANATHAN, B. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 79–84, 1997.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

RIOS, P. R.; GLICKSMAN, M. E. Modeling polycrystals with regular polyhedra. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 231–236, jun. 2006.

SCHANDA, J. CIE Colorimetry. In: **Colorimetry**. Wiley Online Books. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p. 25–78.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. 1st. ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 8 out. 2014.

SEIDEL, H. et al. Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Kupfer(II)-Carbonat. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 410, n. 2, p. 138–148, 1 nov. 1974.

SHEN, S. et al. Visible-Light-driven Photocatalytic Water Splitting on Nanostructured Semiconducting materials. **International Journal of Nanotechnology**, v. 8, p. 523–591, 1 maio 2011.

SITTIG, C. E. **Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und Titanlegierungen sowie deren Reaktionen in Kontakt mit biologisch relevanten Modellösungen**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia) - ETH Zürich, Zürich, 1998.

SOHN, Y.; HUANG, W.; TAGHIPOUR, F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1696–1711, 2017.

- STEPHENS, J. S.; CRUICKSHANK, D. W. J. The crystal structure of $(\text{CrO}_3)^\infty$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 26, n. 3, p. 222–226, 31 mar. 1970.
- SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**. 1. ed. United States: Springer US, 1998.
- TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.
- TRINDADE, F.J.; RAMOS, B.; TRIBONI, E.R.; TEIXEIRA, A.C.S.C. A novel synthesis method of ZnO nanoparticles for heterogeneous photocatalysis in a micro-packed bed reactor. **10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10)**, Almería, Spain, June 2018.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; CORPORATION, M. I. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1. ed. United: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. 2. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- WU, L. et al. Surface Segregation on Manganese Doped Ceria Nanoparticles and Relationship with Nanostability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 30187–30196, 26 dez. 2014.
- WYNBLATT, P.; ROHRER, G. S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2841–2848, 2003.
- XIN, B. et al. Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 9, p. 2569–2574, 2008.
- YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3480–3488, 2008.
- YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 2, p. 460–465, 15 jan. 2009.
- YU, R. et al. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. **Nano Energy**, v. 1, n. 1, p. 57–72, 2012.

YUAN, L.; XU, Y.-J. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 154–167, 2015.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9613–9644, 8 out. 2014.

ZHANG, H.; F. BANFIELD, J. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.

ZHANG, X. et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2, p. 300–307, 2008.

9 APÊNDICE

APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA A DOPAGEM DO MATERIAL.

O cálculo para a dopagem foi feito com base no rendimento da resina (r_{resina}). Obtido segundo a Equação 18, onde m_{resina} é a massa de resina usada e $m_{pó}$ é a massa de pó obtido.

$$r_{resina} = \frac{m_{pó}}{m_{resina}} \quad \text{Equação 18}$$

O volume de solução 0,2 M de cátions do metal de transição escolhido como dopante (V_{sol_dop}) foi calculado conforme descrito pela Equação 19, em que m_{resina} é a massa de resina, MM_{TiO_2} é a massa molar do TiO_2 e c_{dop} é a concentração desejada do dopante em mol%.

$$V_{sol_dop} = c_{dop} \cdot \frac{m_{resina} \cdot r_{resina}}{0,2 \cdot MM_{TiO_2}} \quad \text{Equação 19}$$

APÊNDICE B – COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMPLETA DAS AMOSTRAS.

Tabela 10 – Composição química completa das amostras.

Amostra	Concentração (mol%)												
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO
TiO ₂ -puro	0,10	0,00	0,07	0,01	0,09	0,00	0,01	99,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
TiO ₂ -Cr	0,12	0,03	0,08	0,01	0,11	0,00	0,00	98,98	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂ -Cu	0,12	0,03	0,09	0,01	0,13	0,02	0,01	98,46	0,00	0,00	0,00	1,11	0,01
TiO ₂ -Fe	0,22	0,12	0,24	0,01	0,18	0,00	0,03	98,61	0,00	0,00	0,58	0,00	0,02
TiO ₂ -Mn	0,06	0,04	0,08	0,01	0,06	0,00	0,00	98,73	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00

APÊNDICE C – CÁLCULO DA DENSIDADE TEÓRICA BASEADO NOS PARÂMETROS DE REDE.

A densidade teórica (ρ^*) apresentada na Tabela 3 foi calculada segundo a Equação 20:

$$\rho^* = \frac{(n_{Ti} \cdot MM_{Ti} + n_O \cdot MM_O)}{(a^2 \cdot c) \cdot N_A} \quad \text{Equação 20}$$

onde a e c são os parâmetros de rede da célula unitária, sendo $a^2 \cdot c$ o volume da célula unitária. As constantes N_A , MM_{Ti} e MM_O representam, respectivamente, o número de Avogadro e as massas molares do Ti (47,867 g/mol) e do O (15,999 g/mol). As variáveis n_{Ti} e n_O correspondem ao número de átomos de Ti e O por célula unitária. O valor de n_{Ti} é 4 para o anatásio e 2 para o rutilo. Já n_O é igual a 8 e 4 para o anatásio e para o rutilo, respectivamente (HANAOR; SORRELL, 2011).

APÊNDICE D – CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES.

A %volume encontrada na Tabela 4 foi calculada utilizando a Equação 21:

$$\%volume_{anatásio} = \left(\frac{\frac{\%massa_{anatásio}}{\rho_{anatásio}^*}}{\frac{\%massa_{anatásio}}{\rho_{anatásio}^*} + \frac{\%massa_{rutilo}}{\rho_{rutilo}^*}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 21}$$

onde ρ^* é a densidade teórica da fase.

APÊNDICE E – CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO.

O tamanho médio de cristalito (\bar{d}) encontrado na Tabela 5 foi calculado segundo a Equação 22:

$$\bar{d} = d_{anatásio} \cdot \%volume_{anatásio} + d_{rutilo} \cdot \%volume_{rutilo} \quad \text{Equação 22}$$

onde d é o tamanho de cristalito da fase e $\%volume$ sua concentração em volume.

APÊNDICE F – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE DOPANTE NA SUPERFÍCIE.

A Tabela 11 mostra o resultado da análise química por ICP-OES das soluções diluídas na técnica de lixiviação seletiva.

Tabela 11 – Resultado de ICP-OES das soluções diluídas na técnica de lixiviação seletiva.

Amostra	Concentração (ppm)			
	Cr	Cu	Fe	Mn
TiO ₂ -Cr	4,438	-	-	-
TiO ₂ -Cu	-	14,906	-	-
TiO ₂ -Fe	-	-	2,451	-
TiO ₂ -Mn	-	-	-	5,806

Os resultados de ICP-OES foram usados para calcular o número de mols de dopante da superfície (n_s), segundo a Equação 23:

$$n_s = \frac{[\text{dopante}] \cdot (V_{\text{diluição}} + V_{\text{sobrenadante}}) \cdot V_{\text{lixiviado}}}{V_{\text{sobrenadante}} \cdot MM_{\text{dopante}}} \quad \text{Equação 23}$$

onde $[\text{dopante}]$ é a concentração do dopante na solução analisada por ICP-OES, $V_{\text{diluição}}$ é o volume de água usado para diluir o sobrenadante (~10 g), $V_{\text{sobrenadante}}$ é o volume de sobrenadante após a solução de lixiviação ser centrifugada (~1 g), $V_{\text{lixiviado}}$ é o volume de solução solvente usada para solubilizar o dopante da superfícies (~2 g) e MM_{dopante} é a massa molar do dopante.