

LUCA PANTALEONI DI NATALE

**SÍNTESE DE TiO₂ DOPADO COM Cr₂O₃ PARA FOTOSSÍNTESE
ARTIFICIAL**

**SÃO PAULO
2021**

LUCA PANTALEONI DI NATALE

SÍNTESE DE TiO_2 DOPADO COM Cr_2O_3 PARA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma de
Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO
2021

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

Natale, Luca Pantaleoni Di
Síntese de TiO₂ dopado com Cr₂O₃ para fotossíntese artificial / L. P. D.
Natale -- São Paulo, 2021.
63 p.

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

1.nanomateriais 2.TiO₂ 3.lixiviação seletiva 4.segregação
5.fotocatálise I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Ao meu querido *nonno* Ângelo Pantaleoni (*in memorian*)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão pelo constante encorajamento e por sempre respeitarem minhas escolhas ao longo da vida, mesmo nos momentos em que elas pareciam controversas e desafiadoras.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa por toda a ajuda prestada na orientação deste trabalho e pelo incentivo à pesquisa e à busca pelo conhecimento.

Ao Matheus Horstmann Fernandes pela paciência e disponibilidade em me ajudar, pelo conhecimento transmitido e por se tornar para mim uma referência de trabalho realizado com excelência.

Aos colegas do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC - USP) pela ajuda prestada durante a execução deste trabalho.

A todos os meus professores da Escola Politécnica da USP pelos ensinamentos passados ao longo de todo o período de graduação.

RESUMO

Amostras de TiO₂ puro e dopadas com cromo em diferentes concentrações (0,1, 0,5, 1 e 5 % em mol) foram sintetizadas pelo método do precursor polimérico. A obtenção dos pós se deu por meio da pirólise da resina a 350 °C por 4 horas, seguida de desaglomeração e posterior calcinação a 350 °C por 15 horas. A análise dos padrões de difração de raios X revelou que, para todas as amostras, havia a presença das fases anatásio e rutilo, sendo a primeira predominante em todos os casos. O tamanho de cristalito das amostras ficou entre, aproximadamente, 10 e 20 nm, indicando que o material é nanoestruturado. A análise química da superfície mostrou que houve segregação de cromo na interface. A dopagem resultou em um aumento das áreas específicas de interface (superfície e contorno de grão), o qual foi atribuído à segregação de cromo. A fotoatividade do material foi avaliada por meio da degradação do acetaminofeno (Paracetamol) sob irradiação em luz UV ($\lambda = 370$ nm) e visível. Os resultados indicaram que a dopagem com 5% de cromo foi a que promoveu um maior aumento da fotoatividade, principalmente quando a amostra foi irradiada com luz visível. Os testes de fotocatálise também foram repetidos para as amostras que passaram pelo processo de lixiviação superficial seletiva. Observou-se, nesse caso, uma diminuição da fotoatividade das amostras, que foi atribuída à retirada do dopante da superfície do TiO₂.

Palavras-Chave: nanomateriais, TiO₂, lixiviação seletiva, segregação, fotocatálsie

ABSTRACT

Pure and chromium-doped TiO₂ samples at different concentrations (0.1, 0.5, 1 and 5 mol%) were synthesized by the polymeric precursor method at 350 °C for 19 hours. The analysis of the X-ray diffraction patterns showed that the samples presented both anatase and rutile in their phase composition, with anatase being the predominant phase in all cases. The average crystallite size of the material was between approximately 10 and 20 nm, indicating that the material is nanostructured. Surface chemical analysis showed chromium segregation on the interface of TiO₂. Doping resulted in an increase in interfacial specific areas (surface and grain boundary), which was attributed to chromium segregation. The photocatalytic activity of the material has been evaluated through the degradation of acetaminophen (Paracetamol) under irradiation in UV ($\lambda = 370$ nm) and visible light. The results indicated that doping with 5 mol% of chromium promoted a greater increase in photoactivity, especially when the sample was irradiated with visible light. The photocatalysis tests were also repeated for lixiviated samples. In this case, a decrease in photoactivity of the samples was observed, which was attributed to the removal of the dopant from the TiO₂ surface.

Key Words: nanomaterials, TiO₂, lixiviation, segregation, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resumo das principais (a) propriedades e (b) aplicações do TiO ₂	18
Figura 2: Estruturas cristalinas dos principais polimorfos do TiO ₂ . Na figura, as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas azuis aos átomos de titânio.....	19
Figura 3: Diferentes nanoestruturas de TiO ₂ formadas a partir do método de síntese sol-gel	21
Figura 4: Esquema de aparatos para síntese de TiO ₂ por CVD.....	22
Figura 5: Evolução da dispersão em função do tamanho de agregados cúbicos	23
Figura 6: Curva de estabilidade de fases anatásio e rutilo em função da área superficial	25
Figura 7: Esquema de geração de portadores de carga em um material fotocatalítico ..	27
Figura 8: Esquema de reações de oxirredução induzidas por fotocatálise no TiO ₂	28
Figura 9: Esquema ilustrativo da influência da dopagem com cátions metálicos na atividade fotocatalítica do TiO ₂	29
Figura 10: Pós de TiO ₂ formados após as etapas de aquecimento e desaglomeração....	31
Figura 11: Esquema representativo do processo de lixiviação superficial seletiva.....	36
Figura 12: Iluminação dos tubos de ensaio com radiação UV para determinação da atividade fotocatalítica das amostras de TiO ₂ puro e dopadas	38
Figura 13: Padrão de difração dos pós de TiO ₂ puro e dopados.....	40
Figura 14: Soluções diluídas obtidas após o processo de lixiviação superficial seletiva	45
Figura 15: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós não lixiviados sob radiação UV	47
Figura 16: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós lixiviados sob radiação UV	47
Figura 17: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós não lixiviados sob radiação visível.....	48
Figura 18: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós lixiviados sob radiação visível.....	48
Figura 19: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k_{ppo}^*) para amostras não lixiviadas irradiadas com radiação UV	51

Figura 20: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k^*_{ppo}) para amostras lixiviadas irradiadas com radiação UV	51
Figura 21: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k^*_{ppo}) para amostras não lixiviadas irradiadas com radiação visível	52
Figura 22: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k^*_{ppo}) para amostras lixiviadas irradiadas com radiação visível	52
Figura 23: Espectro de emissão do LED visível.....	62
Figura 24: Espectro de emissão do LED UV	63
Figura 25: Cromatograma da amostra de referência (água DI + acetaminofeno) e das amostras de TiO_2 não lixiviadas dopadas com 5 % de cromo antes da irradiação (escuro) e após 140 minutos de irradiação com luz visível.	64
Figura 26: Cromatograma das amostras de TiO_2 lixiviadas após 140 minutos de irradiação com luz visível.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das amostras pela técnica de FRX	39
Tabela 2: Parâmetros de rede e densidade teórica das amostras calculados com auxílio do HighScore Plus	40
Tabela 3: Composição de fases das amostras	41
Tabela 4: Tamanho de cristalito do anatásio, rutilo e médio das amostras	41
Tabela 5: Densidade das amostras obtidas pela técnica de PHE	42
Tabela 6: Áreas de interface e relação entre área específica do contorno de grão e área de superfície para cada amostra.....	44
Tabela 7: Excesso de superfície de cromo nas amostras	46
Tabela 8: Distribuição do número de átomos de cromo segregados na superfície.....	49
Tabela 9: Taxa de degradação do acetaminofeno para todas as amostras analisadas ao final de 140 minutos de exposição à radiação	50
Tabela 10: Massas utilizadas para obtenção das resinas dopadas com cromo em diferentes concentrações.....	62
Tabela 11: Composição química completa das amostras obtida por FRX	65
Tabela 12: Resultados da análise de ICP-OES	66

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	15
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1.	DIÓXIDO DE TITÂNIO	16
3.1.1.	Propriedades	16
3.1.2.	Aplicações	17
3.1.3.	Estruturas cristalinas.....	18
3.1.4.	Métodos de síntese de TiO ₂ nanométrico	20
3.2.	NANOMATERIAIS	23
3.3.	TERMODINÂMICA E NANOESTABILIDADE	24
3.3.1.	Estabilidade de fases em TiO ₂ nanométrico	24
3.3.2.	Segregação de dopantes e nanoestabilidade	25
3.4.	FOTOCATÁLISE.....	26
3.4.1.	Atividade Fotocatalítica do TiO ₂	27
3.4.2.	Influência da dopagem no processo fotocatalítico	28
4.	METODOLOGIA.....	30
4.1.	SÍNTESE DOS PÓS NANOMÉTRICOS	30
4.1.1.	Preparo da resina	30
4.1.2.	Dopagem da resina	30
4.1.3.	Obtenção dos pós de TiO ₂	31
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	32
4.2.1.	Fluorescência de raios-X (FRX)	32
4.2.2.	Difração de raios X (DRX).....	32
4.2.3.	Picnometria de gás.....	33
4.2.4.	Área de superfície específica BET	34
4.2.5.	Lixiviação superficial seletiva	35

4.2.6. Fotoatividade	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA.....	39
5.1.1. Composição química	39
5.1.2. Estrutura cristalográfica e composição de fases	39
5.1.3. Densidade	42
5.2. ANÁLISE DAS INTERFACES	43
5.2.1. Superfície e contorno de grão	43
5.2.2. Excesso de superfície.....	45
5.3. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	46
6. CONCLUSÕES.....	53
7. REFERÊNCIAS.....	55
8. APÊNDICES	61
APÊNDICE A: CÁLCULOS PARA DOPAGEM DO MATERIAL	61
APÊNDICE B: ESPECTRO DE EMISSÃO DOS LED's UV E VISÍVEL	62
APÊNDICE C: PICOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR HPLC	63
APÊNDICE D: COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMPLETA DAS AMOSTRAS	65
APÊNDICE E: CÁLCULO DA DENSIDADE TEÓRICA	65
APÊNDICE F: CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	65
APÊNDICE G: CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO.....	66
APÊNDICE H: CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE DOPANTE NA SUPERFÍCIE.....	66
APÊNDICE I: CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE ÁTOMOS DE CROMO SEGREGADOS NA SUPERFÍCIE.....	67

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, vem sendo largamente discutida a preocupação com questões ambientais relacionadas à poluição da água e do ar com compostos orgânicos tóxicos oriundos da intensificação das atividades industriais bem como do descarte inadequado desses recursos. Nesse sentido, a fotocatálise tem se mostrado uma técnica interessante no que diz respeito ao combate desse problema visando minimizar os impactos ambientais gerados (PENG; HUANG; HUANG, 2012).

A fotocatálise é definida como um processo de catálise ativado por luz no qual ocorre a formação de portadores de carga, compostos de pares elétron-buraco, que irão se difundir na superfície do material, normalmente um semicondutor, e promover reações de oxirredução (MAGALHAES; ANDRADE; NUNES; MENDES, 2017). Dentre os materiais mais utilizados para este fim, o dióxido de titânio (TiO_2) vem se mostrando como uma alternativa interessante devido ao seu baixo custo, alta estabilidade física e química, atoxidade e elevada reatividade na decomposição de poluentes (TAN; WONG; MOHAMED, 2011).

Entretanto, devido ao seu elevado *bandgap* em relação aos demais materiais semicondutores, que pode variar de 3 à 3,2 eV (CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R., 2010), a fotoatividade do TiO_2 é observada apenas em comprimentos de onda relativos à radiação ultravioleta. Com o intuito de ampliar a faixa de atuação da fotoatividade do TiO_2 para a região da luz visível, diversas estratégias vem sendo adotadas, dentre elas a funcionalização com fotossensibilizadores que absorvam na região da luz visível, a dopagem com ânions e a dopagem com cátions metálicos (CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R., 2010). Essa última técnica tem sido a mais utilizada pelo fato dos cátions metálicos, além de estenderem a absorção de luz do TiO_2 para a região do visível, se mostraram captadores de elétrons, retardando a recombinação do par elétron-buraco e, portanto, aumentando a eficiência fotocatalítica do TiO_2 (WU; CHAO; KUO, 2004).

2. OBJETIVOS

O trabalho em questão possui os seguintes objetivos:

- Sintetizar nanopartículas de TiO₂ puras e dopadas com cromo nas seguintes concentrações molares: 0,1 ,0,5, 1 e 5 %;
- Caracterizar o material no que diz respeito à sua composição química, estrutura cristalina e interface (superfície e contorno de grão);
- Avaliar o efeito das diferentes concentrações de cromo na fotoatividade do TiO₂ no que diz respeito à degradação fotocatalítica do acetaminofeno (paracetamol) em luz UV e visível;
- Avaliar o efeito do processo de lixiviação superficial seletiva na atividade fotocatalítica das amostras;
- Observar a concentração de cromo que optimiza a atividade fotocatalítica do TiO₂.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO

3.1.1. Propriedades

O dióxido de titânio, também chamado de titânia, é um óxido de metal de transição. É a forma de óxido de titânio que ocorre naturalmente, mas que não é encontrado puro na natureza, sendo derivado de minérios como a ilmenita e o leucoxeno (VISHWAKARMA; YADAV; SHARMA; YADAV *et al.*, 2021). É um material que apresenta atoxidade, baixo custo, estabilidade química, alta atividade fotocatalítica (CHOI, JINA; PARK, HYUNWOONG; HOFFMANN, MICHAEL R., 2010) e fotoestabilidade (FELTRIN; SARTOR; DE NONI JR.; BERNARDIN *et al.*, 2013).

Do ponto de vista eletrônico, a titânia é um semicondutor do tipo n (EARLE, 1942), ou seja, elétrons são os seus principais portadores de carga. Isso se deve pela presença de lacunas de oxigênio, as quais constituem o principal defeito encontrado na estrutura cristalina do TiO₂ (PAN; YANG; FU; ZHANG *et al.*, 2013).

Pelo fato de se tratar de um material semicondutor, a estrutura de bandas da titânia é formada por uma banda de valência (BV) e uma de condução (BC) (SZLACHETKO; MICHALOW-MAUKE; NACHTEGAAL; SÁ, 2014). A banda de valência é formada pela interação do orbital molecular ocupado de alta energia (HOMO, do inglês), enquanto que a banda de condução é formada pela interação do orbital molecular não ocupado de baixa energia (LUMO, do inglês) (MA; WANG; JIA; CHEN *et al.*, 2014). A diferença de energia entre BV e BC é chamada de banda proibida ou *bandgap* que, juntamente com as posições das bandas de valência e de condução, irão determinar a propriedade de absorção de luz e fotocatálise do material (MA; WANG; JIA; CHEN *et al.*, 2014).

No caso do TiO₂, sua estrutura de bandas permite que haja absorção de fôtons com energias correspondentes aos comprimentos de onda específicos ao da luz ultravioleta, tornando a titânia um material promissor para aplicações que envolvem processos fotocatalíticos (ISMAEL, 2020).

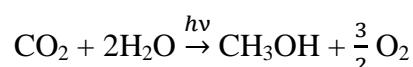
3.1.2. Aplicações

A principal aplicação do TiO₂ envolve sua utilização como pigmento branco em tintas, corantes alimentares, cosméticos, pastas de dente e polímeros (HAIDER; JAMEEL; AL-HUSSAINI, 2019). Isso se deve ao elevado índice de refração do material, o que resulta em uma alta refletividade de sua superfície e, consequentemente, confere elevado brilho e poder opacificante (HANAOR; SORRELL, 2011).

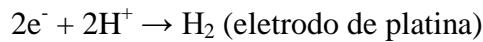
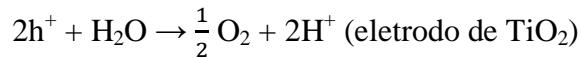
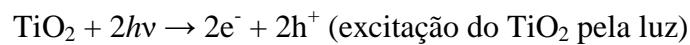
Devido ao seu elevado efeito fotocatalítico, a titânia tem sido utilizada em diversas aplicações. A geração de portadores de carga (elétrons e buracos) e sua consequente reação com oxigênio e água criam espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês), que promovem uma elevada atividade bactericida (HAIDER; JAMEEL; AL-HUSSAINI, 2019).

A atividade fotocatalítica do TiO₂ também permite a criação de superfícies autolimpantes devido à decomposição, na presença de radiação, de substâncias orgânicas que estejam em contato com a superfície, evitando que estas se acumulem. A característica superhidrofílica do TiO₂ torna a limpeza mais eficaz na medida em que, se espalhando pela superfície, a água coleta melhor a sujeira e acelera o processo de secagem (EUVANANONT; JUNIN; INPOR; LIMTHONGKUL *et al.*, 2008).

A capacidade de degradação de poluentes por meio de espécies químicas reativas também permite que a titânia seja utilizada em aplicações que envolvem tratamento de água (LEE; PARK, 2013), purificação de ar (AO; LEE, 2005) e geração de compostos orgânicos de interesse comercial por meio da fotorredução do CO₂. No último caso, foi reportada a produção de metanol a partir de CO₂ e H₂O em um fotoreator UV contendo TiO₂ por meio da equação abaixo (WU; LIN, 2005).

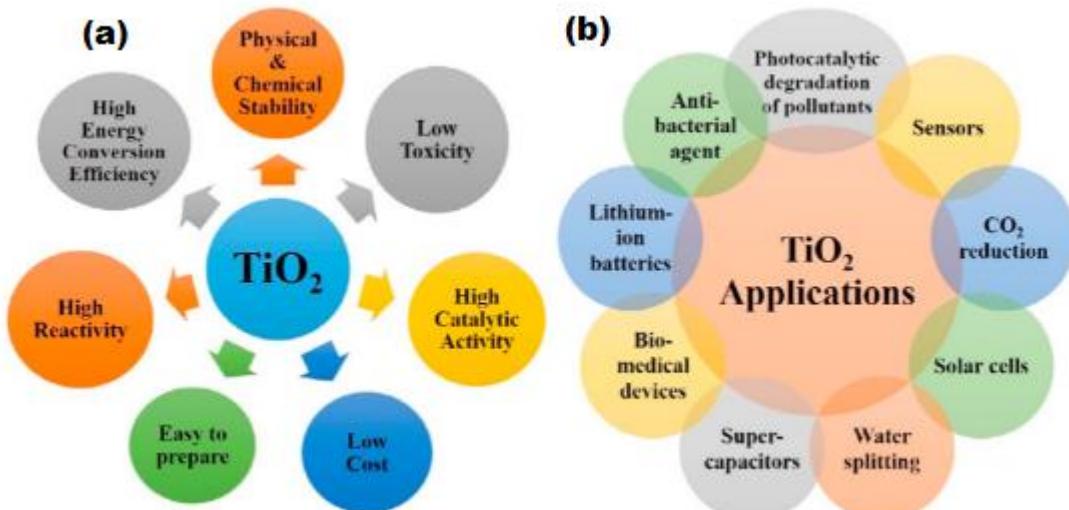


A propriedade fotocatalítica do TiO₂ também foi abordada por Fujishima e Honda, em 1972, com o intuito de quebrar a molécula de água para produção de O₂ e H₂. A análise foi baseada na utilização de eletrodos de titânia e platina os quais, sob ação da luz visível, geram elétrons (e⁻) e buracos (h⁺) que propiciaram a fotólise eletroquímica da água conforme o mecanismo proposto abaixo (FUJISHIMA; HONDA, 1972).



Além das aplicações citadas acima, a ação photocatalítica do TiO_2 , juntamente com sua elevada estabilidade química e atoxidade, permitem seu uso nas indústrias elétrica e eletrônica. Dentre os principais campos de atuação, destacam-se seu uso como cátodos em células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês) (DONG; WANG; JIN; JEONG *et al.*, 2019; HAO; WU; HUANG; LIN, 2006), sensores (MELE; DEL SOLE; LÜ, 2021), e em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores. No último caso, O TiO_2 apresenta grandes vantagens devido à sua elevada densidade de energia específica, baixo custo e alta disponibilidade (RAMADOSS; KIM, 2013). A Figura 1 abaixo resume as principais propriedades do TiO_2 , bem como suas principais aplicações já discutidas.

Figura 1: Resumo das principais (a) propriedades e (b) aplicações do TiO_2



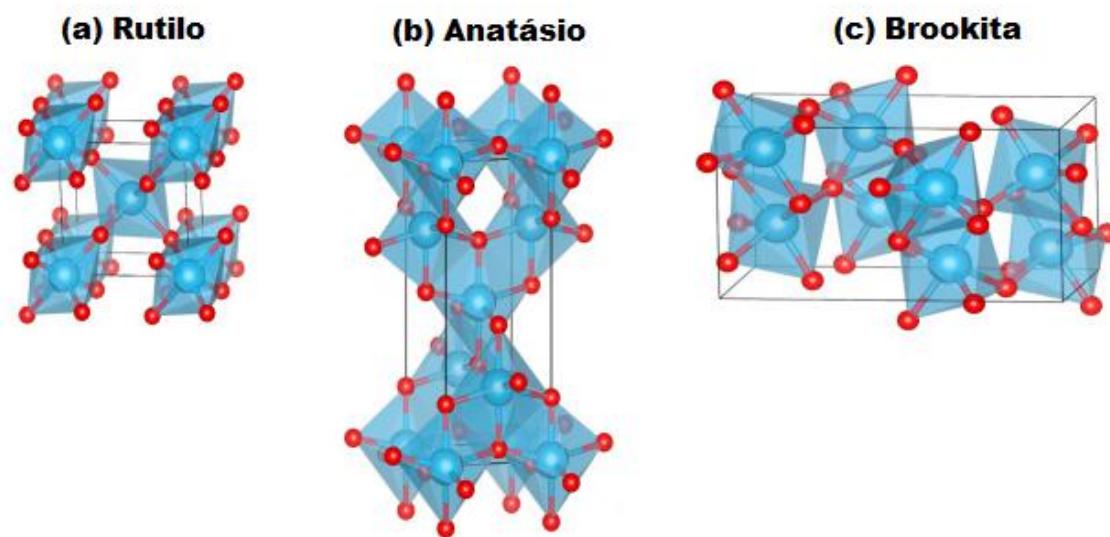
Fonte: GUPTA *et al.*, 2021.

3.1.3. Estruturas cristalinas

Em relação a sua estrutura, existem onze diferentes fases cristalinas catalogadas para o TiO_2 , incluindo mais três fases amorfas, sendo os polimorfos de maior ocorrência

natural o rutilo, o anatásio e a brookita (ZHANG; BANFIELD, 2014). Nota-se, pela Figura 2 abaixo, que as três fases mais comuns são constituídas de octaedros Ti-O conectados por um número variável de vértices, arestas e faces, de modo a obter uma estrutura do tipo tetragonal para o rutilo e anatásio e ortorrômbica para a brookita (ZHU; GAO, 2014).

Figura 2: Estruturas cristalinas dos principais polimorfos do TiO_2 . Na figura, as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas azuis aos átomos de titânio



Fonte: Adaptado de ZHU; GAO, 2014.

O arranjo cristalino também reflete na estabilidade de cada uma das fases. O rutilo, por possuir apenas 2 arestas compartilhadas entre cada octaedro, acaba apresentando uma distância maior entre os átomos de titânio em relação à brookita e ao anatásio, que apresentam 3 e 4 arestas compartilhadas, respectivamente (ZHANG; BANFIELD, 2014). O aumento da distância entre átomos vizinhos de titânio acaba diminuindo a energia interna do reticulado, tornando o rutilo, em teoria, uma fase mais estável em comparação às outras duas.

A transformação de fase de anatásio para rutilo começa em temperaturas por volta dos 600 °C, apesar de já terem sido reportadas temperaturas que englobam uma faixa de 400 à 1200 °C (HANAOR; SORRELL, 2011). A transformação anatásio-rutilo é acompanhada de uma contração volumétrica de, aproximadamente, 8 % e, por ser uma transformação reconstrutiva, ou seja, que envolve a quebra e o estabelecimento de novas ligações, é fortemente dependente do tempo (HANAOR; SORRELL, 2011). Desse

modo, parâmetros como tamanho de partícula, área de superfície e condições do forno (atmosfera e taxa de aquecimento) influenciam na cinética de transformação de fases. Vale ressaltar que a transformação anatásio-rutilo é irreversível (HANAOR; SORRELL, 2011), ou seja, a fase anatásio é metaestável.

Entretanto, quando se analisa a escala nanométrica, a energia de superfície apresenta um papel mais importante e decisivo em comparação ao material *bulk* e, portanto, deve ser levada em consideração na estabilidade de fases. Como a energia de superfície do anatásio é inferior à do rutilo (REYES-CORONADO; RODRIGUEZ-GATTORNO; ESPINOSA-PESQUEIRA; CAB *et al.*, 2008), espera-se que, em materiais nanoestruturados, a fase anatásio seja favorecida. Essa tendência foi observada na literatura para diferentes amostras de TiO₂ com diversas composições de fase anatásio/rutilo. Foi observado que, apenas acima de um tamanho crítico de partícula, a fase rutilo começa a ser formada e, a partir de então, cresce mais rapidamente do que o anatásio (RANADE; NAVROTSKY; ZHANG; BANFIELD *et al.*, 2002).

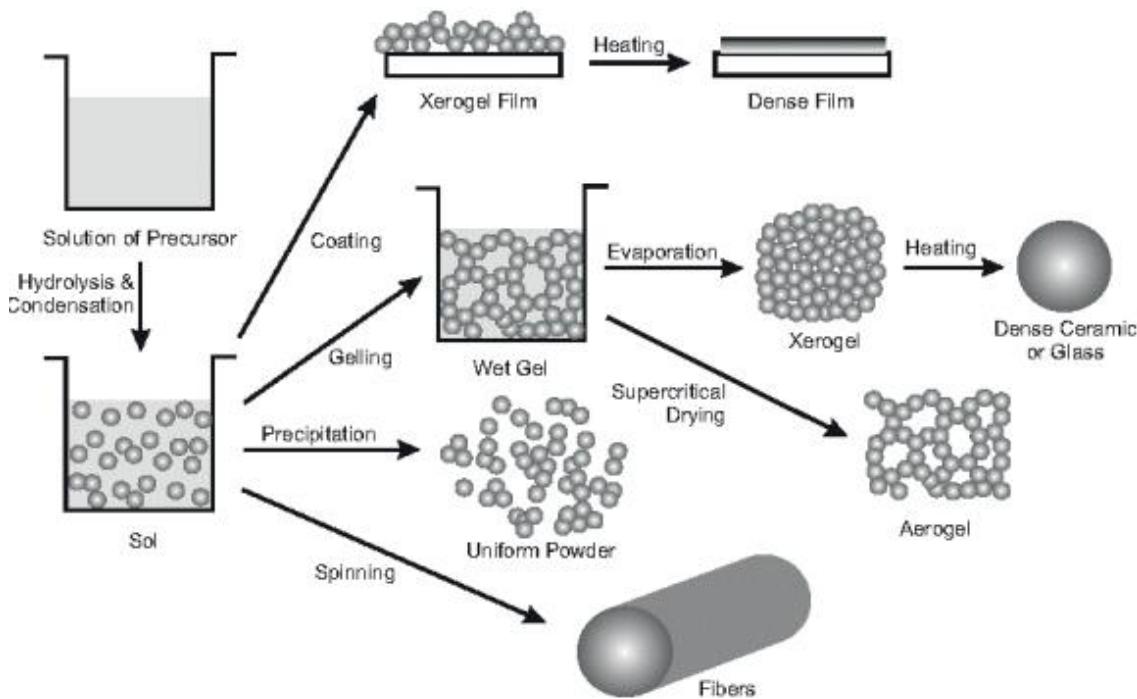
Também vale ressaltar que, além do tamanho de partícula, o método de síntese empregado, bem como os demais parâmetros envolvidos na sua cinética (tempo, temperatura, atmosfera, etc.) também influenciam na predominância de uma fase em relação à outra (HANAOR; SORRELL, 2011).

3.1.4. Métodos de síntese de TiO₂ nanométrico

Existem diversos métodos de síntese de TiO₂ nanométrico descritos na literatura, tanto por rotas físicas, as quais não envolvem a utilização de reagentes químicos, quanto químicas. Vale ressaltar que o método de síntese que será empregado está intimamente relacionado à morfologia que se deseja obter do material (CHEN; MAO, 2007). A seguir serão descritos os métodos mais comuns de síntese de TiO₂ nanoestruturado, a saber: método sol-gel, processo hidrotérmico, processo solvotérmico, deposição química a vapor e o método dos precursores poliméricos.

No método de síntese por sol-gel, uma suspensão coloidal, também chamada de sol, é formada a partir de reações de hidrólise e polimerização de precursores, os quais podem ser tanto inorgânicos ou orgânicos (BYRANVAND *et al.*, 2013). A completa polimerização e perda de solvente levam à transição de um estado sol para uma fase gel, a partir da qual podem ser formadas várias nanoestruturas de TiO₂ a depender das próximas etapas realizadas, como mostrado na Figura 3 abaixo.

Figura 3: Diferentes nanoestruturas de TiO₂ formadas a partir do método de síntese sol-gel



Fonte: NYAMUKAMBA et al., 2018.

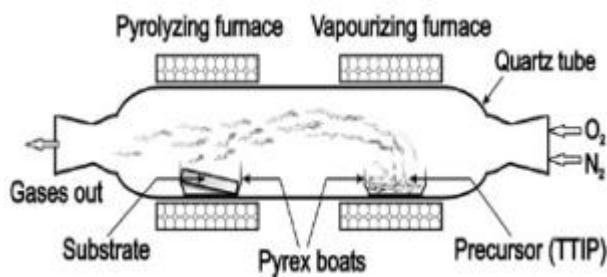
A síntese pelo processo hidrotérmico consiste na cristalização de uma substância por meio de reações em solução aquosa utilizando autoclaves com pressão e temperatura controladas (BYRANVAND et al., 2013). As sínteses podem ocorrer via uma solução ácida ou básica juntamente com o precursor de TiO₂ (GUPTA; SAMRITI; CHO; PRAKASH, 2021). O precipitado formado passa por etapas de lavagem, a fim de eliminar os íons ainda presentes na solução, secagem e calcinação a fim de se obter o pó nanoestruturado (GOMATHI THANGA KEERTHANA; SOLAIYAMMAL; MUNIYAPPAN; MURUGAKOOTHAN, 2018).

O processo solvotérmico se assemelha muito ao hidrotérmico, com a diferença de utilizar uma solução não aquosa, geralmente composta por um solvente com elevada temperatura de ebulação (BYRANVAND et al., 2013). Esse processo permite um maior controle do formato, tamanho e cristalinidade das nanopartículas formadas em relação ao processo hidrotérmico, além de resultar em um produto livre de ânions adsorvidos na amostra, uma vez que os solventes orgânicos são livres de espécies iônicas (NYAMUKAMBA; OKOH; MUNGONDORI; TAZIWA *et al.*, 2018).

A deposição química a vapor (CVD, do inglês) é o processo utilizado para obtenção de filmes finos e revestimentos, no qual o material, em estado de vapor, é condensado para obter uma fase sólida que será depositada em um substrato

(BYRANVAND et al., 2013). O processo de condensação e deposição ocorre dentro de uma câmara com temperatura e pressão controladas, como esquematizado na Figura 4 abaixo. As fontes de titânio e oxigênio mais utilizadas são o tetraisopropóxido de titânio (TTIP) e o gás oxigênio (BYUN; JIN; KIM; KEE LEE *et al.*, 2000). Um gás inerte, geralmente nitrogênio ou argônio, é utilizado para carregar o TTIP até o substrato no qual ele será depositado. Vale ressaltar que a taxa de fluxo de gás na câmara, a composição do gás, a temperatura de deposição e a pressão e geometria da câmara são parâmetros que influenciam o processo e que podem ser controlados a fim de se obter a nanoestrutura do material desejado (BYRANVAND et al., 2013).

Figura 4: Esquema de aparatos para síntese de TiO₂ por CVD



Fonte: BYRANVAND et al., 2013.

Por fim, o método de síntese de TiO₂ por precursores poliméricos é uma técnica adaptada do método Pechini (PECHINI, 1967), no qual uma reação hidrolítica produz um polímero que, após a calcinação, formará um óxido (RIBEIRO; COSTA; KIMINAMI; SASAKI *et al.*, 2012). O processo envolve duas reações químicas: a formação de um complexo quelato constituído de um ácido carboxílico, um agente quelante e uma matriz metálica seguida pela poliesterificação com excesso de polialcool. Os reagentes mais utilizados para este processo são o ácido cítrico e o etilenoglicol (RIBEIRO; COSTA; KIMINAMI; SASAKI *et al.*, 2012). A fim de otimizar a eficácia das reações e, consequentemente, a formação do óxido, a temperatura do sistema ajustada conforme os reagentes vão sendo adicionados (DA SILVA; MUCHE; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019).

O método de síntese por precursores poliméricos propicia um tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização (COSTA; VILAR; LIRA; KIMINAMI *et al.*, 2006). Por essas razões, este foi o método escolhido para sintetizar as nanopartículas de TiO₂ neste trabalho.

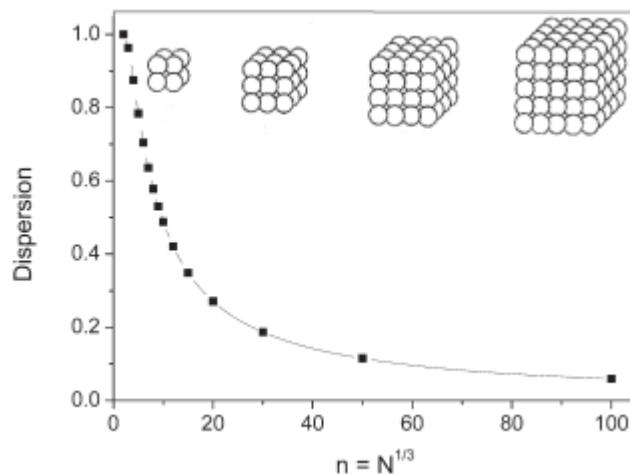
3.2. NANOMATERIAIS

Um material recebe a denominação de nanomaterial quando ao menos uma de suas dimensões encontra-se em escala nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nm (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021). Outra característica marcante dos nanomateriais é sua elevada fração de átomos presentes na superfície em comparação com o restante de seu volume (HERNANDO; CRESPO; GARCÍA, 2005). Essa fração, também chamada de dispersão (F), pode ser aproximada por meio da Equação 1 abaixo, em que N representa o número total de átomos representativos de uma partícula (RODUNER, 2006).

$$F \approx \frac{6}{N^{1/3}} \quad \text{Equação 1}$$

Por meio da Figura 5 abaixo, observa-se a variação da dispersão de materiais com estrutura cúbica em função do tamanho dos agregados. Nota-se, como esperado, que as nanopartículas, compostas por um menor número de átomos, apresentam maior fração de átomos em sua superfície em relação aos materiais *bulk*, reforçando a necessidade e a importância do estudo da superfície em materiais nanoestruturados.

Figura 5: Evolução da dispersão em função do tamanho de agregados cúbicos



Fonte: RODUNER, 2006.

3.3. TERMODINÂMICA E NANOESTABILIDADE

3.3.1. Estabilidade de fases em TiO_2 nanométrico

Como já foi discutido, quando se considera o TiO_2 *bulk*, já é sabido que a fase rutilo apresenta maior estabilidade em relação ao anatásio (ZHANG; BANFIELD, 2014). Entretanto, quando se analisa a escala nanométrica, o anatásio acaba se tornando mais estável por possuir menor energia de superfície que o rutilo. Levchenko et al. calcularam, por meio de análises calorimétricas, os valores de energia de superfície para ambas as fases e obtiveram valores de 2,22 e 0,74 J/m² para as fases rutilo e anatásio, respectivamente, confirmando a maior estabilidade do anatásio em estruturas nanométricas (LEVCHENKO; LI; BOERIO-GOATES; WOODFIELD *et al.*, 2006).

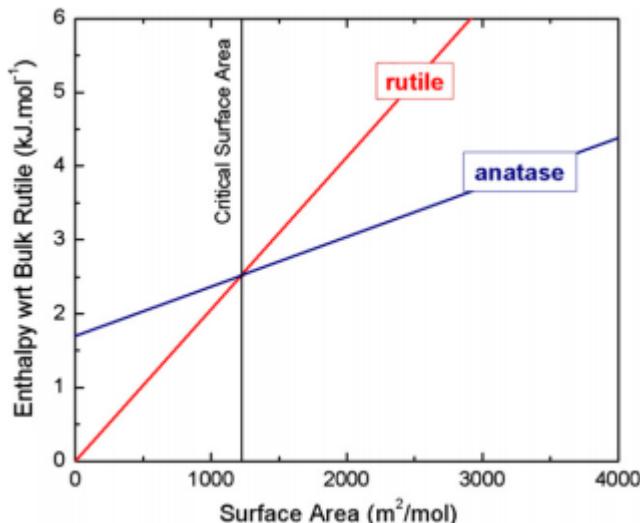
Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de um sistema nanométrico (G_{sis}) pode ser definida por meio da Equação 2 abaixo (CASTRO, 2013):

$$G_{\text{sis}} = G_{\text{bulk}} + \gamma A \quad \text{Equação 2}$$

Em que G_{bulk} é a energia livre da fase *bulk*, γ a energia de interface do material e A sua respectiva área. Pela equação acima e pelos valores de energia de interface para ambas as fases, nota-se que, conforme o tamanho de partícula diminui e, consequentemente, a área de superfície aumenta, é esperado que haja um aumento mais acelerado da energia livre para as partículas de rutilo do que de anatásio. Dessa forma, espera-se que haja um tamanho de partícula crítico abaixo do qual a fase anatásio seja mais estável que o rutilo (CASTRO, 2013). Na literatura, foram reportados diferentes valores para este tamanho crítico de partícula, variando desde 14 nm (SMITH; STEVENS; LIU; LI *et al.*, 2009) até 63 nm (CASTRO, 2013).

O gráfico da Figura 6 abaixo representa as curvas de estabilidade das fases anatásio e rutilo em função da área de superfície da partícula. Nota-se que, para altos valores de área de superfície, ou seja, partículas na escala nanométrica, a fase anatásio é termodinamicamente favorecida.

Figura 6: Curva de estabilidade de fases anatásio e rutilo em função da área superficial



Fonte: CASTRO, 2013

3.3.2. Segregação de dopantes e nanoestabilidade

A segregação consiste no aumento localizado na concentração de um ou mais componentes na interface de um sistema multicomponente em relação à fase *bulk* adjacente (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003).

Do ponto de vista termodinâmico, a segregação de um dopante na interface de um material, tanto em sua superfície quanto no seu contorno de grão, está intimamente relacionada com a redução da energia de interface, como mostrado por meio da Equação 3 abaixo (DA SILVA; MUCHE; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019):

$$\gamma_i = \gamma_0 + \Gamma_i \Delta H_s \quad \text{Equação 3}$$

Em que γ_0 e γ_i representam, respectivamente, as energias de interface do material puro e com impureza. Γ_i diz respeito ao excesso de dopante na interface e pode ser calculado como sendo n/A , em que n é a quantidade de dopante na interface e A a área de interface. O termo ΔH_s se refere à entalpia de segregação do dopante na interface e possui um valor negativo (DA SILVA; MUCHE; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019). Por essa razão, o aumento do valor de Γ_i contribui para a redução da energia de interface do material.

A entalpia de segregação (ΔH_s), por sua vez, pode ser descrita por meio da Equação 4 abaixo (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003):

$$\Delta H_s = \Delta H_\gamma + \Delta H_\omega + \Delta H_\varepsilon + \Delta H_\phi \quad \text{Equação 4}$$

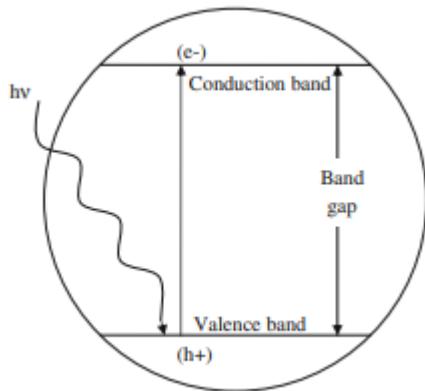
O termo ΔH_γ refere-se à diferença entre as energias de superfície do dopante e do material dopado; ΔH_ω diz respeito à interação entre o dopante e os átomos do material hospedeiro; ΔH_ε está associada à deformação elástica causada pela diferença entre os raios atômicos (ou iônicos) do dopante e do material dopado e ΔH_ϕ representa o potencial eletrostático gerado entre a diferença de carga entre o íon dopante e o íon que forma a rede cristalina do material hospedeiro (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003).

Nota-se que a segregação de um dopante, tanto na superfície quanto no contorno de grão, é responsável por diminuir a energia de superfície do material e, consequentemente, o seu tamanho de grão, aumentando a estabilidade de óxidos nanométricos (CASTRO, 2013; CASTRO; GOUVÊA, 2016). Além da termodinâmica, a segregação também possui uma componente cinética, já que os dopantes segregados na superfície podem atuar como obstáculos para a difusão de átomos, diminuindo o coeficiente de difusão e, consequentemente, retardando a cinética de crescimento de grão (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

3.4. FOTOCATÁLISE

A fotocatálise é um processo complexo que se inicia com a excitação de um elétron (e^-), da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em um semicondutor, criando um buraco (h^+) na banda de valência. A excitação do elétron, entretanto, ocorre apenas mediante a irradiação com energia igual ou superior ao *band gap* do material, ou seja, à diferença de energia entre BV e BC (GHALY; JAMIL; EL-SEESY; SOUAYA *et al.*, 2011). O processo descrito é esquematizado por meio da Figura 7 abaixo.

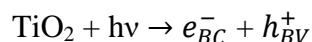
Figura 7: Esquema de geração de portadores de carga em um material fotocatalítico



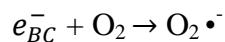
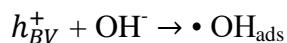
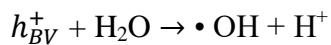
Fonte: HANAOR; SORRELL, 2011

3.4.1. Atividade Fotocatalítica do TiO₂

Como o TiO₂ possui um *band gap* elevado em relação aos demais semicondutores, variando entre 3 e 3,2 eV (CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R., 2010), a radiação aplicada sobre o material deve estar na faixa do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm), de modo que a energia seja suficiente para que haja promoção do elétron. Uma vez que a radiação é incidida, a formação dos portadores de carga se dá por meio da reação abaixo (GHALY; JAMIL; EL-SEESY; SOUAYA *et al.*, 2011):

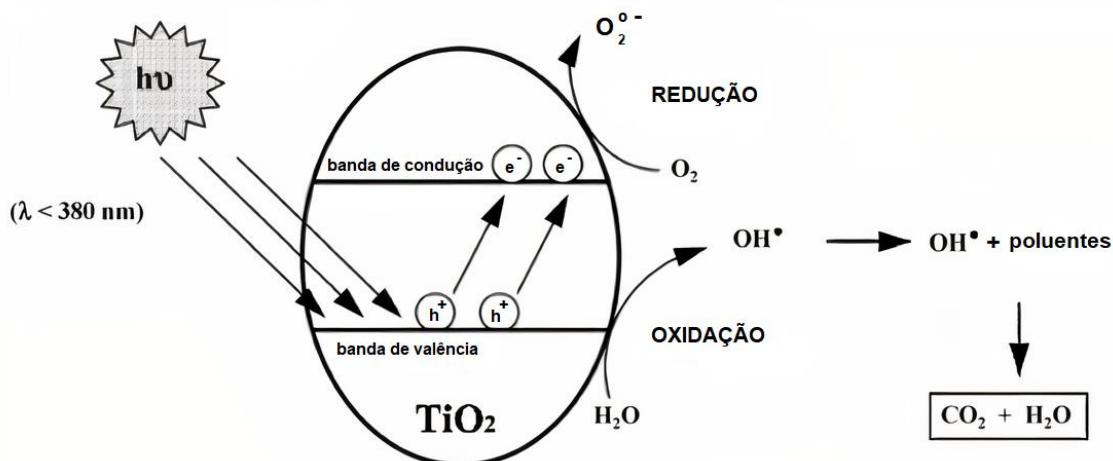


Uma vez formados, os portadores de carga irão reagir com moléculas adsorvidas na superfície do material de modo a formar radicais extremamente reativos, como mostrado por meio das equações abaixo (GHALY; JAMIL; EL-SEESY; SOUAYA *et al.*, 2011):



A Figura 8 abaixo ilustra o processo geral de fotocatálise que ocorre no TiO₂.

Figura 8: Esquema de reações de oxirredução induzidas por fotocatálise no TiO₂



Fonte: Adaptado de GHALY et al., 2011

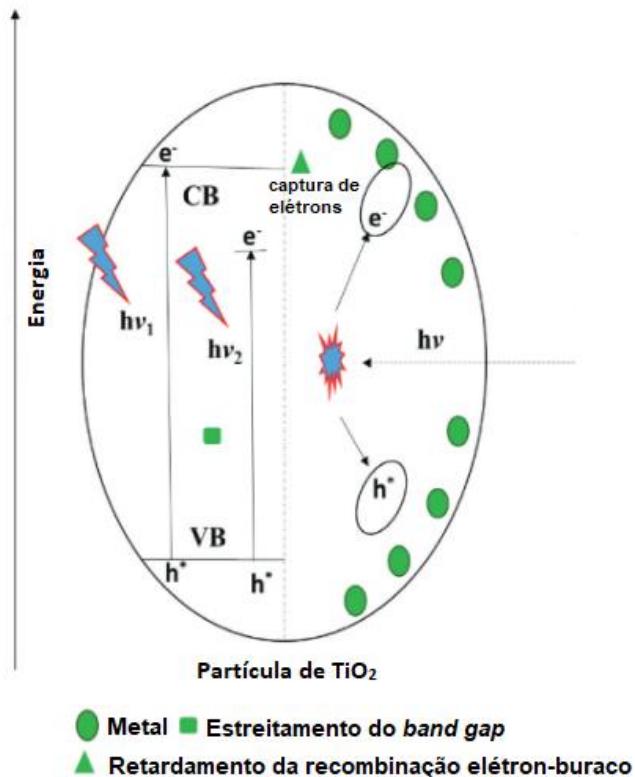
3.4.2. Influência da dopagem no processo photocatalítico

A dopagem é definida como a inserção de elementos, metálicos ou não metálicos, na estrutura de banda proibida do material semicondutor hospedeiro sem alterar significativamente sua estrutura cristalina (ISMAEL, 2020). Esse processo pode ser realizado tanto por meio da adição uma única espécie química (íons metálicos ou ametálicos) ou duas (co-dopagem) (SCHNEIDER; MATSUOKA; TAKEUCHI; ZHANG *et al.*, 2014). O processo de dopagem com cátions de metais de transição tem, como principal vantagem, estreitar o *band gap* da fotocatálise, o que permite alterar a atividade photocatalítica do material da região do ultravioleta para a região da luz visível (TAN; WONG; MOHAMED, 2011). Isso ocorre devido à criação de estados eletrônicos adicionais no *band gap* do TiO₂ acima da banda de valência. Esses elétrons, provenientes do íon dopante, capturam os buracos gerados durante a fotocatálise do TiO₂ e, consequentemente, diminuem a taxa de recombinação elétron-buraco. Além disso, os elétrons desses estados podem ser fotoexcitados diretamente na banda de condução do TiO₂, levando a uma melhor atividade photocatalítica na região da luz visível (SCHNEIDER; MATSUOKA; TAKEUCHI; ZHANG *et al.*, 2014).

A dopagem com cátions metálicos altera as propriedades físicas do TiO₂ o que, de maneira geral, reduz o tamanho de cristalito, aumenta a área de superfície específica e proporciona uma maior porcentagem de fase anatásio. O menor tamanho de cristalito reduz a distância que deve ser percorrida pelos portadores de carga do sítio onde eles foram gerados até a superfície do material na qual eles irão reagir. Desse modo, espera-

se que, para partículas menores, a taxa de recombinação de elétrons e buracos seja menor, o que aumenta a eficiência da fotocatálise (DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010). Além disso, a maior área de superfície específica disponibiliza maiores sítios ativos de reação para a fotocatálise, aumentando o potencial de fotodegradação do material (TAN; WONG; MOHAMED, 2011). A influência da dopagem com cátions metálicos na atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser ilustrada por meio da Figura 9 abaixo.

Figura 9: Esquema ilustrativo da influência da dopagem com cátions metálicos na atividade fotocatalítica do TiO₂



Fonte: Adaptado de MOMA; BALOYI et al., 2019

Deve-se ressaltar que o excesso de dopante também pode retardar o processo fotocatalítico. Isso ocorre devido à diminuição do número de sítios disponíveis de reação na superfície do TiO₂ para que haja as reações com elétrons e buracos. Além disso, uma quantidade excessiva de dopante acaba por produzir um aumento na taxa de recombinação de elétrons e buracos, inibindo o processo de fotodegradação (TAN; WONG; MOHAMED, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DOS PÓS NANOMÉTRICOS

A síntese do material baseou-se no método do precursor polimérico derivado do método Pechini (PECHINI, 1967). A seguir serão descritas as etapas realizadas até a obtenção dos pós nanométricos de TiO₂.

4.1.1. Preparo da resina

Para o preparo da resina foram utilizados os reagentes isopropóxido de titânio IV – C₁₂H₂₈O₄Ti – 97 % (Sigma-Aldrich), monoetilenoglicol – C₂H₆O₂ – 99 % (Synth) e ácido cítrico anidro – C₆H₈O₇ – 99,5 % (Synth) em proporções mássicas de 19,4 %, 45,4 % e 35,2 %, respectivamente.

Primeiramente, o monoetilenoglicol foi adicionado em um bêquer e aquecido até 40°C sob agitação magnética. O isopropóxido de titânio IV foi então adicionado até sua total dissolução. Aumentou-se a temperatura do sistema para 70 °C e adicionou-se lentamente o ácido acético até verificar sua completa dissolução. A mistura foi então aquecida até 120 °C, temperatura na qual ocorre a reação de poliesterificação, e permaneceu nessa temperatura por aproximadamente uma hora. A resina obtida foi deixada resfriar naturalmente e armazenada ao abrigo da luz.

A fim de se definir o rendimento da resina, foi realizada uma análise termogravimétrica. Cinco cadinhos, cada um contendo aproximadamente 2 g de resina, foram colocados em um forno mufla a 900 °C por 5 horas. O pó formado foi novamente pesado, de forma que o rendimento foi obtido por meio da razão entre as massas de pó e de resina. O rendimento médio da resina, levando em consideração a análise dos cinco cadinhos, foi de 6,67 %.

4.1.2. Dopagem da resina

A solução contendo o agente dopante foi obtida por meio da dissolução de nitrato de cromo em ácido nítrico 0,1 M, de modo a formar uma solução com concentração 0,2 M do cátion metálico.

Em cinco bêqueres, foi adicionada uma quantidade conhecida de resina juntamente com quantidades específicas de solução dopante de modo a obter, ao final da pirólise, amostras com concentração molar de 0, 0,1, 0,5, 1 e 5 % de cromo. A resina dopada foi primeiramente homogeneizada, com auxílio de um agitador magnético, a uma temperatura de aproximadamente 50 °C e depois levada ao forno. Os cálculos realizados para determinação do volume de solução dopante a ser adicionado em cada amostra estão especificados no Apêndice A.

4.1.3. Obtenção dos pós de TiO₂

O processo de obtenção dos pós se deu por meio de duas etapas de aquecimento. A primeira delas foi a pirólise da resina no forno mufla a 350 °C por 4 horas a fim de eliminar a matéria orgânica e a água presentes na resina. Ao serem retirados do forno, os pós obtidos foram desaglomerados com o auxílio de um almofariz e um pistão e levados novamente ao forno mufla a 350 °C por 15 horas para calcinação, a fim de eliminar o restante da matéria orgânica e estabilizar o tamanho de partícula. Ao saírem do forno, os pós foram novamente desaglomerados. A Figura 10 abaixo mostra os resultados obtidos para o pó de TiO₂ sem dopagem (puro) e dopado nas concentrações molares de 0,1, 0,5, 1 e 5 %.

Figura 10: Pós de TiO₂ formados após as etapas de aquecimento e desaglomeração



4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de FRX consiste em bombardear um feixe de raios X em amostras em pó comprimidas em forma de *pellets* (POTTS, 1987). A interação dos fótons da radiação com os átomos do material causa ionização das camadas internas dos orbitais eletrônicos por meio do efeito fotoelétrico (POTTS; WEBB, 1992). Para preencher o vazio causado pela ionização e atingir um estado de maior estabilidade, um elétron da camada externa do átomo é realocado para a camada deficiente juntamente com a emissão de uma energia discreta correspondente à diferença de energia entre os dois níveis (POTTS; WEBB, 1992). A intensidade dessa radiação de fluorescência emitida, após etapas de correção de absorção de raios X, é proporcional à concentração atômica do respectivo elemento, tornando possível a quantificação da composição química da amostra que está sendo analisada.

A análise de FRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP. Para tal, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo *Zetium* da marca *Malvern Panalytical*.

4.2.2. Difração de raios X (DRX)

Na análise de DRX, raios X são produzidos em um tubo catódico por meio do aquecimento de um filamento, gerando um feixe de elétrons que será acelerado através da aplicação de uma tensão e então bombardeado na amostra (BUNACIU; UDRIŞTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). A interação dos raios incidentes com a amostra produzirá raios difratados que, ao sofrerem interferência construtiva, geram um padrão com picos de difração que segue a chamada Lei de Bragg, mostrada na Equação 5 abaixo, sendo n um número inteiro que representa a ordem de difração (AMEH, 2019).

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \quad \text{Equação 5}$$

Desse modo, um feixe de raios X com comprimento de onda λ será incidido em diversas posições na amostra, de modo a fazer uma varredura nos diferentes ângulos de difração θ da sua rede cristalina (BUNACIU; UDRIŞTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). A

conversão dos picos de difração em distâncias interplanares específicas de cada componente é realizada a fim de comparar os resultados obtidos com os dados já conhecidos e catalogados no banco de dados do equipamento (BUNACIU; UDRIŞTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). A posição do pico de difração é utilizada para determinar a forma e o tamanho da célula unitária da amostra, enquanto a intensidade do pico de difração determina a posição do átomo dentro da célula, bem como seu número atômico (AMEH, 2019).

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP por meio de um difratômetro *Panalytical-Empyrean* com radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,5406$ nm) operando a 45 kV e 40 mA com um passo de 0,02 °, tempo por passo de 150 s e uma faixa de ângulos de varredura (2θ) entre 5 e 90 °. Os picos de difração foram analisados por meio do software *X’Pert HighScore Plus (Panalytical)*.

4.2.3. Picnometria de gás

Um picnômetro a gás é tipicamente constituído de um medidor de pressão e de duas câmaras, sendo uma de referência, com volume V₁ e outra, de volume V₂, na qual será inserida a amostra. O ensaio consiste na pesagem da amostra e na sua inserção dentro da sua respectiva câmara o mais rápido possível, de modo a evitar adsorção de umidade e outros gases (NGUYEN; HORN; BLEAKNEY; SIDERIUS *et al.*, 2019). Posteriormente, um gás inerte, nesse caso hélio, é inserido na câmara onde está a amostra a uma pressão P₁ e depois expandida, por meio da abertura de uma válvula, para a câmara de referência, de modo que sua pressão caia para a pressão P₂ (COLUMBU; MULAS; MUNDULA; CIONI, 2021). O volume da amostra, excluindo os poros abertos e os espaços interpartículas, (V_A) é então calculado por meio da Equação 6 abaixo, baseada na lei dos gases universais (NGUYEN; HORN; BLEAKNEY; SIDERIUS *et al.*, 2019).

$$V_A = \frac{P_2(V_2 + V_1) - P_1 V_2}{(P_2 - P_1)} \quad \text{Equação 6}$$

Finalmente, a densidade do material (ρ_S) é obtida por meio da divisão entre sua massa e o volume calculado, conforme mostrado na Equação 7:

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad \text{Equação 7}$$

O cálculo da densidade de cada amostra foi realizada No Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI-USP por meio de um picnômetro de hélio da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*. As análises foram realizadas em alíquotas previamente secas em estufas a 105 °C por 12 horas e com 200 ciclos de purga, de modo a garantir maior purificação da amostra.

4.2.4. Área de superfície específica BET

A análise de área de superfície específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) consiste na adsorção de um gás inerte na amostra até que haja a formação de uma monocamada na superfície do sólido (NADERI, 2015). Para que haja adsorção de pelo menos uma monocamada, as temperaturas de análise devem ser próximas ao ponto de ebulação do gás que será adsorvido (77K para o nitrogênio) (NADERI, 2015).

O gás adsorvido é inserido no tubo contendo a amostra em pó até atingir uma pressão de equilíbrio P e, consequentemente, gerar uma quantidade específica de gás adsorvido na superfície. Desse modo, conforme a pressão relativa de gás varia (P/P_0), são geradas curvas isotermas de adsorção que, para a análise BET, podem ser aproximadas por uma reta usualmente na faixa de $0,05 < P/P_0 < 0,35$ (LOWELL; SHIELDS; THOMAS; THOMMES, 2004). A equação BET que fornece a aproximação linear de adsorção é mostrada abaixo (Equação 8) e depende, além da pressão relativa do gás adsorvido, do volume das moléculas adsorvidas (V), do volume da monocamada (V_m) e da constante BET (C_{BET}) (NADERI, 2015).

$$\frac{(P/P_0)}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{V_m \cdot C_{BET}} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação 8}$$

Ao plotar o gráfico de $\frac{(P/P_0)}{V(1 - P/P_0)}$ versus $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ para, no mínimo, três pontos (NADERI, 2015), os valores de C_{BET} e V_m podem ser obtidos por meio da inclinação e intersecção da reta gerada. Com o valor de V_m , juntamente com outros parâmetros conhecidos como número de Avogadro (N_A), área de seção transversal da molécula

adsorvida (a_m), volume molar da molécula adsorvida (v_m) e massa do substrato (m_s), chega-se no valor da área de superfície específica (SSA) por meio da Equação 9 abaixo:

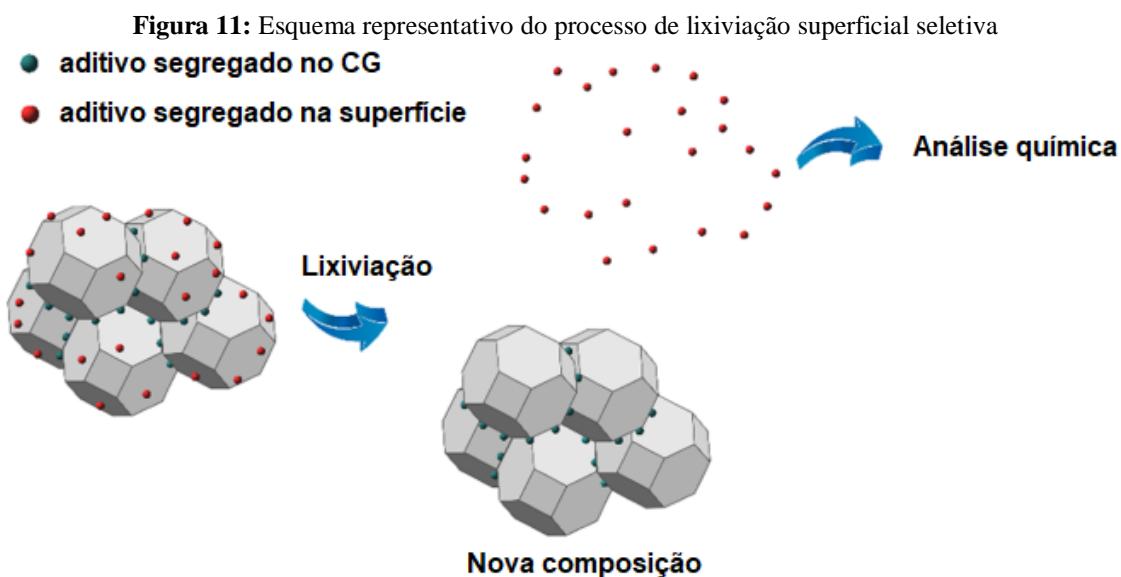
$$SSA = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{v_m \cdot m_s} \quad \text{Equação 9}$$

Vale ressaltar que, antes da análise de adsorção, é necessária uma etapa de pré-tratamento térmico a fim de remover gases e vapores que podem estar física ou quimicamente adsorvidos na superfície da amostra e que, portanto, podem distorcer o valor de área de superfície específica (NADERI, 2015).

O pré-tratamento empregado nesse estudo se deu por meio do aquecimento, sob vácuo (~1 milibar), dos tubos de ensaio contendo as diferentes amostras a serem analisadas durante 15 horas a 300 °C. Para isso, foi utilizada uma câmara de vácuo *VacPrep 061, Micromeritics*. A determinação da área específica de superfície se deu por meio de um equipamento *Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics*. Tanto o pré-tratamento quanto a medida de SSA foram realizados no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da POLI-USP.

4.2.5. Lixiviação superficial seletiva

A técnica de lixiviação superficial seletiva consiste na lavagem do material por meio de uma solução ácida, a qual irá solubilizar o dopante da superfície sem dissolver a matriz de óxido (DA SILVA; MUCHÉ; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019; GOUVEA; DO ROSARIO; CALIMAN, 2017). A Figura 11 abaixo ilustra o processo descrito acima.



Fonte: Adaptado de DA SILVA et al., 2019

No estudo em questão, a solução ácida utilizada foi água régia, uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) em uma proporção volumétrica 1:3, respectivamente.

Primeiramente, preparou-se uma solução contendo 2 g da solução ácida de lixiviação juntamente com 100 mg de amostra de cada pó. Os eppendorfs contendo as soluções foram então levados ao agitador ultrassom durante 1 hora, a fim de garantir a solubilização de cromo na superfície da amostra. Após esse período, as soluções foram centrifugadas a uma rotação de 10000 rpm durante 18 minutos. Após a centrifugação, foi coletada, de cada eppendorf, uma alíquota de aproximadamente 1 g da solução sobrenadante, a qual foi diluída em 10 g de água deionizada.

As análises químicas das concentrações das soluções diluídas foram realizadas no Instituto de Química da USP, por meio de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Thermo Scientific, modelo iCap 6300 Duo.

Cabe ressaltar que os pós lixiviados ainda passaram por um processo de lavagem a fim de se observar a influência do processo de lixiviação superficial no experimento de fotoatividade, o qual será descrito a seguir. Para tanto, a solução ácida restante em cada eppendorf foi retirada cuidadosamente com o auxílio de uma pipeta Pasteur e descartada. Ao pó restante foi adicionada água deionizada e a solução foi levada novamente à centrifuga a 10000 rpm por 5 minutos. O mesmo processo foi repetido 4

vezes com o intuito de retirar o máximo do resquício de solução ácida que ainda estava em contato com a amostra. Após as 5 lavagens, os pós foram levados à estufa por 24 horas para secagem e reservados para as análises de fotoatividade.

4.2.6. Fotoatividade

A atividade fotocatalítica foi analisada com base na degradação de acetaminofeno mediante aplicação de radiação visível e ultravioleta nas amostras de TiO₂ não lixiviadas e lixiviadas.

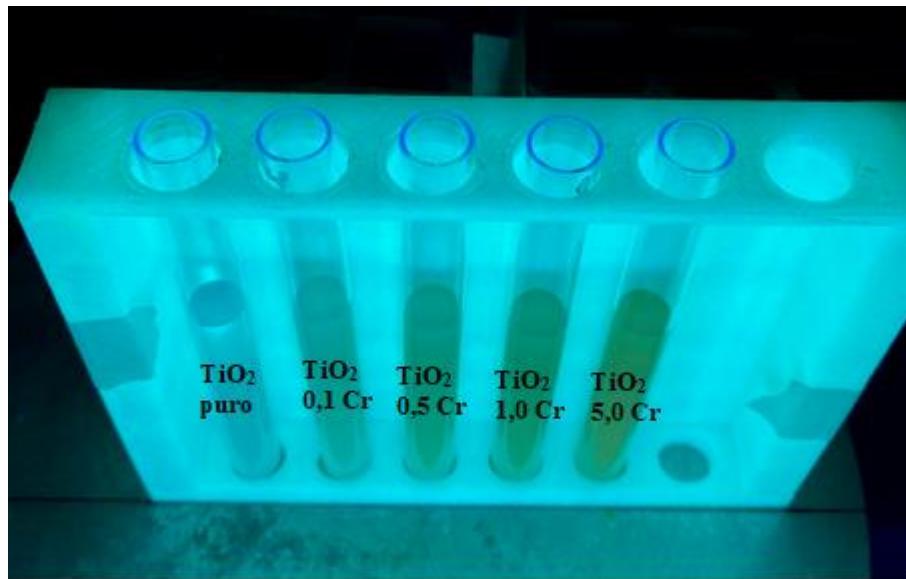
Inicialmente, foi preparada uma solução de 5 ppm de acetaminofeno, de modo que uma alíquota de 0,1 ml dessa solução foi diluída em 0,8 ml de água destilada a fim de se obter uma solução de referência para o experimento.

Em cinco tubos de ensaio, foram adicionadas 5 mg de cada amostra de TiO₂ juntamente com 4 ml da solução de acetaminofeno. Cada mistura foi mantida em agitação sobre uma placa com o auxílio de um agitador magnético, de modo a manter as partículas em suspensão durante toda a análise. Os tubos de ensaio ficaram sob agitação durante 30 minutos a fim de estabelecer o equilíbrio de adsorção dos reagentes na superfície das amostras (JAEMY; GHOSH; SANKAR; WARRIER, 2011). Durante esse tempo, o experimento foi realizado na ausência de iluminação externa a fim de minimizar o efeito das lâmpadas na cinética de reação.

Passados os 30 minutos, as soluções foram iluminadas por meio de um LED, posicionado a uma distância de 10 cm dos tubos de ensaio. No caso da radiação UV, foi utilizado um LED monocromático ($\lambda = 370$ nm), que forneceu uma irradiância média de 4,46 mW/cm², enquanto que no LED visível a irradiância média foi de 22,5 mW/cm². O espectro de radiação de cada LED é mostrado no Apêndice B.

Após 20 minutos de irradiação, 0,1 ml das soluções contidas em cada tubo de ensaio foi retirado e diluído em vials contendo 0,8 ml de água destilada, de modo a obter uma solução final com a mesma concentração da solução de referência. A fim de evitar a contaminação pela amostra ou outras impurezas presentes, as soluções foram transferidas para outros vials por meio de uma seringa contendo um filtro. O processo foi repetido de 20 em 20 minutos para todas as amostras durante 140 minutos, de modo a obter, ao final do experimento, 35 vials de solução filtrada. A Figura 12 abaixo ilustra o experimento de avaliação da atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sob radiação UV.

Figura 12: Iluminação dos tubos de ensaio com radiação UV para determinação da atividade photocatalítica das amostras de TiO_2 puro e dopadas



A análise da concentração das soluções foi realizada no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (AdOx) do Departamento de Engenharia Química da escola Politécnica da USP. Para tanto, foi empregada a técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) por meio de um cromatógrafo *UFLC LC 20AD* da marca *Shimadzu* com detecção de absorção de radiação ultravioleta. A fim de ilustração, alguns picos dos cromatogramas são mostrados no Apêndice C. O cálculo da concentração das soluções se deu por meio da relação de Lambert-Beer, mostrada na Equação 10. Como a concentração da solução de referência é conhecida (C_0), consegue-se, a partir da relação entre as áreas dos picos dos cromatogramas da solução de referência (A_0) e da solução após a reação (A_t), obter-se a concentração das aoluções após a reação (C_t).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{A_t}{A_0} \quad \text{Equação 10}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRYSTALOGRÁFICA

5.1.1. Composição química

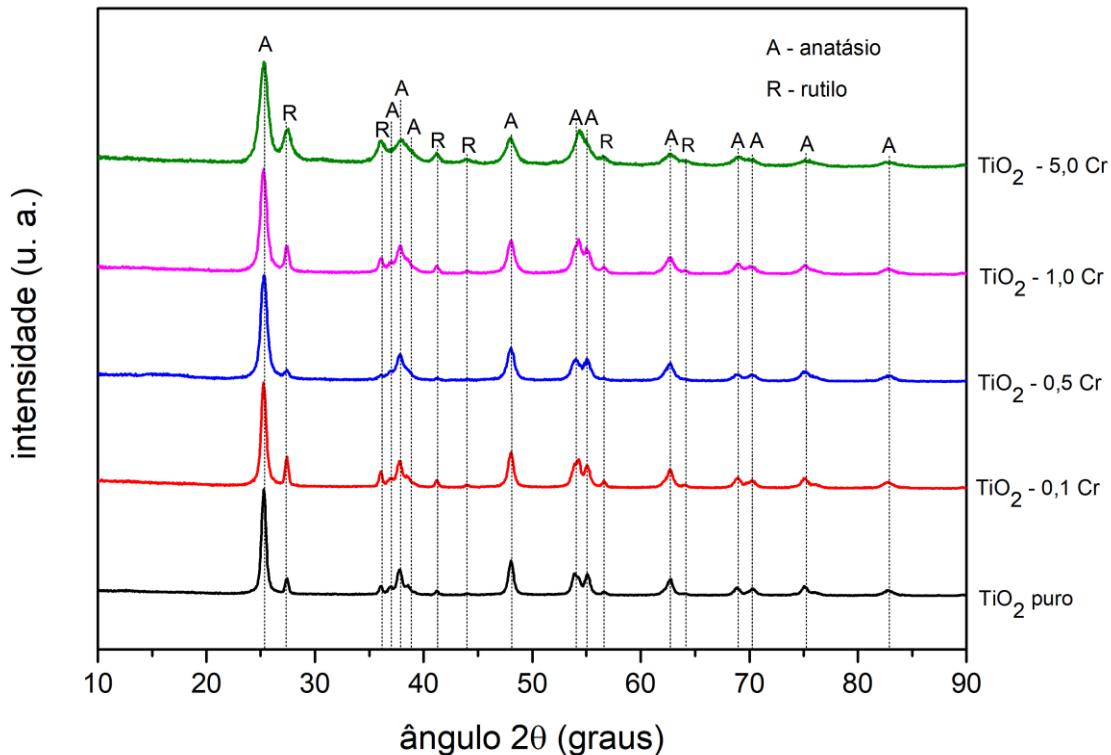
A composição química, em % molar, é mostrada por meio da Tabela 1 abaixo. Nota-se que a porcentagem de cromo nas amostras aproxima-se da esperada para esse estudo, indicando que a dopagem da resina foi bem sucedida. Dentre as impurezas presentes nas amostras, destacam-se sódio, magnésio, alumínio, silício, enxofre e cloro. A composição química completa de cada amostra está mostrada no Apêndice D.

Tabela 1: Composição química das amostras pela técnica de FRX

Amostra	Composição química (% molar)		
	TiO ₂	Cr	Total de impurezas
TiO ₂ puro	99,17	0,00	0,83
TiO ₂ - 0,1% Cr	99,65	0,12	0,23
TiO ₂ - 0,5% Cr	99,21	0,58	0,21
TiO ₂ - 1,0% Cr	98,69	1,10	0,20
TiO ₂ - 5,0% Cr	94,56	5,36	0,08

5.1.2. Estrutura cristalográfica e composição de fases

O padrão de difração obtido por meio da análise de DRX está mostrado na Figura 13 abaixo. Os picos sinalizados pela letra ‘A’ correspondem à fase anatásio (RRUFF ID R060277.9), enquanto os picos sinalizados pela letra ‘R’ correspondem à fase rutilo (RRUFF ID R060745.1).

Figura 13: Padrão de difração dos pós de TiO_2 puro e dopados

Os parâmetros de rede, bem como as composições de cada fase e os tamanhos de cristalito de cada amostra foram obtidos por meio do refinamento de Rietveld, utilizando o software HighScore Plus, a partir dos picos do difratograma da Figura 13. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4 abaixo.

Tabela 2: Parâmetros de rede e densidade teórica das amostras calculados com auxílio do HighScore Plus

	Amostra	$a = b$ (\AA)	c (\AA)	Densidade teórica (g/cm^3)
Anatásio	TiO_2 puro	$3,7839 \pm 0,0002$	$9,5093 \pm 0,0006$	$3,8963 \pm 0,0005$
	$\text{TiO}_2 - 0,1 \text{ Cr}$	$3,7852 \pm 0,0003$	$9,5079 \pm 0,0008$	$3,8942 \pm 0,0007$
	$\text{TiO}_2 - 0,5 \text{ Cr}$	$3,7871 \pm 0,0003$	$9,5069 \pm 0,0009$	$3,8907 \pm 0,0007$
	$\text{TiO}_2 - 1,0 \text{ Cr}$	$3,7848 \pm 0,0004$	$9,4956 \pm 0,0012$	$3,900 \pm 0,0010$
	$\text{TiO}_2 - 5,0 \text{ Cr}$	$3,7853 \pm 0,0009$	$9,4746 \pm 0,0027$	$3,9076 \pm 0,0022$
Rutilo	TiO_2 puro	$4,5921 \pm 0,0005$	$2,9590 \pm 0,0005$	$4,2509 \pm 0,0012$
	$\text{TiO}_2 - 0,1 \text{ Cr}$	$4,5931 \pm 0,0004$	$2,9600 \pm 0,0004$	$4,2476 \pm 0,0009$
	$\text{TiO}_2 - 0,5 \text{ Cr}$	$4,5988 \pm 0,0013$	$2,9586 \pm 0,0015$	$4,2391 \pm 0,0032$
	$\text{TiO}_2 - 1,0 \text{ Cr}$	$4,5918 \pm 0,0006$	$2,9582 \pm 0,0006$	$4,2526 \pm 0,0014$
	$\text{TiO}_2 - 5,0 \text{ Cr}$	$4,5902 \pm 0,0013$	$2,9564 \pm 0,0012$	$4,2581 \pm 0,0030$

* O cálculo da densidade teórica está descrito no Apêndice E

Tabela 3: Composição de fases das amostras

Amostra	% massa		% volume*	
	Anatásio	Rutilo	Anatásio	Rutilo
TiO ₂ puro	88,5 ± 0,3	11,5 ± 0,2	89,4 ± 0,3	10,6 ± 0,2
TiO ₂ - 0,1 Cr	82,9 ± 0,4	17,1 ± 0,3	84,1 ± 0,4	15,9 ± 0,3
TiO ₂ - 0,5 Cr	95,3 ± 0,4	4,7 ± 0,2	95,7 ± 0,4	4,3 ± 0,2
TiO ₂ - 1,0 Cr	82,9 ± 0,4	17,1 ± 0,3	84,1 ± 0,4	15,9 ± 0,3
TiO ₂ - 5,0 Cr	70 ± 0	30 ± 0	71,8 ± 0,1	28,2 ± 0,1

* O cálculo da composição volumétrica das fases está descrito no Apêndice F

Tabela 4: Tamanho de cristalito do anatásio, rutilo e médio das amostras

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)		
	Anatásio	Rutilo	Médio*
TiO ₂ puro	18,3 ± 0,2	28,5 ± 1,6	19,4 ± 0,2
TiO ₂ - 0,1 Cr	16,3 ± 0,1	27,5 ± 1,1	18,1 ± 0,2
TiO ₂ - 0,5 Cr	12,8 ± 0,1	27,4 ± 3,3	13,4 ± 0,2
TiO ₂ - 1,0 Cr	12,5 ± 0,1	22,8 ± 0,9	14,2 ± 0,2
TiO ₂ - 5,0 Cr	9 ± 0	11,2 ± 0,3	9,6 ± 0,1

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

A Tabela 4 mostra que, para todas as amostras, os tamanhos médios de cristalito são da ordem de nanômetros. Essa tendência também pode ser verificada pelo alargamento dos picos de difração da Figura 13, sugerindo que o material é nanoestruturado.

Os parâmetros de rede para a amostra de TiO₂ puro mostrados na Tabela 2 estão próximos aos valores descritos na literatura tanto para o anatásio ($a = b = 3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,514 \text{ \AA}$) quanto para o rutilo ($a = b = 4,594 \text{ \AA}$ e $c = 2,9589 \text{ \AA}$) (HANAOR; SORRELL, 2011). Além disso, a pequena variação desses parâmetros com o grau de dopagem sugere que a solubilidade do cromo na estrutura cristalina do TiO₂ é baixa.

Os resultados mostrados na Tabela 3 indicam que todas as amostras são compostas por anatásio e rutilo. Apesar da discrepância entre a composição volumétrica das fases, nota-se que, para todas as amostras, o anatásio é a fase predominante, em concordância com o que foi descrito na seção 3.3.1 a respeito da estabilidade de fases para o TiO₂ nanométrico.

Em relação ao tamanho de cristalito das fases (Tabela 4), observa-se que, para todas as amostras, tamanho de cristalito do rutilo é maior do que o do anatásio.

Conforme explicado na seção 3.3.1, há um tamanho de partícula crítico acima do qual o rutilo torna-se termodinamicamente mais estável que o anatásio (Figura 6). Essa tendência, porém, pode ser estendida para o tamanho de cristalito (GRIBB; BANFIELD, 1997). Dessa forma, fez-se a hipótese de que, durante a formação da nanoestrutura do material, alguns cristalitos superaram o tamanho crítico necessário para que ocorra a transformação de anatásio em rutilo.

Também nota-se, por meio da Tabela 4, que a dopagem com cromo diminui o tamanho médio de cristalito em relação ao TiO_2 puro. Essa mesma tendência foi observada em outros trabalhos em que se fez a dopagem do TiO_2 (DA SILVA; MUCHE; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019; GANDELMAN; DA SILVA; CALIMAN; GOUVÊA, 2018) e tem relação com a redução da energia de interface, conforme explicado na seção 3.3.2.

5.1.3. Densidade

Os resultados da densidade medida de cada amostra estão mostrados na Tabela 5 abaixo. Nota-se que a amostra de TiO_2 sem adição de dopante foi aquela que apresentou uma densidade mais próxima da densidade teórica do anatásio ($3,894 \text{ g/cm}^3$) reportada na literatura (HANAOR; SORRELL, 2011). Além disso, observa-se que as amostras dopadas com cromo apresentaram densidades menores em relação ao TiO_2 puro e que a densidade diminui com o aumento do grau de dopagem. Essa tendência já foi observada na literatura no caso em que o TiO_2 foi dopado com bário (DA SILVA; MUCHE; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019) e pode ter relação com a desordem gerada com formação de defeitos e com a diminuição do tamanho de partícula e o consequente aumento da área específica das interfaces.

Tabela 5: Densidade das amostras obtidas pela técnica de PHE

Amostra	Densidade (g/cm^3)
TiO_2 puro	$3,8773 \pm 0,0136$
TiO_2 - 0,1 Cr	$3,7888 \pm 0,0107$
TiO_2 - 0,5 Cr	$3,7000 \pm 0,0136$
TiO_2 - 1,0 Cr	$3,6889 \pm 0,0111$
TiO_2 - 5,0 Cr	$3,6636 \pm 0,0149$

5.2. ANÁLISE DAS INTERFACES

5.2.1. Superfície e contorno de grão

A interface do material pode ser dividida em dois grupos: interfaces sólido-sólido (contorno de grão) e as interfaces sólido-gás (superfície). Desse modo, a área específica total do material é uma medida de todas as interfaces presentes em um sistema particulado e formadas por meio de processos de agregação e sinterização (GANDELMAN; DA SILVA; RAMOS; GOUVÊA, 2021).

A área específica total do material (AE_T) foi calculada por meio do tamanho médio de cristalito \bar{d} (Tabela 4) e da densidade ρ medida pela técnica de PHE (Tabela 5), conforme mostrado na Equação 11 abaixo (GANDELMAN; DA SILVA; RAMOS; GOUVÊA, 2021). Nesse caso, baseado em estudos prévios da literatura sobre nanopartículas sintetizadas pelo método do precursor polimérico (MIAGAVA; RUBBENS; ROUSSEL; NAVROTSKY *et al.*, 2016) foi assumido que os cristalitos possuem o formato de um tetracaidecaedro.

$$AE_T = \frac{7,1}{\rho \bar{d}} \quad \text{Equação 11}$$

Já o valor da área específica de contorno de grão pode ser aproximado por meio da Equação 12 abaixo (CASTRO, 2013; GANDELMAN; DA SILVA; RAMOS; GOUVÊA, 2021), em que A_{BET} corresponde à área específica de superfície obtida por adsorção gasosa utilizando o método BET. Para tanto, levou-se em consideração que cada contorno é compartilhado por duas superfícies e que, devido à natureza nanométrica do material, o cristalito corresponde a um grão.

$$AE_{CG} = \frac{AE_T - A_{BET}}{2} \quad \text{Equação 12}$$

As áreas acima descritas, juntamente com as áreas de superfície BET e com a razão entre as áreas de contorno de grão e as áreas BET para cada amostra estão mostrados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6: Áreas de interface e relação entre área específica do contorno de grão e área de superfície para cada amostra

Amostra	AE_T (m^2/g)	A_{BET} (m^2/g)	AE_{CG} (m^2/g)	AE_{CG}/A_{BET}
TiO ₂ puro	$94,5 \pm 1,2$	$23,5 \pm 0,1$	$35,5 \pm 1,2$	$1,51 \pm 0,05$
TiO ₂ - 0,1 Cr	$103,6 \pm 1,4$	$31,3 \pm 0,2$	$36,2 \pm 1,4$	$1,15 \pm 0,04$
TiO ₂ - 0,5 Cr	$142,7 \pm 2,0$	$54,4 \pm 0,3$	$44,1 \pm 2,0$	$0,81 \pm 0,04$
TiO ₂ - 1,0 Cr	$135,8 \pm 1,8$	$51,6 \pm 0,3$	$42,1 \pm 1,8$	$0,82 \pm 0,04$
TiO ₂ - 5,0 Cr	$201,2 \pm 2,3$	$92,9 \pm 0,5$	$54,1 \pm 2,3$	$0,58 \pm 0,03$

Como discutido na seção 3.3.2, a segregação de dopantes está intimamente relacionada à diminuição da energia de interface e, consequentemente, ao aumento na área de interface. Os resultados obtidos na Tabela 6 confirmam essa tendência, uma vez que tanto as áreas de superfície quanto de contorno de grão são maiores para as amostras dopadas em relação à amostra não dopada, evidenciando a segregação de cromo na superfície e no contorno de grão. Esse mesmo fenômeno foi observado na literatura em estudos nos quais o TiO₂ foi dopado com bário (DA SILVA; MUCHÉ; CALIMAN; BETTINI *et al.*, 2019), ZnO (GANDELMAN; DA SILVA; CALIMAN; GOUVÊA, 2018) e com o próprio Cr₂O₃ (JUNG; KIM; JANG; TAK *et al.*, 2011; LYSON-SYPIEN; CZAPLA; LUBECKA; GWIZDZ *et al.*, 2012) em diversas concentrações.

Nota-se que, para a amostra dopada com 1 % de cromo, houve uma leve redução no valor de área de superfície específica em relação à amostra anterior, sugerindo que, para esse caso, houve uma maior segregação no contorno de grão em relação à superfície. Essa tendência pode ser reforçada observando a razão entre as áreas de contorno de grão e de superfície BET, a qual se mostra ligeiramente superior em relação à amostra dopada com 0,5 %. Para as demais amostras, nota-se uma crescente diminuição da razão de áreas conforme a dopagem de cromo aumenta, indicando que, de maneira geral, o cromo segregado possui uma tendência maior de estabilizar energeticamente a superfície em detrimento do contorno de grão.

Vale ressaltar que o aumento da área específica de superfície pode ser vantajoso para a atividade fotocatalítica do TiO₂, uma vez que esse aumento propicia uma maior quantidade de sítios de reação, levando a um aumento da fotoatividade do TiO₂ (CHEN; MAO; TANG; WU *et al.*, 2021).

5.2.2. Excesso de superfície

A partir das concentrações de cromo nas soluções diluídas analisadas por ICP OES, pode-se obter o excesso de superfície das amostras (Γ_s) por meio da Equação 13 abaixo (GANDELMAN; DA SILVA; RAMOS; GOUVÉA, 2021), em que n_s é o número de mols de cromo lixiviado em cada amostra. A conversão da concentração de cromo em número de mols está apresentada no Apêndice H.

$$\Gamma_s = \frac{n_s}{A_{BET}} \quad \text{Equação 13}$$

A Figura 14 abaixo mostra as soluções ácidas diluídas que foram analisadas pela técnica de ICP OES. Na imagem, nota-se uma gradual mudança na coloração das soluções conforme o teor do dopante aumenta. Essa diferença fica evidente para a solução obtida da lixiviação da amostra de TiO_2 dopada com 5 % de cromo (destacada em vermelho), a qual apresenta um aspecto esverdeado característico da presença de íons Cr^{3+} , indicando a elevada concentração do íon metálico em solução.

Figura 14: Soluções diluídas obtidas após o processo de lixiviação superficial seletiva



Essa tendência pode ser confirmada por meio dos valores de excesso de superfície obtidos, mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Excesso de superfície de cromo nas amostras

Amostra	$\Gamma_s (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
TiO ₂ - 0,1 Cr	0,0199 ± 0,0001
TiO ₂ - 0,5 Cr	0,1361 ± 0,0010
TiO ₂ - 1,0 Cr	0,3955 ± 0,0028
TiO ₂ - 5,0 Cr	2,3320 ± 0,0166

Os resultados obtidos confirmam a hipótese de que o cromo foi segregado na superfície do TiO₂. Essa mesma tendência de aumento do excesso de superfície conforme o aumento do grau de dopagem também foi verificada quando o TiO₂ foi dopado com antimônio em diferentes concentrações (GANDELMAN; DA SILVA; RAMOS; GOUVÉA, 2021).

5.3. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

As curvas de degradação do acetaminofeno estão mostradas nos gráficos das Figuras 15 a 18. Para cada tipo de radiação incidente (UV e visível), analisou-se a resposta fotocatalítica dos materiais antes e depois da lixiviação, totalizando, assim, 4 curvas diferentes.

O modelo utilizado para avaliação da cinética da reação de degradação do acetaminofeno foi o de Langmuir-Hinshelwood, mostrado na Equação 14 abaixo (JAWAD; MUBARAK; ISHAK; ISMAIL *et al.*, 2016), em que C_0 é a concentração inicial do poluente (nesse caso 5 ppm), $C(t)$ é a sua concentração em um instante de tempo t e k_{ppo} é a constante cinética de pseudo primeira ordem.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C(t)} \right) = k_{ppo} t \quad \text{Equação 14}$$

Figura 15: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós não lixiviados sob radiação UV

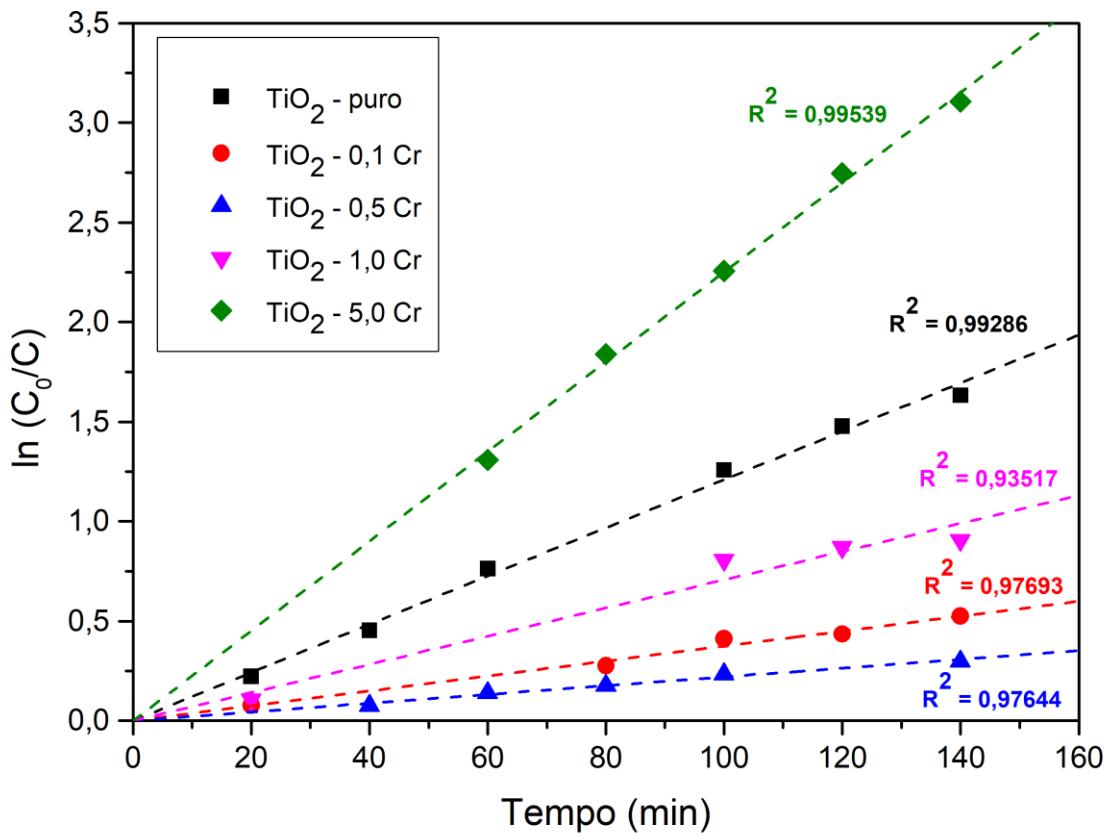


Figura 16: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós lixiviados sob radiação UV

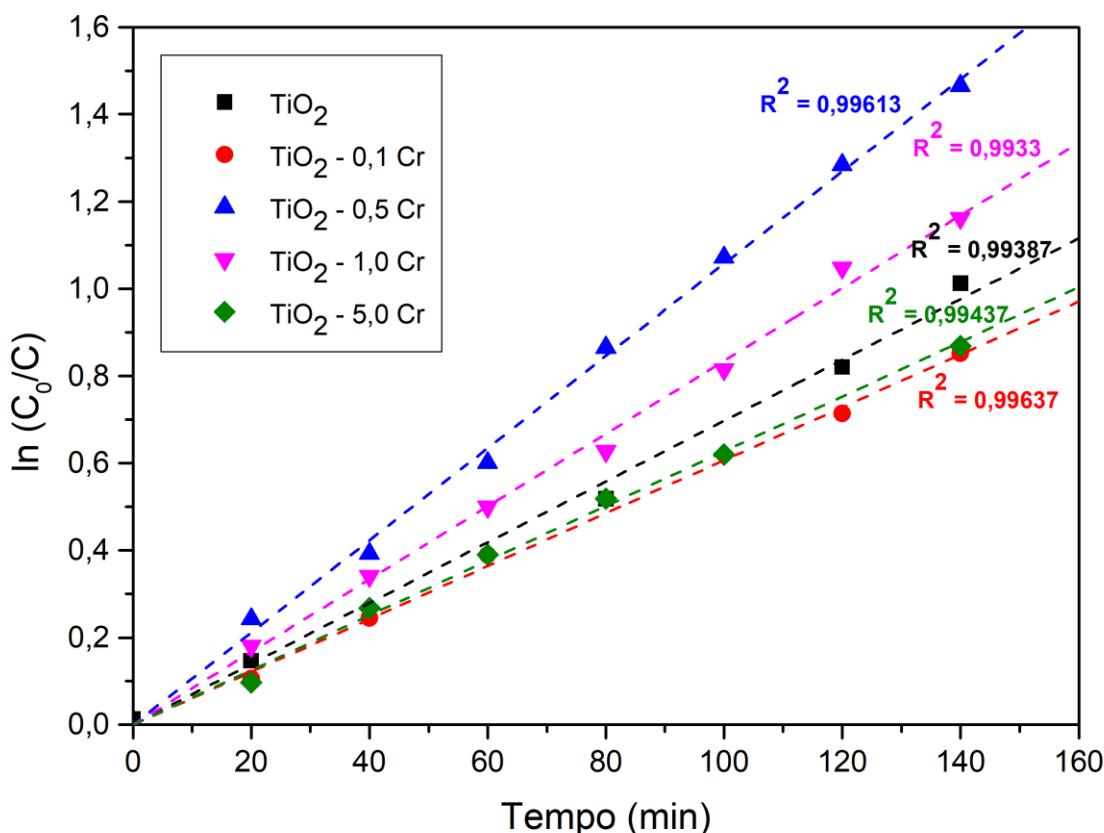


Figura 17: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós não lixiviados sob radiação visível

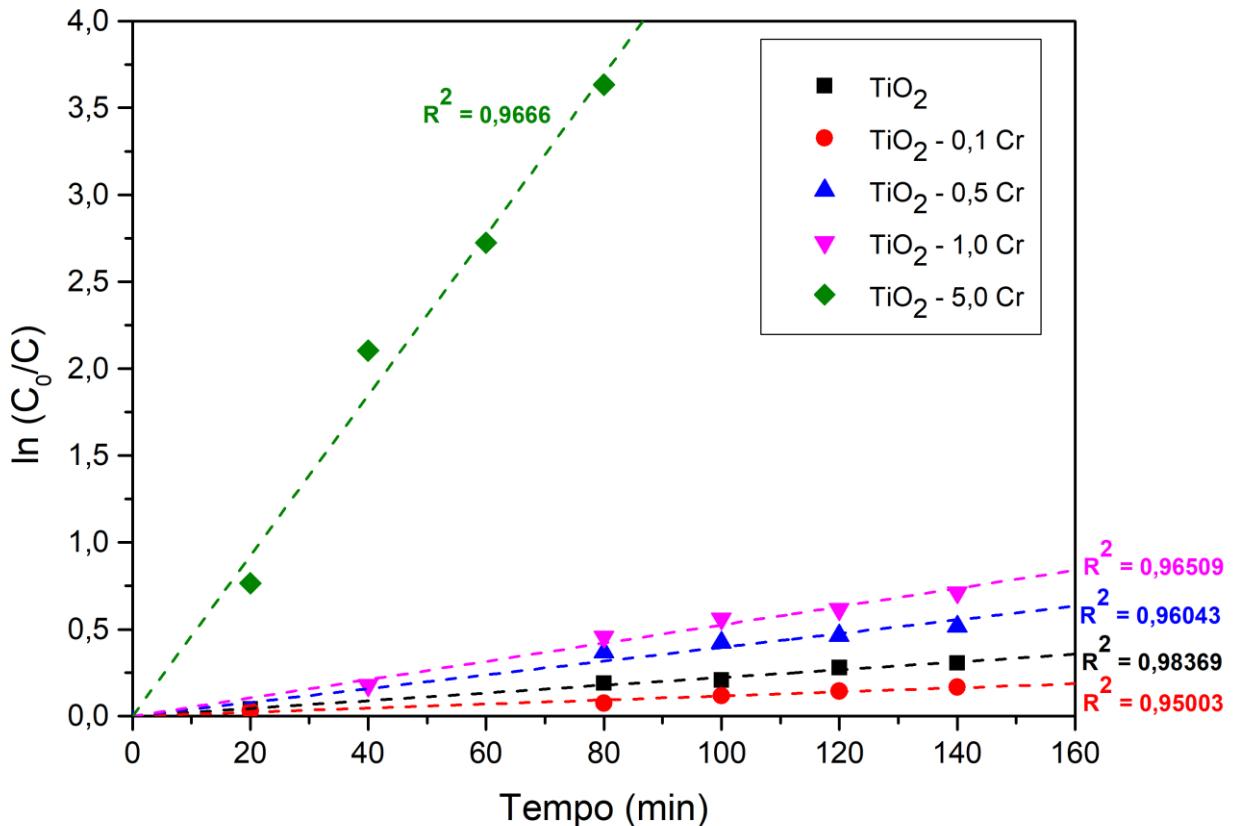
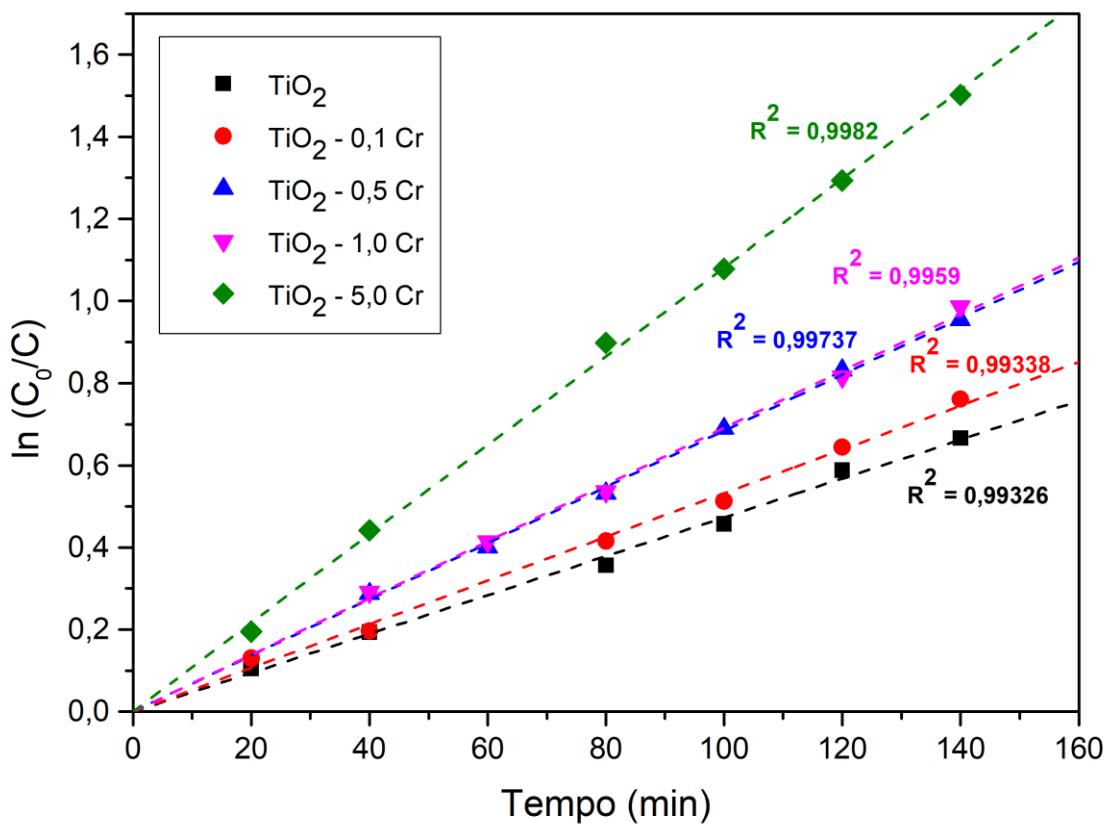


Figura 18: Curva de degradação do acetaminofeno dos pós lixiviados sob radiação visível



Os valores de R^2 obtidos para cada curva sugerem que os dados obtidos podem de fato ser interpretados por meio do modelo proposto.

Por meio dos gráficos acima, nota-se que, tanto para a irradiação com UV quanto com luz visível, a amostra dopada com 5 % de cromo foi a que apresentou a maior taxa de degradação do acetaminofeno, com destaque para os elevados valores obtidos por meio da irradiação no espectro visível. As demais amostras apresentaram uma taxa de degradação inferior, sem ter sido observada, no entanto, uma relação proporcional entre o grau de dopagem e a fotoatividade para todos os ensaios.

A amostra dopada com 5 % de cromo é aquela que apresenta o maior valor de excesso de superfície, como mostrado na Tabela 7, o que sugere a influência direta da segregação do dopante na superfície com a atividade fotocatalítica do material. A fim de compreender a distribuição dos átomos de cromo na interface do TiO_2 , calculou-se a porcentagem desses átomos que foram segregados na superfície em relação ao número total de átomos usados na dopagem. Os cálculos realizados nessa etapa estão descritos no Apêndice I e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Distribuição do número de átomos de cromo segregados na superfície

Amostra	Porcentagem de átomos de cromo segregados na superfície (%)
TiO_2 - 0,1 Cr	4,2
TiO_2 - 0,5 Cr	10,2
TiO_2 - 1,0 Cr	14,8
TiO_2 - 5,0 Cr	32,3

Nota-se que, conforme o grau de dopagem aumenta, há uma maior proporção de átomos segregados na superfície do TiO_2 , o que já era esperado conforme já discutido na seção 5.2.1 a respeito da estabilidade das interfaces. Desse modo, fez-se a hipótese de que, em concentrações menores, o cromo é segregado majoritariamente no contorno de grão. Conforme o grau de dopagem aumenta, ocorre maior segregação na superfície, o que possibilita o aumento da área de superfície e, consequentemente, o aumento do número de sítios disponíveis de reação, levando a um aumento na capacidade fotoativa do TiO_2 .

Em relação ao efeito da lixiviação na atividade fotocatalítica, observou-se que, para os pós lixiviados, tanto para a radiação UV quanto visível, as curvas de degradação do acetaminofeno ficaram mais próximas entre si e as taxas de degradação ficaram, em geral, menores em relação às amostras não lixiviadas. O resultado era esperado, uma

vez que, após a retirada de cromo da superfície do TiO₂, a quantidade de sítios ativos de reação diminui. A Tabela 9 abaixo compara todas as amostras analisadas em relação à taxa de degradação do acetaminofeno e é uma outra forma didática de visualizar o efeito da dopagem, do tipo de radiação incidente e do processo de lixiviação na atividade fotocatalítica do TiO₂.

Tabela 9: Taxa de degradação do acetaminofeno para todas as amostras analisadas ao final de 140 minutos de exposição à radiação

Amostra	Degradação do acetaminofeno (%)			
	amostra não lixiviada		amostra lixiviada	
	radiação UV	radiação visível	radiação UV	radiação visível
TiO ₂ puro	80 %	27 %	64 %	49 %
TiO ₂ - 0,1 Cr	41 %	19 %	57 %	53 %
TiO ₂ - 0,5 Cr	26 %	28 %	77 %	62 %
TiO ₂ - 1,0 Cr	60 %	47 %	69 %	63 %
TiO ₂ - 5,0 Cr	96 %	> 98 %	58 %	78 %

A constante cinética de pseudo primeira ordem, como mostrado na Equação 14, corresponde ao coeficiente angular das retas de ajuste para degradação do acetaminofeno em função do tempo. Entretanto, os valores dessa constante estão intrinsecamente relacionados às áreas específicas de cada amostra. Dessa forma, a fim de analisar o efeito dessa variável na atividade fotocatalítica das amostras, a constante cinética foi normalizada em termos da área de superfície específica (A_{BET}) por meio da Equação 15 abaixo.

$$k_{ppo}^* = \frac{k_{ppo}}{A_{BET}} \quad \text{Equação 15}$$

Os valores de ambas as constantes estão mostrados nas Figuras 19 a 22.

Figura 19: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k^*_{ppo}) para amostras não lixiviadas irradiadas com radiação UV

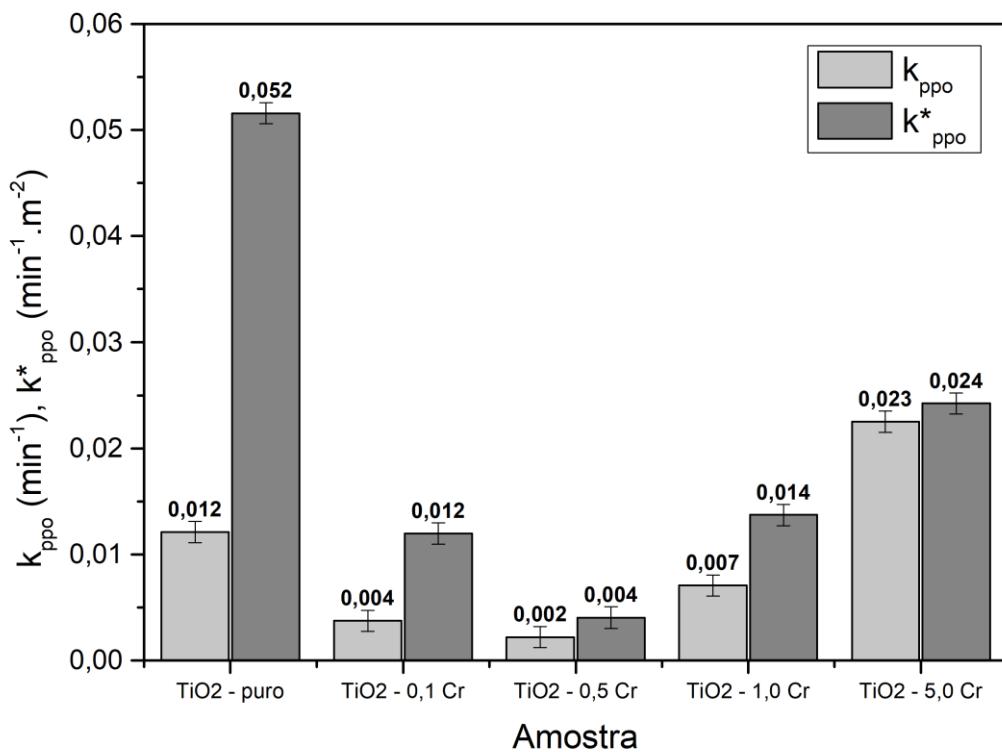


Figura 20: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k^*_{ppo}) para amostras lixiviadas irradiadas com radiação UV

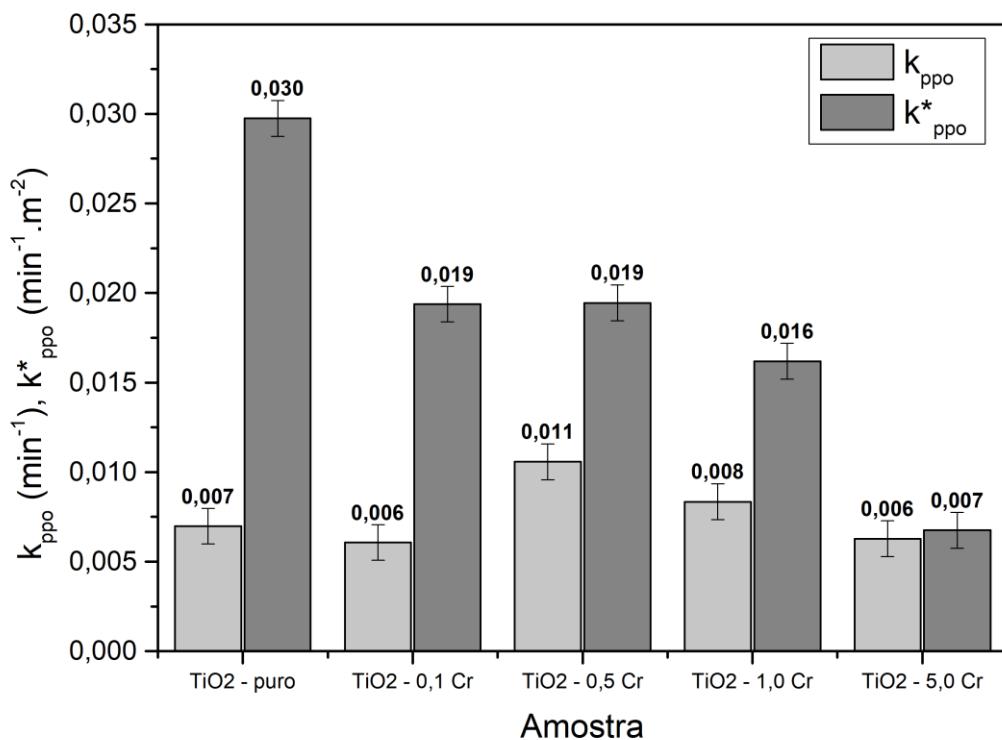


Figura 21: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k_{ppo}^*) para amostras não lixiviadas irradiadas com radiação visível

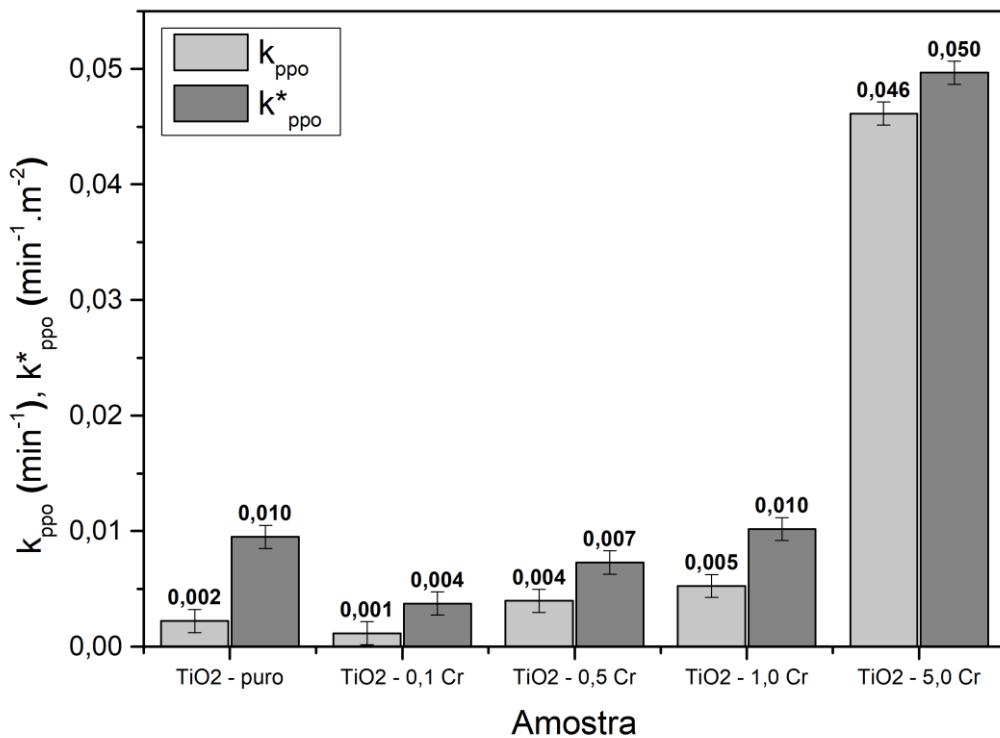
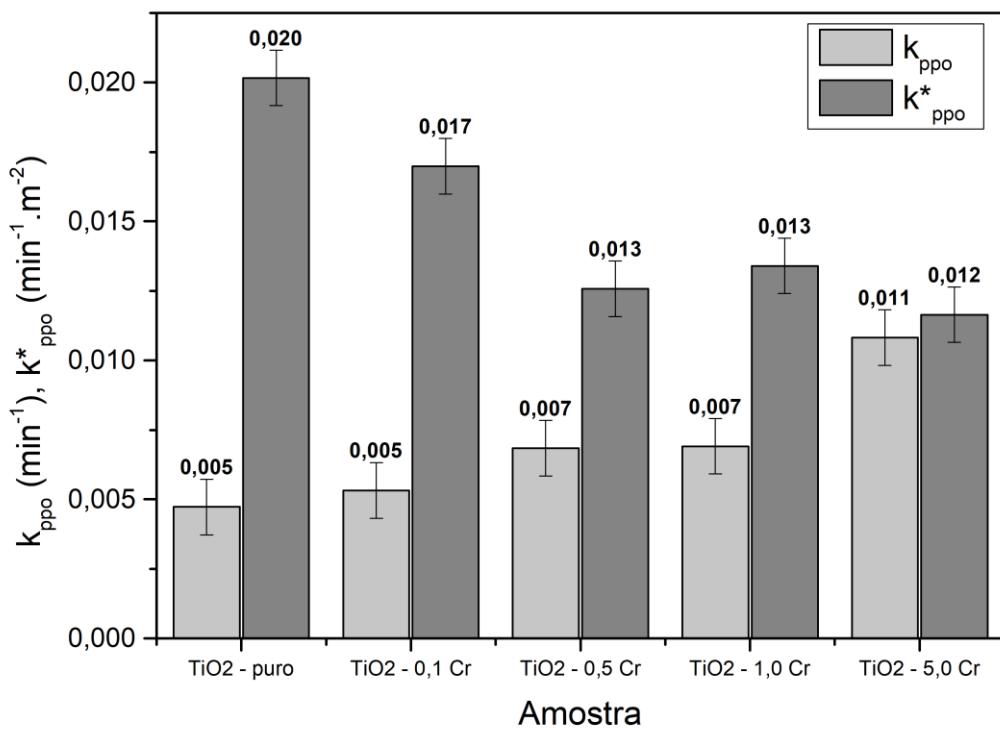


Figura 22: Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem (k_{ppo}) e pseudo primeira ordem corrigidas pela área de superfície específica (k_{ppo}^*) para amostras lixiviadas irradiadas com radiação visível



Analizando os pós não lixiviados, com base nos valores de constante obtidos, nota-se que, após a normalização da constante de pseudo primeira ordem pela área superficial específica, a amostra de TiO₂ puro passou a ser mais fotoativa do que a amostra dopada com 5 % de cromo para a radiação UV. Esse fato leva a crer que a elevada área específica da amostra dopada foi o principal fator que levou ao aumento da fotoatividade do material.

No caso da radiação visível, por outro lado, a constante de pseudo primeira ordem para a amostra dopada com 5 % permaneceu mais elevada que as demais, mesmo após o processo de normalização pela área de superfície específica, sugerindo que, para esse caso, o elevado valor de A_{BET} para a amostra dopada não foi o principal fator de incremento da fotoatividade do material. Desse modo, fez-se a hipótese de que a segregação do cromo na superfície do TiO₂, quando este é irradiado com radiação visível, altera as propriedades físico-químicas de sua superfície, tornando-a mais fotoativa.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- A dopagem do TiO₂ com cromo proporcionou a segregação do dopante nos contornos de grão e na superfície do material. Isso pode ser evidenciado por meio do aumento das áreas específicas de superfície e de contorno de grão das amostras dopadas em relação à amostra de TiO₂ puro, além dos resultados obtidos de excesso de superfície;
- A segregação de cromo altera as propriedades fotocatalíticas do TiO₂. Tanto as curvas de degradação do acetaminofeno quanto os valores das constantes cinéticas de pseudo primeira ordem ficaram mais próximos entre si após a lixiviação, indicando que a retirada de cromo da superfície das amostras afeta diretamente a fotocatálise do material;
- Em relação às amostras que não passaram pelo processo de lixiviação superficial seletiva, o TiO₂ dopado com 5 % molar em cromo foi o que apresentou a maior constante cinética de reação, tanto para radiação UV quanto visível. Ao levar em consideração a área de superfície no cálculo da constante cinética, porém, o TiO₂ puro apresentou o maior valor de constante corrigida para a radiação UV. Para a

radiação visível, a amostra dopada com 5 % continuou apresentando a maior constante de reação em relação às demais;

- Pelos resultados obtidos, fez-se a hipótese de que o dopante é segregado primeiramente nos contornos de grão do TiO₂ e em seguida na sua superfície, o que reforça a elevada atividade photocatalítica da amostra dopada com 5 % molar em cromo. Para esse caso, também foi sugerido que houve mudanças nas propriedades físico-químicas da superfície do material que o tornaram mais fotoativo em relação aos demais.

7. REFERÊNCIAS

- AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 105, n. 7-8, p. 3289-3302, 2019-12-01 2019.
- AO, C. H.; LEE, S. C. Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. **Chemical Engineering Science**, 60, n. 1, p. 103-109, 2005-01-01 2005.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021-01-01 2021.
- BUNACIU, A. A.; UDRIŞTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 45, n. 4, p. 289-299, 2015-10-02 2015.
- BYRANVAND, M. M.; KHARAT, A. N.; FATHOLAHI, L. et al. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. **Journal of Nanostructures**, 3, p. 1-9, 2013.
- BYUN, D.; JIN, Y.; KIM, B.; KEE LEE, J. et al. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. **Journal of Hazardous Materials**, 73, n. 2, p. 199-206, 2000-04-01 2000.
- CASTRO, R. H. R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, 96, p. 45-56, 2013-04-01 2013.
- CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, 99, n. 4, p. 1105-1121, 2016-04-01 2016.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007-07-01 2007.
- CHEN, Y.; MAO, G. B.; TANG, Y. W.; WU, H. et al. Synthesis of core-shell nanostructured Cr₂O₃/C@TiO₂ for photocatalytic hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, 42, n. 1, p. 225-234, Jan 2021.
- CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Combinatorial doping of TiO₂ with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation. **Journal of Materials Research**, 25, n. 1, p. 149-158, 2010-01-01 2010.
- CHOI, J.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, 114, n. 2, p. 783-792, Jan 2010.

COLUMBU, S.; MULAS, M.; MUNDULA, F.; CIONI, R. Strategies for helium pycnometry density measurements of welded ignimbritic rocks. **Measurement**, 173, p. 108640, 2021-03-01 2021.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, 52, n. 324, p. 255-259, 2006-12-01 2006.

DA SILVA, A. L.; MUCHE, D. N. F.; CALIMAN, L. B.; BETTINI, J. *et al.* TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **Journal of Physical Chemistry C**, 123, n. 8, p. 4949-4960, Feb 2019.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N.; KUMAR, S. G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering: B**, 166, n. 1, p. 1-6, 2010-01-01 2010.

DONG, Y. X.; WANG, X. L.; JIN, E. M.; JEONG, S. M. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of Ag decorated TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cell application. **Renewable Energy**, 135, p. 1207-1212, 2019-05-01 2019.

EARLE, M. D. The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide. **Physical Review**, 61, n. 1-2, p. 56-62, 1942-01-01 1942.

EUVANANONT, C.; JUNIN, C.; INPOR, K.; LIMTHONGKUL, P. *et al.* TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics International**, 34, n. 4, p. 1067-1071, 2008-05-01 2008.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, 59, n. 352, p. 620-632, 2013-12-01 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, 238, n. 5358, p. 37-38, 1972-07-01 1972.

GANDELMAN, H.; DA SILVA, A. L.; CALIMAN, L. B.; GOUVÉA, D. Surface and grain boundary excess of ZnO-doped TiO₂ anatase nanopowders. **Ceramics International**, 44, n. 10, p. 11390-11396, 2018-07-01 2018.

GANDELMAN, H.; DA SILVA, A. L.; RAMOS, B.; GOUVÉA, D. Interface excess on Sb-doped TiO₂ photocatalysts and its influence on photocatalytic activity. **Ceramics International**, 47, n. 1, p. 619-625, 2021-01-01 2021.

GHALY, M. Y.; JAMIL, T. S.; EL-SEESY, I. E.; SOUAYA, E. R. *et al.* Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, 168, n. 1, p. 446-454, Mar 2011.

GOMATHI THANGA KEERTHANA, B.; SOLAIYAMMAL, T.; MUNIYAPPAN, S.; MURUGAKOOTHAN, P. Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents. **Materials Letters**, 220, p. 20-23, 2018-06-01 2018.

GOUVEA, D.; DO ROSARIO, D. C. C.; CALIMAN, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO₂ nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal of the American Ceramic Society**, 100, n. 9, p. 4331-4340, Sep 2017.

GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**, 82, n. 7-8, p. 717-728, Jul-Aug 1997.

GUPTA, T.; SAMRITI; CHO, J.; PRAKASH, J. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. **Materials Today Chemistry**, 20, p. 100428, 2021-06-01 2021.

HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. **Energy Procedia**, 157, p. 17-29, 2019-01-01 2019.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 46, n. 4, p. 855-874, 2011-02-01 2011.

HAO, S.; WU, J.; HUANG, Y.; LIN, J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, 80, n. 2, p. 209-214, 2006-02-01 2006.

HERNANDO, A.; CRESPO, P.; GARCÍA, M. A. Metallic Magnetic Nanoparticles. **The Scientific World JOURNAL**, 5, p. 972-1001, 2005-01-01 2005.

ISMAEL, M. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles. **Solar Energy**, 211, p. 522-546, Nov 2020.

JAIMY, K. B.; GHOSH, S.; SANKAR, S.; WARRIER, K. G. K. An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, 46, n. 6, p. 914-921, 2011-06-01 2011.

JAWAD, A. H.; MUBARAK, N. S. A.; ISHAK, M. A. M.; ISMAIL, K. *et al.* Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO₂ film. **Journal of Taibah University for Science**, 10, n. 3, p. 352-362, 2016-07-01 2016.

JIA, J.; YAMAMOTO, H.; OKAJIMA, T.; SHIGESATO, Y. On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO₂ Thin Films. **Nanoscale Research Letters**, 11, n. 1, 2016-12-01 2016.

JUNG, Y.-S.; KIM, K.-H.; JANG, T.-Y.; TAK, Y. *et al.* Enhancement of photocatalytic properties of Cr₂O₃-TiO₂ mixed oxides prepared by sol-gel method. **Current Applied Physics**, 11, n. 3, p. 358-361, 2011-05-01 2011.

LEE, S.-Y.; PARK, S.-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19, n. 6, p. 1761-1769, 2013-11-01 2013.

LEVCHENKO, A. A.; LI, G.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F. *et al.* TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics. **Chemistry of Materials**, 18, n. 26, p. 6324-6332, 2006-12-01 2006.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Surface Area Analysis from the Langmuir and BET Theories. In: **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**: Springer Netherlands, 2004. p. 58-81.

LYSON-SYPIEN, B.; CZAPLA, A.; LUBECKA, M.; GWIZDZ, P. *et al.* Nanopowders of chromium doped TiO₂ for gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 175, p. 163-172, 2012-12-01 2012.

MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X. *et al.* Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical Reviews**, 114, n. 19, p. 9987-10043, 2014-10-08 2014.

MAGALHAES, P.; ANDRADE, L.; NUNES, O. C.; MENDES, A. TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATION ON PHOTOINACTIVATION. **Reviews on Advanced Materials Science**, 51, n. 2, p. 91-129, 2017.

MELE, G.; DEL SOLE, R.; LÜ, X. Applications of TiO₂ in sensor devices. In: **Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications**: Elsevier, 2021. p. 527-581.

MIAGAVA, J.; RUBBENS, A.; ROUSSEL, P.; NAVROTSKY, A. *et al.* The Nanocrystalline SnO₂-TiO₂ System—Part I: Structural Features. **Journal of the American Ceramic Society**, 99, n. 2, p. 631-637, 2016-02-01 2016.

MOMA, J.; BALOYI, J. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In: **Photocatalysts - Applications and Attributes**: IntechOpen, 2019.

NADERI, M. Surface Area. In: **Progress in Filtration and Separation**: Elsevier, 2015. p. 585-608.

NGUYEN, H. G. T.; HORN, J. C.; BLEAKNEY, M.; SIDERIUS, D. W. *et al.* Understanding Material Characteristics through Signature Traits from Helium Pycnometry. **Langmuir**, 35, n. 6, p. 2115-2122, 2019-02-12 2019.

NYAMUKAMBA, P.; OKOH, O.; MUNGONDORI, H.; TAZIWA, R. *et al.* Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. In: **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**: InTech, 2018.

PAN, X. Y.; YANG, M. Q.; FU, X. Z.; ZHANG, N. *et al.* Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, 5, n. 9, p. 3601-3614, 2013.

PECHINI, M. P. (1967) Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697.

PENG, Y. H.; HUANG, G. F.; HUANG, W. Q. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, 23, n. 1, p. 8-12, Jan 2012.

POTTS, P. J. X-ray fluorescence analysis: principles and practice of wavelength dispersive spectrometry. In: **A Handbook of Silicate Rock Analysis**: Springer Netherlands, 1987. p. 226-285.

POTTS, P. J.; WEBB, P. C. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Geochemical Exploration**, 44, n. 1-3, p. 251-296, 1992-07-01 1992.

RAMADOSS, A.; KIM, S. J. Improved activity of a graphene-TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor. **Carbon**, 63, p. 434-445, 2013-11-01 2013.

RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. *et al.* Energetics of nanocrystalline TiO₂. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 99, n. Supplement 2, p. 6476-6481, 2002-04-30 2002.

REYES-CORONADO, D.; RODRIGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C. *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, 19, n. 14, Apr 2008.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. D. M. D.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M. *et al.* Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**, 16, n. 2, p. 468-472, 2012-12-11 2012.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, 35, n. 7, p. 583-592, 2006.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J. L. *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, 114, n. 19, p. 9919-9986, Oct 2014.

SMITH, S. J.; STEVENS, R.; LIU, S.; LI, G. *et al.* Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. **American Mineralogist**, 94, n. 2-3, p. 236-243, 2009-02-01 2009.

SZLACHETKO, J.; MICHALOW-MAUKE, K.; NACHTEGAAL, M.; SÁ, J. Determination of conduction and valence band electronic structure of anatase and rutile TiO₂. **Journal of Chemical Sciences**, 126, n. 2, p. 511-515, 2014-03-01 2014.

TAN, Y. N.; WONG, C. L.; MOHAMED, A. R. An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants. **ISRN Materials Science**, 2011, p. 1-18, 2011-12-12 2011.

VISHWAKARMA, A. K.; YADAV, N. K.; SHARMA, A. K.; YADAV, P. *et al.* Morphological and electronic properties of titanium dioxide thin film. **Materials Today: Proceedings**, 42, p. 1642-1646, 2021-01-01 2021.

WU, C.-G.; CHAO, C.-C.; KUO, F.-T. Enhancement of the photo catalytic performance of TiO₂ catalysts via transition metal modification. **Catalysis Today**, 97, n. 2-3, p. 103-112, 2004-10-01 2004.

WU, J. C. S.; LIN, H.-M. Photo reduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Photoenergy**, 7, n. 3, p. 115-119, 2005-01-01 2005.

WYNBLATT, P.; ROHRER, G. S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, n. 15, p. 2841-2848, 2003-01-01 2003.

ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. **Chemical Reviews**, 114, n. 19, p. 9613-9644, Oct 2014.

ZHU, T.; GAO, S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, n. 21, p. 11385-11396, 2014-05-29 2014.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A: CÁLCULOS PARA DOPAGEM DO MATERIAL

Como já descrito anteriormente, o rendimento da resina (r_{resina}) foi calculado por meio da Equação 16 abaixo, em que m_{resina} é a massa da resina utilizada e $m_{pô}$ a massa do pó obtido.

$$r_{resina} = \frac{m_{pô}}{m_{resina}} \quad \text{Equação 16}$$

Para o estudo em questão, pretendeu-se obter, ao final da calcinação, 10 g de pó para cada amostra. Com o valor do rendimento médio da resina definido (6,67 %), foi possível obter a massa de resina necessária para tal objetivo. O valor encontrado foi de 149,93 g.

O volume de solução dopante 0,2 M a ser adicionado em cada resina ($V_{dopante}$) foi calculado conforme a Equação 17 abaixo, em que $C_{dopante}$ é a concentração desejada do dopante (em % molar), m_{resina} é a massa de resina adicionada (149,93 g), r_{resina} o rendimento da resina (6,67 %) e M_{TiO_2} é a massa molar do TiO_2 (79,866 g/mol).

$$V_{dopante} = C_{dopante} \cdot \frac{m_{resina} \cdot r_{resina}}{0,2 \cdot M_{TiO_2}} \quad \text{Equação 17}$$

A Tabela 10 abaixo resume os dados calculados que serão utilizados na dopagem do material. Vale ressaltar que, a fim de facilitar a manipulação da solução e aferir os valores com maior precisão, o volume de solução dopante foi convertido para massa. Para tal, considerou-se que a densidade da solução dopante é igual a 1 g/cm³.

Tabela 10: Massas utilizadas para obtenção das resinas dopadas com cromo em diferentes concentrações

Amostra	Concentração de cromo (% molar)	Massa de resina (g)	Massa de solução dopante (g)
Resina-Cr-0	0	149,93	-
Resina-Cr-01	0,1	149,93	0,63
Resina-Cr-05	0,5	149,93	3,17
Resina-Cr-1	1	149,93	6,35
Resina-Cr-5	5	149,93	31,74

APÊNDICE B: ESPECTRO DE EMISSÃO DOS LED's UV E VISÍVEL

Os espectros de emissão dos LED's utilizados para avaliação da atividade photocatalítica do TiO₂ estão mostrados nas Figuras 23 e 24 abaixo.

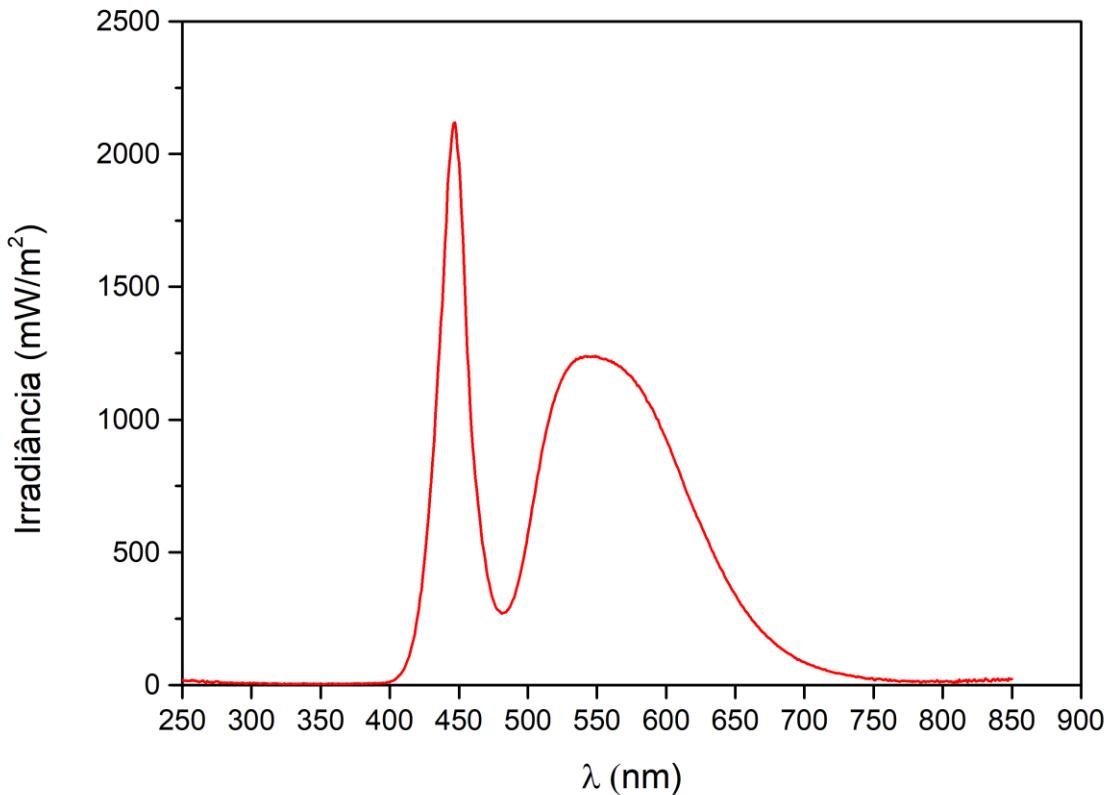
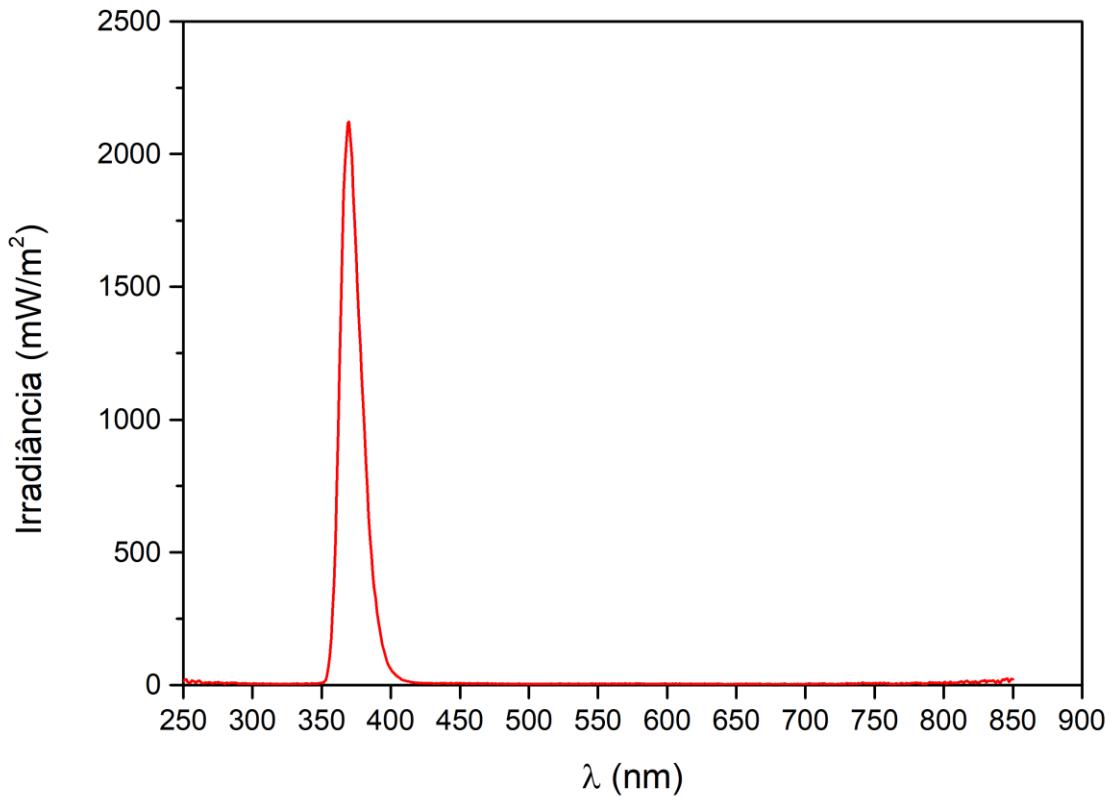
Figura 23: Espectro de emissão do LED visível

Figura 24: Espectro de emissão do LED UV

APÊNDICE C: PICOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR HPLC

As Figuras 25 e 26 abaixo mostram dois cromatogramas obtidos quando as amostras foram irradiadas com luz visível antes e depois da lixiviação.

Figura 25: Cromatograma da amostra de referência (água DI + acetaminofeno) e das amostras de TiO_2 não lixiviadas dopadas com 5 % de cromo antes da irradiação (escuro) e após 140 minutos de irradiação com luz visível.

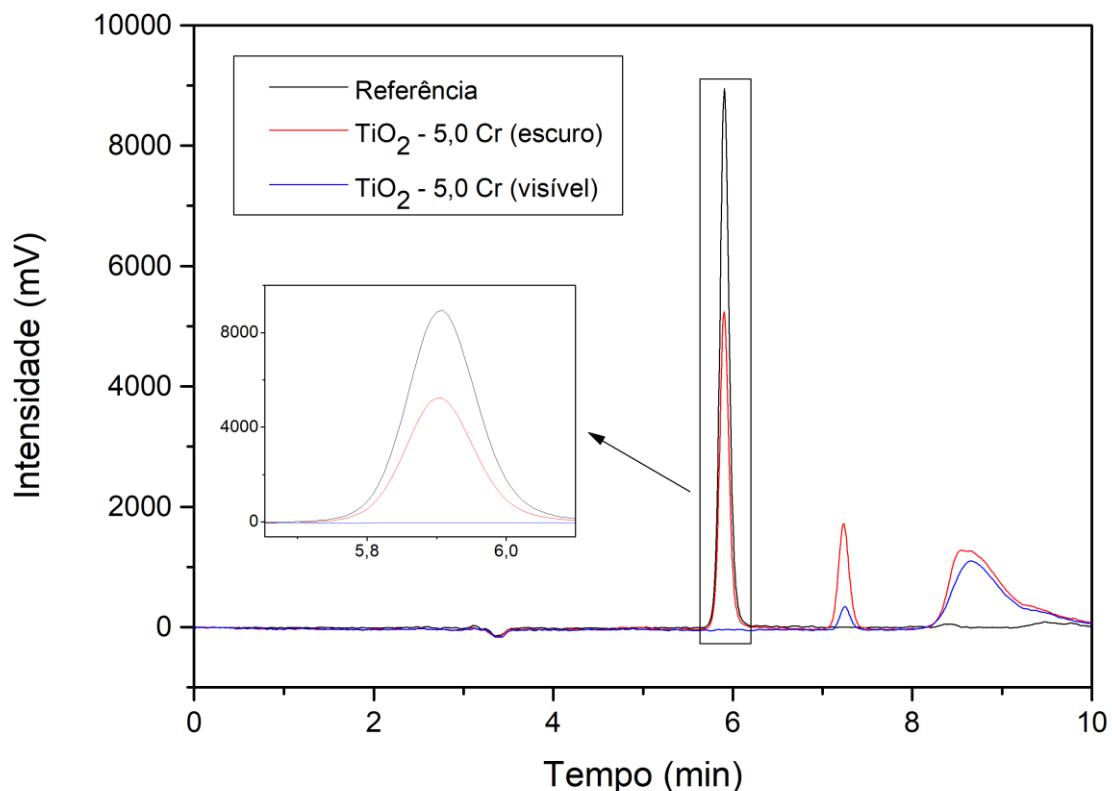
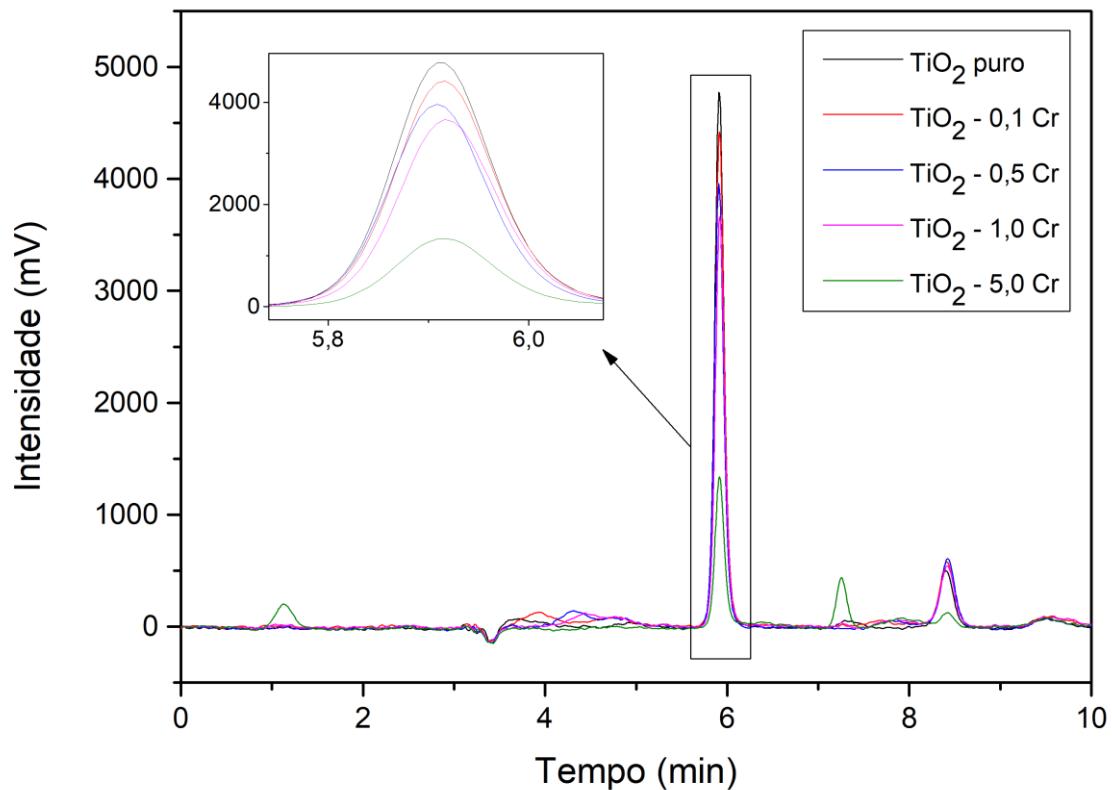


Figura 26: Cromatograma das amostras de TiO_2 lixiviadas após 140 minutos de irradiação com luz visível.



APÊNDICE D: COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMPLETA DAS AMOSTRAS

A composição química completa, em % molar, das amostras analisadas por meio da técnica de FRX está mostrada na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11: Composição química completa das amostras obtida por FRX

Amostra	Concentração (% molar)											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃
TiO ₂ -puro	0,24	0,06	0,04	0,16	0,01	0,12	0,13	0,03	99,17	0,00	0,01	0,02
TiO ₂ -0,1Cr	0,05	0,00	0,00	0,07	0,01	0,03	0,05	0,01	99,70	0,06	0,02	0,00
TiO ₂ -0,5Cr	0,05	0,00	0,00	0,05	0,01	0,03	0,05	0,01	99,50	0,29	0,00	0,00
TiO ₂ -1,0Cr	0,08	0,00	0,00	0,04	0,01	0,03	0,05	0,00	99,24	0,55	0,00	0,00
TiO ₂ -5,0Cr	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,02	0,02	0,01	97,12	2,75	0,00	0,00

APÊNDICE E: CÁLCULO DA DENSIDADE TEÓRICA

A densidade teórica obtida a partir dos parâmetros de rede da célula unitária (a e c) foi calculada conforme a Equação 18 abaixo, em que N_A , M_{Ti} e M_o são, respectivamente, o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e as massas molares do titânio (47,867 g/mol) e do oxigênio (15,999 g/mol). As variáveis n_{Ti} e n_o , por outro lado, dizem respeito ao número de átomos de titânio e de oxigênio presentes em cada célula unitária. Para a fase anatásio, esses valores são iguais a 4 e 8, enquanto que para o rutilo são iguais a 2 e 4, respectivamente (JIA; YAMAMOTO; OKAJIMA; SHIGESATO, 2016).

$$\rho_{teórica} = \frac{n_{Ti} \cdot M_{Ti} + n_o \cdot M_o}{a^2 \cdot c \cdot N_A} \quad \text{Equação 18}$$

APÊNDICE F: CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

As composições volumétricas das fases anatásio e rutilo ($\%volume_{anatásio}$ e $\%volume_{rutilo}$) foram calculadas com base nas Equações 19 e 20 abaixo, em que

$\%massa_{anatásio}$ e $\%massa_{rutilo}$ representam, respectivamente, as frações mássicas de anatásio e rutilo, enquanto que $\rho_{teórica,anatásio}$ e $\rho_{teórica,rutilo}$ dizem respeito às densidades teóricas de cada fase.

$$\%volume_{anatásio} = \left(\frac{\frac{\%massa_{anatásio}}{\rho_{teórica,anatásio}}}{\frac{\%massa_{anatásio}}{\rho_{teórica,anatásio}} + \frac{\%massa_{rutilo}}{\rho_{teórica,rutilo}}} \right) \text{ Equação 19}$$

$$\%volume_{rutilo} = 1 - \%volume_{anatásio} \quad \text{Equação 20}$$

APÊNDICE G: CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO

O tamanho médio de cristalito foi obtido por meio da Equação 21 abaixo, em que $d_{anatásio}$ e d_{rutilo} representam os tamanhos de cristalito das fases anatásio e rutilo, enquanto que $\%volume_{anatásio}$ e $\%volume_{rutilo}$ dizem respeito à composição volumétrica de cada fase.

$$\bar{d} = d_{anatásio} \cdot \%volume_{anatásio} + d_{rutilo} \cdot \%volume_{rutilo} \quad \text{Equação 21}$$

APÊNDICE H: CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE DOPANTE NA SUPERFÍCIE

As concentrações de cromo e de titânio nas soluções lixiviadas e analisadas por meio da técnica de ICP-OES estão mostradas na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Resultados da análise de ICP-OES

Amostra	Concentração (mg/L)	
	Cromo	Titânio
TiO ₂ - 0,1 Cr	0,148	5,31
TiO ₂ - 0,5 Cr	1,75	6,63
TiO ₂ - 1,0 Cr	4,82	7,25
TiO ₂ - 5,0 Cr	51,2	10,8

A partir dos resultados do ICP-OES, o cálculo do número de mols de dopante na superfície das amostras (n_s) se deu por meio da Equação 22 abaixo, em que [dopante] é a concentração do dopante na solução analisada por ICP-OES, $V_{sobrenadante}$ é o volume de sobrenadante após a solução lixiviada ter sido centrifugada, $V_{diluição}$ é o volume de água utilizado para diluir o sobrenadante, $V_{lixiviado}$ é o volume de solução ácida utilizada para solubilizar o dopante da superfície das amostras e $M_{dopante}$ é a massa molar do dopante, nesse caso o cromo (51,9961 g/mol).

$$n_s = \frac{[\text{dopante}].(V_{\text{sobrenadante}} + V_{\text{diluição}}).V_{\text{lixiviado}}}{V_{\text{sobrenadante}}.M_{\text{dopante}}} \quad \text{Equação 22}$$

APÊNDICE I: CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE ÁTOMOS DE CROMO SEGREGADOS NA SUPERFÍCIE

O número total de átomos que foram empregados na dopagem do TiO_2 ($n_{\text{dopagem},\text{total}}$), em mol/g, foi calculado conforme a Equação 23 abaixo, em que C_{Cr} é a concentração molar de cromo obtida por meio da técnica de FRX (Tabela 1), em %, e M_{TiO_2} é a massa molar do dióxido de titânio (79,866 g/mol)

$$n_{\text{dopagem},\text{total}} = \frac{C_{\text{Cr}}}{100.M_{\text{TiO}_2}} \quad \text{Equação 23}$$

Portanto, a fração de $n_{\text{dopagem},\text{total}}$ correspondente aos átomos segregados na superfície ($f_{\text{superfície}}$), em %, é obtida por meio da Equação 24, em que n_s é o número de mols de dopante na superfície, cujo cálculo é descrito no Apêndice H.

$$f_{\text{superfície}} = \frac{n_s}{n_{\text{dopagem},\text{total}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 24}$$