Sajjad Ullah

Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO_2 para aplicação em fotocatalise

Tese apresentado ao Instituto de Química de São Carlos de Universidade de São Paulo como partes dos requisitos para a obtenção de título de doutorado em química.

Área de concentração: Química Analítica-Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos
2014

Sajjad Ullah

Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise

Tese apresentado ao Instituto de Química de São Carlos de Universidade de São Paulo como partes dos requisitos para a obtenção de título de doutorado em química.

Área de concentração: Química Analítica-Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos, 2014

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.

Assinatura:

Data:

26-08-2014

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Ullah, Sajjad

Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise. / Sajjad Ullah. – São Carlos, 2014.
138 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

1. TiO₂. 2. Core@shell. 3. Filmes. 4. LbL. 5. Fotocatalise. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicated to

To My Dear Parents — *for their limitless love and favors to me*

To My Dear wife R. Parveen — *for her loyal companionship and support*

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar agradeço *Allah* pela vida, saúde e família.

Agradeço à minha família: minha mãe, meu pai, minha esposa Rashida Parveen e meu irmãos e irmãos por serem o que eu chamo de família e por acreditarem sempre em minha capacidade, pelo amor e carinho e pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, por aceitar me orientar, dividir comigo com paciência seus conhecimentos e acompanhar todo o meu trabalho durante esse tempo.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório: Elias, Bruna, Kelen, Lidiane, Luciana, José Augusto, Fábio, Renato, Orlando, Daniel, Julia, Beatriz, Marília, Taína por terem me acolhido bem, por terem me ajudado em muitas situações difíceis e pelos momentos de trabalho e descontração juntos. Nesses anos de pós-graduação aprendi a lidar com diferentes pessoas, de diferentes pensamentos e cultura, e isso me ajudou a ser uma pessoa mais tolerante e um parte de um mundo muito maior que antes.

O meu muito obrigado aos meus amigos paquistaneses por estarem ao meu lado durante todo esse tempo, me apoiando em momentos de descontração e de tensão, e fazendo me sentir em casa em um país estrangeiro.

Agradeço aos professores Hidetake e Janice pelo aprendizado e pela amizade e também a todos os professores do Instituto de Química de São Carlos, por contribuírem tanto para minha formação, formando a base de todo o conhecimento que hoje utilizo neste trabalho. Também agradeço aos técnicos da CAQI Thiago, Marcio de Paula, Mauro, Aldimar e André, e às funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química de São Carlos pela ajuda, paciência e compreensão.

Agradeço aos professores e alunos que contribuíram de alguma forma para este trabalho: Dr^a Maria Elena Vela do Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas- CONICET, La Plata, Argentina) pelas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X (XPS); às Prof^{as} Dr^{as} Sara Aldabe Bilmes e Maria Luz Martinez Ricci do Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía – INQUIMAE, DQIAQF, Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Universidad de

Buenos Aires, por suas importantes contribuições na explicação das propriedades óticas dos materiais estudados nesse trabalho; Prof. Miguel Jafelicci Júnior e Wesley Renato Viali pela assistência nas medidas de potencial zeta; Prof. Douglas Wagner Franco e Thiago Abrahão Silva para ajuda nas medidas de EPR; Prof. Sidney José Lima Ribeiro por sua assistência e Molíria Vieira dos Santos para ajuda nas mediadas de espectroscopia Raman; Prof. Andre A Pasa para medidas de MET, grupo de polímeros de IFSC por fornecer acesso ao equipamento de DLS; e os grupos de eletroquímica e catálise (especialmente a pelas medidas de área de superfície.

E finalmente mas não menos importante, agradeço às agências de fomento, CNPq, FAPESP, rede nBioNet da CAPES e TWAS (*The World Academy of Science*) pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudo de doutorado que tornaram todo isso possível.

Resumo

O objetivo desta Tese é preparar e caracterizar nanopartículas de TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e obter filmes finos baseados nesses materiais nanoestruturados usando a metodologia de preparação de filmes conhecida como layer-by-layer (LbL). *Primeiramente*, TiO_2 amorfo sintetizado a partir de sulfato de titanila (TiOSO_4) foi cristalizado por método de tratamento hidrotérmico brando (HTT). O efeito da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico na cristalinidade, tamanho de partícula e fotoatividade de TiO_2 foi estudado. A análise de MET, DRX e área de superfície confirmou que o HTT a temperatura tão baixa quanto 105°C pode ser utilizada para obter as nanopartículas de anatase com boa cristalinidade ($\sim 95\%$), pequeno tamanho de cristalito ($< 10\text{ nm}$), alta área de superfície ($> 200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e excelente seletividade da fase. Em uma *segunda* etapa do projeto, o nanocatalisador de TiO_2 foi depositado, via rota sol-gel, na superfície de NPs de sílica Stöber (diâmetro 200 nm), formando um sistema *core@shell* ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$). O objetivo desse processo foi de se obter melhor estabilidade térmica (1000°C), boa dispersão e menor aglomeração do nanocatalisador (TiO_2). As análises de microscopia eletrônica (MEV e MET) confirmaram a formação de uma camada porosa (espessura $10\text{--}30\text{ nm}$) de TiO_2 formadas por cristalitos com cerca de 5 nm . Um estudo das propriedades ópticas das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostrou que o deslocamento no *onset* de absorção é função do espalhamento Rayleigh. *Finalmente*, desenvolveu-se um novo e versátil procedimento *LbL* para a preparação de filmes multicamadas, porosos e uniformes de TiO_2 empregando *fosfato de celulose* (CP) como polieletrólito eficiente e não convencional. A formação dos filmes (CP/ TiO_2 e CP/ TiO_2 /HPW) foi monitorada por espectroscopia UV/Vis e a interação entre os componentes dos filmes (CP, TiO_2 e HPW) foi estudada pelas técnicas MET, XPS e FTIR. Estes filmes *LbL* apresentaram boa fotoatividade para degradação de ácido esteárico, cristal violeta e azul de metileno sobre irradiação UV. Os filmes CP/HPW formados em celulose bacteriana apresentaram boa resposta fotocromica, que é aumentada pela presença do TiO_2 devido a uma transferência eletrônica interfacial do TiO_2 para o HPW. A interface entre nanopartículas de titânia e nanopartículas de ácido fosfotúngstico foi pela primeira vez caracterizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão como sendo não-cristalina. Este método simples e ambientalmente amigável pode ser utilizado para formar recobrimentos em uma grande variedade de superfícies com filmes fotoativos de TiO_2 e TiO_2 /HPW.

Abstract

The aim of the present investigation was to prepare and characterize TiO₂ and core@shell (SiO₂@TiO₂) nanoparticles (CSNs) and form layer-by-layer (LbL) films with these nanoparticles (NPs) on various substrates. *Firstly*, amorphous TiO₂ were prepared from oxotitanium (IV) sulfate (TiOSO₄) and crystallized by low-temperature *hydrothermal treatment (HTT)*. The effect of hydrothermal temperature and treatment time on crystallinity, particle size and photoactivity of TiO₂ was studied. The TEM, XRD and BET surface area analysis confirmed that HTT at temperature as low as 105°C can be used to obtain phase-pure anatase nanoparticles with good crystallinity (~95%), small crystallite size (<10 nm), high surface area (>200 m².g⁻¹) and excellent phase selectivity. *Secondly*, TiO₂ nanocatalyst was directly deposited, via sol-gel route, on the surface of Stöber silica NPs of around 200 nm in a *core@shell (SiO₂@TiO₂)* configuration to obtain better thermal stability, good dispersion and less agglomeration of the nanocatalyst. SEM and TEM observation confirmed the formation of a porous anatase shell of crystalline TiO₂ consisting of around 5–8 nm small crystallites, in accordance with XRD results. The shell thickness was varied between 10–30 nm by varying the quantity of precursor titanium (IV) isopropoxide (TiP). Compared to the uncoated silica, the BET surface area also increased by 147–365% depending on the amount of TiP added during synthesis step. The effect of shell morphology and TiO₂ loading on surface area and photoactivity has been studied and compared among different CSNs. *Finally*, a new and versatile LbL procedure for the preparation of porous and highly dispersed multilayer films of TiO₂ and phosphotungstic acid (HPW) on different substrates was developed using *Cellulose Phosphate (CP)* as an efficient and non-conventional binder. The films formation was monitored by UV/Vis spectroscopy and the interaction between the films components (CP, TiO₂ and HPW) was studied by HRTEM, XPS and FTIR techniques. These CP/TiO₂ and CP/TiO₂/HPW LbL films showed good photoactivity against stearic acid (SA), crystal violet (CV) and methylene blue (MB) under UV irradiation. The CP/HPW films formed on bacterial cellulose showed good photochromic response, which is enhanced in presence of TiO₂ due to an interfacial electron transfer from TiO₂ to HPW. This simple and environmentally safe method can be used to form coatings on a variety of surfaces with photoactive TiO₂ and TiO₂/HPW films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas e célula unitárias das fases rutilo e anatase. O empilhamento de octaedros em ambas as estruturas é também ilustrada no lado direito.....	20
Figura 2 – Esquema da foto-excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do TiO_2	23
Figura 3 – Esquema da síntese sol-gel de TiO_2 amorfo e sua subsequente cristalização por tratamento térmico ou hidrotérmico.....	25
Figura 4 – Esquema dos processos de foto-excitação e relaxação mostrando o destino do par e^-h^+ . Os caminhos A e B levam a processos de desativação, enquanto os caminhos C e D levam a processos fotocatalíticos.....	31
Figura 5 – Estrutura de Keggin do ácido fosfotungstico $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (HPW).....	32
Figura 6 – Transferência de elétrons da banda de condução do TiO_2 foto-excitado para o HPW sobre iluminação com radiação UV.....	33
Figura 7 – Esquema ilustrativo da técnica de deposição <i>Layer-by-Layer</i>	36
Figura 8 – Estrutura (a) do fosfato de celulose e (b) do complexo octaédrico formado pela interação do fosfato de celulose com metais de transição	38
Figura 9 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de TiO_2 amorfo e sua cristalização pelo método de tratamento hidrotérmico (HTT)	41
Figura 10 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de SiO_2 pelo método de Stöber	42
Figura 11 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e a cristalização de TiO_2 amorfo pelo HTT.....	43
Figura 12 – Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos filmes LbL.....	45
Figura 13 – Esquema mostrando a montagem de filmes para os ensaios de fotodegradação com radiação ultravioleta (UV) de camada fina de cristal violeta (CV) sobre filme híbrido (FH) e quartzo	53
Figura 14 – Campo elétrico E interagindo com uma partícula de core@shell. O core é determinado pelo raio a_{in} e permissividade elétrica ϵ_{in} , enquanto o shell (casca) é definido pelo raio a_{out} e permissividade elétrica ϵ_{out} ; ϵ_m é a permissividade elétrica do meio	56
Figura 15 – Imagens de MET (a, b, e) em campo escuro e (c, d, f) em campo claro de amostras de TiO_2 depois de tratadas por HTT a diferentes temperaturas e diferentes tempos de tratamento. O padrão SAED de cada amostra é mostrado como <i>inset</i> na imagem correspondente.	62
Figura 16 – Padrão de SAED indexado da amostra T150-H6	63
Figura 17 – O espectro Raman do TiO_2 antes (linha tracejada) e depois do HTT a 80°C durante 24 horas (linha solida); os modos de vibração correspondentes a fase anatase foram indicados em cima de cada banda.....	64
Figura 18 – Os espectros Raman do TiO_2 preparado após HTT a diferentes temperaturas, utilizando tempos de tratamento hidrotérmico de (a) 6h e (b) 24 horas; os modos de vibração correspondentes a anatase foram indicadas em cima de cada banda.....	64
Figura 19 – Difratoograma de raios X de TiO_2 (a) antes e (b) depois do tratamento HTT a 105°C durante 24h e (c) difratograma de anatase reconstituída a partir da base de dados de <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (JCPDS # 21-1272)	65
Figura 20 – Difratoogramas de raios X de diferentes amostras de TiO_2 preparados após HTT a diferentes temperaturas usando dois diferente tempos de tratamento hidrotérmico (6h, 24h) .	66
Figura 21 – Possível mecanismo de ação da água durante o HTT	67

Figura 22 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras de TiO ₂ sintetizadas sob diferentes temperaturas durante (a) 6h e (b) 24h; em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de dessorção a de cima (°).....	68
Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras de TiO ₂ sintetizadas a diferente temperaturas durante (a) 6h e (b) 24h.....	69
Figura 24 – Imagens de FEG-MEV de (a) sílica não modificada e (b–d) amostras SiO ₂ @TiO ₂ em alta ampliação e (e–f) baixa ampliação; as setas em (f) indicam o TiO ₂ formado fora dos núcleos de sílica.	73
Figura 25 – O aumento de tamanho de partícula das amostras SiO ₂ @TiO ₂ em função de volume isopropóxido de titânio (TiP)	74
Figura 26 – Imagens de MET de CS-211 em (a) campo claro e (b) e campo escuro	75
Figura 27 – O padrão de difração de elétrons da amostra CS-422	76
Figura 28 – Imagem de MET em campo escuro obtido através da coleta do elétron difratada a partir de planos (101) e (103) no padrão SAED. As franjas de Moiré são indicadas com setas ...	77
Figura 29 – Imagens STEM da amostra CS-140 (a) e CS-211 (b) em campo escuro e das amostras CS-140 (c) e CS-500 (d) em campo claro e relativamente baixa ampliação	78
Figura 30 – Imagens de MET em campo claro da mostra T1	78
Figura 31 – O espectro EDX de (a) CS-140 (b) CS-211 (c) CS-422 e (d) CS-500	79
Figura 32 – Correlação entre o aumento da razão atômica Ti/Si obtida por análise EDX com o aumento da razão nominal de Ti/Si. As barras de erro representam o desvio padrão de medições em triplicata na mesma amostra	79
Figura 33 – Mapeamento de Ti e Si por <i>line-scan</i> ao longo do diâmetro da partícula de SiO ₂ @TiO ₂ (linha vermelha, como mostrado no topo da figura) usando detetor de EDX no MET	80
Figura 34 – Variação do potencial Zeta em função de pH de suspensão de sílica não-revestida (–■–), TiO ₂ não-suportado (--○--) e amostras SiO ₂ @TiO ₂ ; o pH em que o valor de potencial zeta é igual a zero é considerado como o PIE. As barras de erro representa o desvio padrão entre 3 medidas.	81
Figura 35 – A mudança na ASC e espessura de casca das amostras SiO ₂ @TiO ₂ em função das quantidades adicionadas de isopropóxido de titânio (IV) (TiP); as primaras 2 amostras apresentam um aumento na ASC e espessura da casca e as últimas 2 amostras apresentam um aumento apenas na espessura média da casca	82
Figura 36 – Difratogramas de raios X de: (a) sílica não-revestida, amostra T1 e amostras SiO ₂ @TiO ₂ cristalizadas por HTT, (b) amostra CS-211 depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas durante 2 h, (c) amostra T antes de HTT (i) depois de HTT a 105° C (ii) e após o tratamento térmico a 800 ° C durante 2 h (iii); (d) aumento do tamanho de cristalito das amostras CS-211, CS-422 e T1 em função do tratamento térmico a 800°C durante 2h	83
Figura 37 – Efeito do tratamento térmico sobre a área de superfície das amostras SiO ₂ @TiO ₂ (CS-211 e CS-422) e TiO ₂ comercial (código 637254, Aldrich)	86
Figura 38 – Espectros de EPR de (a) CS-422 e (b) SiO ₂ , SiO ₂ @TiO ₂ e T1(TiO ₂ puro) após 3h de reação com 28% de H ₂ O ₂	87
Figura 39 – Espectro de Transmitância na região do UV-visível da (a) CS-140 e (b–f) o plot de (Ahu) ^{1/2} vs. hu para as amostras (b) CS-140 (c) CS-211 (d), CS-422(e), CS-500(f) e Degussa P25 TiO ₂ , considerando a transição indireta para anatase.....	89
Figura 40 – (a) Curvas experimentais de coeficiente de extinção (linhas sólidas) para amostras SiO ₂ @TiO ₂ ; as linhas tracejadas indicam a tendência linear que define cada <i>onset</i> de extinção e	

(b) curvas simuladas para os coeficientes de extinção mostrando que o espalhamento Rayleigh é responsável pelo deslocamento batocrômico nas amostras.....	90
Figura 41 – (a) coeficiente de extinção simulado de TiO ₂ (Degussa P25) em comparação com o espectro experimental correspondente, (b) comparação de espalhamento entre os coeficientes de extinção experimentais de TiO ₂ (P25) e CS-500.	91
Figura 42 – Coeficientes de extinção simulados para um tamanho partícula fixo do core@shell (CS-500), variando-se o valor de E _g	92
Figura 43 – Curvas simuladas dos coeficientes de extinção, mostrando que o índice de refração do TiO ₂ mesoporoso pode ser o responsável pela inversão na tendência observada nos resultados experimentais.....	93
Figura 44 – Os espectros FTIR da sílica não-revestida (linha tracejada inferior) e CS-140 após o HTT a 105°C durante 24 horas (linha solida); o espectro do TiO ₂ puro (linha superior pontilhada) é também mostrada para comparação.....	94
Figura 45 – O espectro XPS de Si2p de (a) CS-211 e (b) SiO ₂ não modificada.....	96
Figura 46 – Ajuste do espectro XPS de Ti2p para (a) CS-211 e (b) amostra T1; a correção do efeito de carregamento foi feita com referência à linha C1s em 284,8 eV	97
Figura 47 – Ajuste do espectro de XPS O1s para o (a) SiO ₂ (b) CS-211 e (c) TiO ₂	98
Figura 48 – A diminuição em absorbância e (b) na área correspondente da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da tempo de exposição à radiação UV na presença de TiO ₂ e de diferentes amostras de SiO ₂ @TiO ₂ . Os números acima de cada espectro em (a) representam os intervalos de exposição à radiação.....	99
Figura 49 – Os espectros de absorção electrónica de sobrenadante da solução CV após 30 minutos de adsorção na amostra T1 (linha tracejada) e CS-422 (linha a ponteados).....	100
Figura 50 – (a) Espectros de FTIR mostrando a diminuição de intensidade e (b) a queda da área das bandas do ácido esteárico em função do tempo de exposição a radiação UV. A fotólise direta na ausência de fotocatalisador também é mostrada. Os números acima de cada espectro em (a) representam os intervalos de exposição à radiação UV.	102
Figura 51 – Queda da área da banda do CV em função da irradiação UV na presença de filmes CP/CS-211 (▪) e na ausência de filme fotocatalítico (●); o inset mostra fotografias digitais do filme CP/CS-211 (mais à esquerda) e a sobre-camada de CV antes e depois de vários intervalos de exposição á radiação UV.....	102
Figura 52– (a) Espectros de UV-Vis do filme CP/TiO ₂ em função do número de ciclos de imersão; (b) a comparação da absorbância em 330 nm dos filmes de TiO ₂ formados sem uso de polieletrólito (▲), usando PDDA (●) e CP (■) como polieletrólitos. A mesma suspensão de TiO ₂ (0.05%) foi utilizada para formar os filmes em cada caso.	107
Figura 53 – (a) Espectros FTIR de filme híbrido (CP/TiO ₂) ₁₀ /HPW como função de camadas CP/TiO ₂ , e (b) comparação de espectro FTIR de HPW puro e espectro de HPW em filme híbrido (CP/TiO ₂) ₁₀ /HPW.	107
Figura 54 – Espectros de FTIR de (a) filme de HPW (b) filme CP/HPW (sem TiO ₂) (c) filme HPW/TiO ₂ (sem CP) e (d) filme completo CP/TiO ₂ /HPW. A mudança no modo vibracional de W–O _b –W só é observada na presença de TiO ₂ (c e d).....	108
Figura 55 – Os espectros Raman de papel de celulose (a) antes e (b) depois de revestimento com filmes CP/TiO ₂ ; novas bandas Raman, marcado com setas, surgiram em (b) todos os quais correspondem à fase cristalina anatase do TiO ₂	109
Figura 56 – As imagens de MEV de (a) fibras não modificadas de celulose (papel de filtro) e (b) após a formação do filme CP/TiO ₂ ; imagens de FEG-MEV de (c) membrana de celulose	

bacteriana, (d) após a formação de filme CP/TiO ₂ sobre a membrana em (d) baixa ampliação e (e,f) alta ampliação	110
Figura 57 – As imagens de MEV representativas (A, C) das fibras revestidas com TiO ₂ ; o correspondente mapeamento de raios X de Ti na (B) presença e (D) ausência de CP nos filmes celulose/TiO ₂ ; uma maior aglomeração de TiO ₂ indicado com uma seta ocorre na ausência de CP.	111
Figura 58 – As imagens de MEV dos filmes (CP/TiO ₂) ₁₀ formados sobre quartzo em (A) baixa e (B) relativamente alta (B) ampliação.....	112
Figura 59 – Imagem de MET de (A) NPs de TiO ₂ , (B) NPs de TiO ₂ e de HPW em filmes de TiO ₂ /HPW; imagens de HRTEM de (C) NP de TiO ₂ , (D) partículas de HPW; Imagens MET em modo de (E) campo claro e (F) campo escuro mostrando a presença e diferenciando as NPs de TiO ₂ e partículas e partículas de HPW em filmes de CP/TiO ₂ /HPW.....	113
Figura 60 – Espectros de EDX de agregados das partículas mostradas em <i>inset</i> e identificadas sendo (A) TiO ₂ e (B) HPW.	113
Figura 61 – Imagens de HRTEM mostrando os detalhes da interface entre as partículas de TiO ₂ e HPW; (A) Imagem de HRTEM da borda das partículas de TiO ₂ e HPW na junção em formato de V e (B) na região do meio da interface. As distancias interplanares medidas correspondem aos planos (103) da anatase e (210) da rutilo.	114
Figura 62 – (A) Espectros de XPS do Ti2p de filmes CP/TiO ₂ (a) e CP/TiO ₂ /HPW (b); (B) espectro de XPS do O1s dos filmes de CP (a), CP/TiO ₂ (b) e CP/TiO ₂ /HPW (c).....	115
Figura 63 – Possível interação entre TiO ₂ e HPW	116
Figura 64 – (a) Espectros eletrônicos do filme CP/HPW formado em celulose bacteriana em função da irradiação UV e (b) comparação da resposta fotocromico de filme CP/HPW formado em celulose bacteriana com e sem TiO ₂	117
Figura 65 – (a) Diminuição da absorbância/área do pico de ácido esteárico (2800–3000 cm ⁻¹) em função da irradiação UV na presença de filme CP/TiO ₂ /HPW e (b) comparação da fotoatividade dos filmes CP/TiO ₂ (●) e CP/TiO ₂ /HPW (■) ([HPW] =1 mmol.L ⁻¹) para um tempo total de irradiação de 12 minutos (UV dose = 5.0 J cm ⁻²).	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação e formulação das amostras SiO ₂ @TiO ₂	43
Tabela 2 – Efeito das condições hidrotérmicas sobre as propriedades do TiO ₂	62
Tabela 3 – Propriedades de superfícies de TiO ₂ sintetizados sobre diferentes condições de HTT obtidas a partir de isothermas de adsorção de nitrogênio.....	68
Tabela 4 – Tamanho de partículas e espessura da casca obtidas a partir de imagens de MEV	75
Tabela 5 – Estatísticas da distribuição de tamanho de partículas de TiO ₂ não suportado (T1) e TiO ₂ sobre a superfície de partículas de SiO ₂ nas amostras SiO ₂ @TiO ₂	77
Tabela 6 – Efeito da proporção de TiO ₂ sobre o ponto isoelétrico e ASC de NPs SiO ₂ @TiO ₂	81
Tabela 7 – Propriedades de superfície (densidade mássica de spins e A _{BET}) das amostras de SiO ₂ , TiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂	85
Tabela 8 – Propriedades óticas das amostras de SiO ₂ @TiO ₂	89

Lista de abreviaturas

CP	fosfato de celulose
CV	cristal violeta
EDX	detecção em modo de espectroscopia por dispersão em energia
EPR	ressonância paramagnética eletrônica
HPW	ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução
HTT	tratamento hidrotérmico
NP	nanopartícula
MEV	microscopia eletrônica de varredura
STEM	microscopia eletrônica de varredura por transmissão
TEOS	ortosilicato de tetraetila, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
TiP	tetra(isopropóxido) de titânio (IV)
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
DRX	difração de raios X

Sumário

Capítulo 1

Introdução

1.1	Dióxido de Titânio (TiO_2)	19
1.2	Estrutura e fases cristalinas do TiO_2	19
1.3	Propriedades óticas do TiO_2 e do nanocompósito $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	21
1.4	Propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio	22
1.5	Métodos de preparação de TiO_2	24
1.5.1	<i>Síntese sol-gel de TiO_2</i>	24
1.5.2	<i>Método de tratamento hidrotérmico</i>	26
1.6	Problemas relacionados ao uso do TiO_2 como fotocatalisador	27
1.6.1	<i>Transformação de fase da anatase</i>	28
1.6.2	<i>Aglomeração de nanopartículas de TiO_2</i>	28
1.6.3	<i>Recuperação do nanocatalisador</i>	30
1.6.4	<i>Recombinação elétron-buraco</i>	30
1.7	Formação de partículas do tipo core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	33
1.8	Filmes finos de TiO_2	35
1.9	Objetivos do projeto	38

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1	Materiais	40
2.2	Síntese de nanopartículas de TiO_2 e sua cristalização por HTT:	40
2.3	Síntese de nanopartículas de SiO_2	41
2.4	Síntese de nanopartículas de core@shell ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$)	42
2.5	Preparação dos filmes	44
2.5.1	<i>Filmes LbL fotoativos (CP/TiO_2)_n e (CP/TiO_2)_n/HPW</i>	44
2.5.2	<i>Filmes fotocrômicos sobre a celulose bacteriana</i>	46
2.5.3	<i>Filmes fotocatalíticos de nanopartículas de core@shell ($\text{CP}/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$)_n</i>	46
2.6	Técnicas de caracterização	46
2.6.1	<i>Espectroscopia eletrônica de UV/Vis</i>	46
2.6.2	<i>Análise de Espectroscopia Raman</i>	47
2.6.3	<i>Análise de Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho Médio (FTIR)</i>	47
2.6.4	<i>Estudo de microscopia eletrônica</i>	47

2.6.5	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	49
2.6.6	<i>Medidas de Potencial Zeta</i>	50
2.6.7	<i>Medidas de difração de raios X (DRX)</i>	50
2.6.8	<i>Medidas de área de superfície específica</i>	51
2.6.9	<i>Determinação do teor de água no isopropanol</i>	51
2.7	Ensaio fotocatalítico	51
2.7.1	<i>Degradação fotocatalítica de ácido esteárico (AS) pelo filmes fotoativos (CP/TiO₂ e CP/TiO₂/HPW)</i>	52
2.7.2	<i>Degradação fotocatalítica de cristal violeta (CV) pelo filmes fotoativos (CP/TiO₂ and CP/TiO₂/HPW)</i>	53
2.7.3	<i>Degradação fotocatalítica de cristal violeta (CV) pelos filmes fotocatalíticos de nanopartículas de core@shell ([CP/SiO₂@TiO₂]_n)</i>	53
2.7.4	<i>Atividade autolimpante dos filmes CP/SiO₂@TiO₂</i>	54
2.8	Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) das NP SiO₂@TiO₂	54
2.9	Avaliação da resposta fotocromica dos filmes formados em celulose bacteriana	55
2.10	Propriedades óticas das nanopartículas de SiO₂@TiO₂	55

Capítulo 3

Cristalização seletiva de TiO₂ amorfo em fase anatase usando tratamento hidrotérmico brando

3.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão	61
3.2	Caracterização Espectroscópica por espectroscopia Raman	63
3.3	Análise por difração de raios X (DRX)	64
3.4	Análise de área de superfície	67
3.5	Conclusão parcial de capítulo	69

Capítulo 4

Síntese e caracterização de nanopartículas core@shell SiO₂@TiO₂: o efeito da espessura da casca e da morfologia sobre a fotoatividade e propriedades óticas

4.1	Síntese sol-gel de SiO₂@TiO₂ e tratamento hidrotérmico (HTT)	71
4.2	Estrutura da casca e morfologia do SiO₂@TiO₂	73
4.2.1	<i>Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	73
4.2.2	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	75
4.2.3	<i>Análise da composição química das amostras SiO₂@TiO₂ por EDX</i>	79
4.3	Propriedades eletrocinéticas das amostras SiO₂@TiO₂	80
4.4	Análise de fase e estabilidade térmica das amostras de SiO₂@TiO₂	82

4.5	Caracterização da superfície de SiO ₂ @TiO ₂	85
4.5.1	Área de superfície específica (A_{BET}).....	85
4.5.2.	Estudo de número de sítios ativos por EPR.....	86
4.6	Propriedades óticas de SiO ₂ @TiO ₂	87
4.7	Estudo da interface TiO ₂ /SiO ₂	94
4.8	Atividade fotocatalítica e autolimpante da SiO ₂ @TiO ₂	99
4.9	Conclusões parcial do Capítulo.....	103

Capítulo 5

Preparação, caracterização e fotoatividade dos filmes LbL de TiO₂ e fosfato de celulose contendo ácido fosfotúngstico

5.1	Monitoramento da formação dos filmes por espectroscopia eletrônica.....	106
5.2	Estudo dos filmes por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	107
5.3	Caracterização dos filmes em substratos de celulose por espectroscopia Raman.....	109
5.4	Caracterização morfológica da superfície dos filmes	110
5.4.1.	Estudos de filmes por MEV e FEG-MEV	110
5.4.2	Estudo de MET e HRTEM dos filmes híbridos	112
5.5	Caracterização Química da superfície dos filmes CP/TiO ₂ /HPW por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	115
5.6	Fotocromismo dos filmes CP/HPW/TiO ₂ formados em celulose bacteriana	117
5.7	Ensaio de fotocatalise	117
5.8	Conclusão parcial do capítulo	119
6.	Conclusões.....	121
	Referências.....	123
	Apêndices	137

Capítulo 1

Introdução

Introdução

1.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um material semicondutor amplamente empregado como fotocatalisador para degradação de poluentes ambientais [1–3]. Além disso, pode-se citar diversas outras aplicações tecnológicas do TiO₂, como por exemplo em dispositivos auto-limpantes [4], superfícies superhidrofílicas [5], revestimentos bactericidas para máscaras hospitalares e dispositivos médicos [6,7], pigmento branco em tintas, revestimentos óticos, dispositivos fotovoltaicos [8], entre outros.

A maioria destas aplicações, especialmente as relacionadas à atividade fotocatalítica do TiO₂, dependem dramaticamente de propriedades físicas tais como a área de superfície [9], a cristalinidade [10], a morfologia, a fase cristalina, o volume de poro, a rugosidade de superfície e o tamanho de partícula [9] da titânia na forma de pó ou de filmes.

1.2 Estrutura e fases cristalinas do TiO₂

O TiO₂ existe em três fases cristalinas principais denominadas anatase, rutilo e brookita, apesar de alguns polimorfos menos comuns terem sido relatados [11]. A brookita possui baixa abundância na natureza. A anatase e a rutilo são as fases mais estudadas do TiO₂, sobretudo por conta de suas propriedades fotocatalíticas, sendo que a anatase é considerada a fase do TiO₂ com melhor desempenho como fotocatalisador [12].

A [Figura 1](#) ilustra a estrutura e cela unitária tetragonal para os dois polimorfos mais comuns do TiO₂. A estrutura local do TiO₂ em ambas as fases cristalinas consiste de octaedros ligeiramente distorcidos de TiO₆ [11]. A estrutura cristalina resultante é determinada pelo modo como estes octaedros se conectam, assim como o arranjo espacial destes. Enquanto na anatase os octaedros TiO₆ compartilham faces, na rutilo eles compartilham um vértice. As distâncias Ti–Ti são maiores na anatase (3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å na rutilo), por outro lado as distâncias Ti–O nesta fase são menores do que na rutilo (1,933 and 1,979 Å na *anatase* contra 1,948 e 1,979 Å na rutilo). Estas diferenças estruturais explicam as diferenças de densidade (3,894 g.cm⁻³ para anatase e 4.52 g.cm⁻³ para a rutilo) e de estrutura eletrônica (energia de *band-gap* = 3,2 eV para anatase e 3,0 eV para a rutilo) entre os dois polimorfos de TiO₂, diferenças estas que influenciam diretamente outras propriedades químicas e físicas destes materiais [13].

Figura 1 – Estruturas e célula unitárias das fases rutilo e anatase. O empilhamento de octaedros em ambas as estruturas é também ilustrada no lado direito

Fonte: DIEBOLD, U., 2003, referencia [11]

Dentre os três polimorfos mais comuns de TiO_2 , a rutilo é a forma termodinamicamente mais estável [14], enquanto a anatase e a brookita são fases metaestáveis [15]. Deve-se notar, entretanto, que a estabilidade termodinâmica dos três polimorfos de TiO_2 depende intimamente do tamanho de partícula, especialmente em escala nanométrica [14,16]. Por exemplo, Zhang et al [14] demonstraram que para partículas menores do que 11 nm, a anatase é a fase mais estável; para partículas com tamanhos entre 11 e 35 nm, a brookita é fase mais estável; enquanto que para partículas maiores do que 35 nm, a rutilo é a fase mais estável.

A diminuição do tamanho de partícula é acompanhada pelo aumento da razão superfície/volume, o que faz com que a energia de superfície passe a contribuir significativamente para a energia total do material. Isto significa que para partículas de dimensão muito reduzida, a forma polimórfica com menor energia de superfície apresenta a maior estabilidade termodinâmica. Ou seja, a anatase se torna mais estável que a rutilo quando o tamanho de partícula é menor do que 14 nm [14,17], devido ao fato de que a entalpia de superfície da anatase ($0.4 \pm 0.1 \text{ J.m}^{-2}$) é menor do que a da rutilo

($2.2 \pm 0.2 \text{ J.m}^{-2}$) [18] e a entropia de anatase ($49,9 \pm 0,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e rutilo ($50,6 \pm 0,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) é quase a mesma [18,19]. Entretanto, nanocristais de anatase podem mudar de fase quando atingem um tamanho em que a energia do sólido (energia do *bulk*) se torna o termo energético mais importante. Isto se deve ao aumento do papel da energia do bulk e a diminuição do papel da energia de superfície na energia total do sólido.

1.3 Propriedades óticas do TiO_2 e do nanocompósito $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

TiO_2 é um semicondutor, apresentando energia de *band gap* indireto de 3,2 eV para a anatase e 3.0 eV para a rutilo. O *band gap* entre a banda de valência e a banda de condução se torna maior quando o tamanho de partícula diminui [20]. Este fenômeno é denominado efeito de confinamento quântico e é comumente observado para partículas de TiO_2 com tamanho menor do que 10 nm de diâmetro. Tal efeito é especialmente importante para aplicações envolvendo propriedades óticas, entretanto também afeta significativamente a atividade fotocatalítica do TiO_2 [21], sendo que os buracos e elétrons gerados pela exposição de nanopartículas ou de espécies altamente dispersas de óxido de titânio à radiação UV exibem atividade catalítica superior à daqueles gerados em partículas maiores de TiO_2 [20].

Entretanto, existem controvérsias na literatura acerca da existência do efeito de confinamento quântico no TiO_2 [20–23]. Diferentes autores atribuíram a presença de um deslocamento hipsocrômico da energia do *band gap* (E_g) nos espectros de absorção ótica de sistemas de TiO_2 ou $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ a outros efeitos.

Defensores da hipótese do confinamento quântico: Anpo *et al.* [20] e Satoh *et al.* [23] afirmaram a existência do efeito de confinamento quântico para TiO_2 com tamanho menor do que 10 nm. A mesma idéia é proposta por Ohno *et al.* [24–26] para partículas híbridas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Eles propuseram que o efeito de confinamento quântico pode ser controlado pelo espessura da camada em estruturas core@shell e pelo tamanho de cristalito do TiO_2 depositado sobre partículas de SiO_2 . [24,26].

Outras hipóteses para deslocamento hipsocrômico da energia do *band gap* óptico:

- a) Serpone *et al.* [27] levantaram dúvidas acerca da existência do efeito de confinamento quântico para partículas coloidais de TiO_2 , atribuindo o deslocamento hipsocrômico observado nos espectros eletrônicos a transições inter-bandas diretas. Para chegar nesta conclusão, o grupo

demonstrou que o *absorption onset* era o mesmo para suspensões diluídas de TiO₂ com diferentes tamanhos de partícula (2,1nm, 13,3nm, and 2,7 nm).

- b) O deslocamento hipsocrômico da energia de *band gap* do TiO₂ suportado em sílica seria função da formação de ligações Ti–O–Si na interface sílica/titânia [24–26,28,29]

Na maior parte destes estudos, a E_g das amostras foi obtida pela extrapolação linear de $(\alpha h\nu)^2$ (para transições diretas) ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (para transições indiretas) em função de $h\nu$ ($h\nu$ (eV)=1240/ λ) utilizando o método de Tauc [30]. No entanto, pouca atenção foi dada aos fatores relacionados a processos de espalhamento, sendo que estes podem afetar profundamente os espectros óticos do TiO₂ e, em especial, do sistema SiO₂@TiO₂.

Neste trabalho, nós propomos uma abordagem distinta para explicar a resposta ótica do sistema SiO₂@TiO₂, de forma a mostrar que o *onset* do coeficiente de extinção ($Ext(\lambda)$) não varia quando a espessura da camada de TiO₂ aumenta, e que, conseqüentemente, não há variações (ausência de deslocamento hipsocrômico) no parâmetro E_g . Além disso, propomos um modelo e realizamos simulações teóricas para mostrar que o espalhamento Rayleigh é responsável pelo deslocamento batocrômico do coeficiente de extinção que acompanha o aumento da espessura da camada de TiO₂ depositada sobre partículas de SiO₂.

1.4 Propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio

Como qualquer outro fotocatalisador, a irradiação do TiO₂ com luz UV de energia igual ou maior a E_g do TiO₂ essencialmente promove uma transição inter-banda com a excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), assim gerando pares elétron-buraco ($e^- - h^+$) nas partículas semicondutoras (Figura 2). Os buracos (h^+) e elétrons (e^-) gerados desencadeiam então uma série de reações [31] que eventualmente levam a formação de radicais HO•, que são responsáveis primários pela destruição fotocatalítica de poluentes e micro-organismos:

O processo de foto-excitação (eq. 1,1) é seguido pela oxidação de compostos orgânicos mediada pelos buracos h^+ tanto diretamente quanto pela formação de $HO^\bullet$ via oxidação de moléculas de água (eq. 1,2):

Figura 2 – Esquema da foto-excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do TiO_2

Fonte: autoria própria

O elétron na banda de condução pode migrar para a superfície do fotocatalisador e reduzir moléculas O_2 adsorvidas a superóxido, O_2^- (eq. 1,3), que por sua vez pode ser reduzido a H_2O_2 (eq. 1,4).

Ambos O_2^- e H_2O_2 podem levar a geração de radicais $HO^\bullet$ (eqs. 1,5, 1,6), este que é considerado o principal responsável pela atividade fotocatalítica do TiO_2 .

A partir desta discussão, fica claro que o rendimento quântico do processo fotocatalítico depende: (i) do processo de transferência de carga para espécies adsorvidas na superfície, (ii) da probabilidade de migração dos e^- e h^+ foto-gerados para a superfície do catalisador, sem que haja recombinação do par $e^- - h^+$ ao longo do sólido (recombinação

de volume) ou na superfície do catalizador (recombinação de superfície). Em outras palavras, processos de recombinação do par $e^- - h^+$ estão entre os principais causadores da diminuição do rendimento quântico de processos fotocatalíticos [13].

Ademais, as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 dependem também de sua fase cristalina, sendo que a anatase é a forma mais fotoativa do TiO_2 . A atividade fotocatalítica superior da anatase em comparação com a rutilo é devido: (i) ao band-gap indireto apresentado pela anatase, que diminui a taxa de recombinação do par $e^- - h^+$ [32], (ii) a maior energia de *band gap* (diferença de 0.2 eV) que a rutilo (iii) a maior mobilidade dos elétrons na anatase do que na rutilo [11] e (iv) a habilidade única da anatase de promover a formação de espécies peroxo em sua superfície [12]. Assim, tendo em vista a otimização da resposta fotocatalítica de sistemas baseados em TiO_2 , é importante desenvolver métodos sintéticos que apresentem alta seletividade a formação de TiO_2 apenas na fase anatase e que o material obtido desta maneira possua boa estabilidade térmica.

1.5 Métodos de preparação de TiO_2

Devido a ampla gama de aplicações de materiais baseados em TiO_2 [1,4,5,7,8,33–35], esforços enormes vêm sendo dedicados à pesquisa sobre o TiO_2 e de seus compósitos [36,37]. Vários métodos foram desenvolvidos para obtenção de materiais baseados em TiO_2 e excelentes trabalhos de revisão acerca deste tópico estão disponíveis na literatura [36,38]. Estes métodos incluem o processo sol-gel [39,40], métodos hidrotérmicos [41,42], métodos solvotérmicos [43], síntese assistida por micro-ondas, métodos de eletrodeposição, entre outros.

1.5.1 Síntese sol-gel de TiO_2

O processo sol-gel é um dos métodos mais utilizados para a preparação de TiO_2 , principalmente por conta deste método de síntese permitir controle preciso sobre a morfologia e propriedades físicas do produto pelo simples controle de parâmetros de processo como temperatura, concentração de precursor, razão água/precursor e pH [40].

A síntese sol-gel de TiO_2 envolve reações de hidrólise (eq. 1,7) e condensação (eq. 1,8) de precursores moleculares (alcóxidos) ou sais [40,44]. O processo de policondensação leva a formação de uma rede inorgânica constituída de ligações Ti–O–Ti.

A síntese de materiais pelo processo sol-gel geralmente resulta em produtos de baixa cristalinidade [39], produtos estes que podem ser tratados de diferentes maneiras para que adquiram características desejáveis, em especial boa cristalinidade (Figura 3). Deve-se observar que o grau de cristalinidade é especialmente importante no caso do TiO_2 , visto que a supressão de processos de recombinação elétron-buraco, e consequentemente a atividade fotocatalítica, dependem diretamente da cristalinidade [45]. Apesar da maior parte das propriedades físicas (morfologia, área de superfície, tamanho de partícula e cristalinidade) dos óxidos de metais de transição dependerem do método de preparação

Figura 3 – Esquema da síntese sol-gel de TiO_2 amorfo e sua subsequente cristalização por tratamento térmico ou hidrotérmico

Fonte: autoria própria

[46], estas propriedades podem ser modificadas significativamente por procedimentos pós-síntese, como, por exemplo, tratamentos térmicos a altas temperaturas [47] e tratamentos hidrotérmicos (HTT) [42,48]. O tratamento térmico ou calcinação pode ser utilizado para aumentar a cristalinidade do TiO_2 sintetizado via sol-gel [47], porém pode também resultar em (i) diminuição da área de superfície e volume de poro, (ii) aumento do tamanho de cristalito e (iii) transição de fase de anatase para rutilo. [49]. Alternativamente, tratamentos hidrotérmicos podem ser empregados para cristalizar titânia amorfa em temperaturas mais brandas (100–200°C), sendo que o uso destas temperaturas menores evita a transformação da anatase em rutilo.

1.5.2 Método de tratamento hidrotérmico

Como um método alternativo ao tratamento térmico frequentemente aplicado para cristalizar titânia amorfa, o tratamento hidrotérmico (HTT) pode ser utilizado para se obter partículas nanométricas de TiO_2 com propriedades físicas desejáveis e boa seletividade de fase.

Segundo o K. Byrappa, uma reação hidrotérmica é uma reação heterogênea, na presença de água e a uma temperatura acima da temperatura ambiente e a uma pressão superior a 1 atm num sistema fechado [50]. O tratamento hidrotérmico (HTT) é geralmente atribuído à ação da água a alta temperatura e pressão para provocar alterações das propriedades físicas do material, de modo que o material com as propriedades desejadas são obtidas. Apesar do mecanismo exato envolvido não ser conhecido, o HTT tem sido utilizado para se obter os materiais cerâmicos, com um bom controle de morfologia, tamanho, grau de aglomeração e seletividade de fase [51]. Estas propriedades podem ser controladas pela alteração da temperatura e/ou duração de tratamento hidrotérmico e a concentração dos reagente.

A seletividade de fase é geralmente obtida pelo ajuste do pH da solução ou pela adição de mineralizantes (ex: fluoretos e cloretos de metais alcalinos) durante o HTT. Reyes-Coronado *et al.*, por exemplo, prepararam nanopartículas de TiO_2 de fase única nas formas anatase, rutilo e brookita utilizando HTT a 200°C em meio ácido [42]. Eles prepararam nanopartículas de anatase usando ácido acético, enquanto que as partículas de rutilo e brookita foram preparadas usando ácido clorídrico. Neste estudo também foi demonstrado que o crescimento das partículas sobre condições hidrotermais pode ser controlado pelo ajuste do tempo de duração e da temperatura do HTT. D. V. Bavykin *et al.* Sintetizaram TiO_2 com alta atividade fotocatalítica pelo HTT de TiOSO_4 a 230°C por 30h na presença de H_2SO_4 , CH_3COOH e outros ácidos minerais [52]. De maneira similar, Wang e colaboradores produziram TiO_2 nas fases anatase e rutilo por HTT a $80\text{-}240^\circ\text{C}$ utilizando isopropóxido de titânio como precursor em meio ácido [41].

Entretanto, alguns dos trabalhos encontrados na literatura empregam métodos hidrotérmicos à temperaturas relativamente altas e envolvem o uso de ácidos, bases ou diversos outros mineralizante, que podem introduzir impurezas nos produtos. Visando tornar os métodos de tratamento hidrotérmico mais econômicos, práticos e sustentáveis,

um estudo detalhado acerca do impacto de parâmetros do tratamento (especialmente tempo de duração e temperatura) é importante.

Assim, neste trabalho, nós empregamos o HTT para cristalizar titânia amorfa, por exemplo, em amostras de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Além disso, um estudo detalhado acerca do efeito da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico foi realizado para se encontrar o tempo e temperatura mínimos necessários para se obter TiO_2 com boa cristalinidade, pequeno tamanho de partícula e alta seletividade de fase. A síntese do TiO_2 amorfo foi realizada a partir do precursor abundante e de baixo custo TiOSO_4 em uma mistura de água-etanol. A titânia amorfa foi cristalizada por meio de HTT em 4 temperaturas diferentes (80°C , 105°C , 150°C e 200°C) e por dois tempos diferentes de duração (6h, 24h) sem adição de ácidos, bases ou qualquer agente mineralizante. A evolução da cristalinidade do tamanho de partícula/cristalito foi estudada em função da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico de maneira a determinar as melhores condições de HTT para a síntese de TiO_2 com propriedade ideais.

1.6 Problemas relacionados ao uso do TiO_2 como fotocatalisador

Apesar do TiO_2 possuir boa estabilidade química, interessantes propriedades óticas e boa atividade fotocatalítica, existem alguns problemas associados com o TiO_2 em escala nanométrica, problemas estes que dificultam o emprego deste material em aplicações práticas. Tais problemas incluem [53]:

- (1) Transformação de fase de anatase para rutilo,
- (2) Aglomeração de nanopartículas, resultando na queda da área de superfície efetiva do nanocatalisador,
- (3) Custo e esforço associados a recuperação do nanocatalisador de suspensão aquosas após o uso em processos fotocatalíticos de purificação de água.
- (4) Rápida recombinação elétron-buraco no TiO_2 foto-excitado, levando a diminuição do rendimento quântico do processo fotocatalítico.
- (5) Alta energia de band-gap (3.2 eV) do TiO_2 , o que leva a absorção de radiação eletromagnética na faixa do UV, que corresponde a apenas 5% do espectro solar total.

Estes problemas e suas possíveis soluções são discutidos em detalhes no texto abaixo.

1.6.1 Transformação de fase da anatase

Como mencionado anteriormente na seção 1.2, a fase rutilo do TiO_2 é termodinamicamente mais estável que as demais, sendo que a transformação das fases metáestáveis anatase e brookita para a forma rutilo é irreversível [15]. A transformação das fases de anatase para rutilo é um dos principais problemas relacionados apresentados pelo TiO_2 , tendo em vista que a atividade fotocatalítica da anatase é superior a da rutilo [11,12,32]. Este problema é especialmente importante no caso de materiais processados em altas temperaturas, como, por exemplo, ladrilhos e pisos cerâmicos recobertos com revestimentos auto-limpantes e bactericidas de TiO_2 [49].

Dependendo das condições de reação, a transformação de anatase para rutilo pode ocorrer por um mecanismo de nucleação-interfacial, por um mecanismo de dissolução-precipitação ou por uma combinação de ambos. [54,55]. No mecanismo de nucleação-interfacial, a rutilo começa a nuclear heterogeneamente na interface dos cristais agregados de anatase e a taxa de transformação de anatase para rutilo depende intimamente do tamanho de partícula inicial e do grau de agregação das nanopartículas. [54]. Assim, o processo de transformação pode ser inibido mantendo o tamanho de partícula abaixo de 14 nm [14,16,54] e reduzindo o grau de agregação [56], por exemplo, suportando pequenas partículas de TiO_2 em suporte de sílica [56].

A transformação pelo mecanismo de dissolução-precipitação se inicia com o crescimento de pequenos nanocristais de anatase em suspensão, como observado por Penn et al [54]. Presumidamente, uma vez que atingem um tamanho crítico, estas partículas começam a se dissolver devido à sua instabilidade termodinâmica, e a fase mais estável, rutilo, começa a nuclear homogeneamente a partir da solução, crescendo a custo da dissolução dos nanocristais de anatase até que todos estes tenham sido consumidos. Neste mecanismo, a taxa de transformação é dependente da solubilidade da anatase e da rutilo. Consequentemente, a taxa depende de fatores que afetam a solubilidade, tais como tamanho de cristalito, estado de agregação, temperatura de envelhecimento, pH da suspensão, força iônica e tipo de solvente [54].

1.6.2 Aglomeração de nanopartículas de TiO_2

Partículas nanométricas de TiO_2 possuem alta razão superfície/volume e alta energia de superfície, o que leva a aglomeração espontânea das nanopartículas em suspensão aquosa. Assim, a re-dispersão e estabilização das partículas em meio líquido é

ainda uma das principais dificuldades para aplicação prática do TiO_2 como fotocatalisador. Por exemplo, a maioria do TiO_2 disponível comercialmente (ex: Degussa P25) consiste de aglomerados com cerca de $1\mu\text{m}$, apesar do tamanho de partícula primária estar na faixa de 5 a 50 nm [57]. As partículas primárias podem se manter juntas por interações fracas de van der Waals (no caso de aglomerados) ou por interações fortes (no caso de agregados). O grau de aglomeração das partículas de TiO_2 depende de fatores como pH da suspensão, força iônica, tamanho de partícula e concentração de partículas. Um maior grau de aglomeração é geralmente observado quando a concentração de partículas é alta e quando o potencial zeta está na faixa entre +30 e -30 mV. A área de superfície aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, o que leva a aglomeração acentuada das partículas menores. A aglomeração das partículas por sua vez leva a diminuição da área efetiva de superfície, sendo que este decréscimo de área de superfície é ainda mais pronunciado quando o material é submetido ao tratamento térmico com o intuito de aumentar sua cristalinidade [58,59]. Assim, a atividade fotocatalítica média decai com o aumento da concentração de partículas devido ao alto grau de aglomeração. Li *et al.* [60], por exemplo, estudaram a atividade fotocatalítica do TiO_2 comercial Degussa P25 para degradação do corante Orange II utilizando suspensões com diferentes concentrações de partículas (de $0,15\text{ g.L}^{-1}$ a $0,5\text{ g.L}^{-1}$) e descobriram que a fotoatividade era maior para a suspensão com menor concentração ($0,15\text{ g.L}^{-1}$), por conta desta apresentar menor grau de aglomeração.

Diferentes abordagens são empregadas para minimizar a aglomeração de nanopartículas. Uma maneira de fazer isto é ajustar o pH da suspensão de maneira que o potencial zeta seja menor que -30 mV ou maior do que +30 mV [57,60]. A modificação da superfície das partículas de TiO_2 com polieletrólitos como o cloreto de poli(alilamina) é também um dos possíveis métodos para minimizar a aglomeração de partículas [60].

Entretanto, maiorias destas abordagens demandam consumo adicional de tempo, energia e reagentes. Assim no presente projeto nós propomos a estabilização de pequenas partículas de TiO_2 ($\sim 5\text{ nm}$) por meio da imobilização destas na forma de uma casca sobre a superfícies de SiO_2 , que pode ser empregada como um suporte inerte, estável termicamente, de baixo custo e de alta área de superfície. Esta abordagem resulta em materiais com estabilidade térmica e mecânica superior, assim como melhor dispersibilidade [61]. A sílica é um dos melhores materiais suporte [62,63] para

preparação de nanocompósitos core@shell com o TiO_2 devido a sua rica e bem conhecida química de superfície [64], sua preparação fácil e controlável pelo conhecido método de Stöber [65], seu baixo custo e suas propriedades físicas interessantes (ex: transparência ótica, estabilidade térmica e mecânica).

1.6.3 *Recuperação do nanocatalisador*

Embora o TiO_2 nanométrico na forma de pó seja um dos melhores fotocatalisadores heterogêneos e tenha aplicações em vários campos, o problema da recuperação do fotocatalisador de suspensão aquosa, por filtração ou sedimentação limita a sua utilidade e aumenta o seu custo efetivo como um fotocatalisador. Assim, torna-se essencial imobilizar TiO_2 em vários substratos de baixo custo na forma de filmes finos para garantir a sua reutilização. Portanto, o estudo de metodologias para formar camadas homogêneas de TiO_2 em diferentes substratos é de grande interesse. Assim, um dos objetivos deste projeto foi o de desenvolver uma metodologia simples e eficiente para a formação de filmes finos de nanopartículas de TiO_2 , como será discutido posteriormente na seção 1.8.

1.6.4 *Recombinação elétron-buraco*

As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 surgem a partir da geração foto-induzida de elétrons e buracos. Os buracos positivos podem oxidar matéria orgânica, enquanto os elétrons negativos podem reduzir moléculas de O_2 a radicais superóxido (O_2^-), que por sua vez participam de reações fotocatalíticas posteriores. Apesar de o TiO_2 ser o semicondutor mais empregado como fotocatalisador, ele sofre de problemas relacionados a rápida recombinação do par $e^- - h^+$, a rapidez com que este processo ocorrer não permite que haja tempo suficiente para que outras reações ocorram. Assim, o rendimento quântico dos processos fotocatalíticos, além de outros fatores, depende fortemente da taxa de recombinação do par $e^- - h^+$, que sendo elevada diminui a eficiência dos processos [13]. Uma vez que o TiO_2 é foto-excitado, o par $e^- - h^+$ gerado pode seguir diferentes rotas como mostrado na [Figura 4](#).

O par $e^- - h^+$ pode se recombinar dentro do sólido (recombinação de volume, caminho B) ou na superfície do catalisador (recombinação de superfície, caminho A). Os processos fotocatalíticos ocorrem quando os elétrons e buracos conseguem chegar na superfície do semicondutor, onde espécies adsorvidas podem sofrer redução mediada pelos elétrons (caminho C) ou oxidação mediada pelos buracos (caminho D).

Figura 4 – Esquema dos processos de foto-excitação e relaxação mostrando o destino do par e^-h^+ . Os caminhos A e B levam a processos de desativação, enquanto os caminhos C e D levam a processos fotocatalíticos

Fonte: LINSEBIGLER, A. L., 1995, p. 739 [13]

Existem algumas maneiras de suprimir os processos de recombinação e^-h^+ , como a adição de dopantes ou a combinação do TiO_2 com metais ou com um segundo semicondutor e um bom número trabalhos de revisão acerca do tema pode ser encontrado na literatura [13,53,66]. Neste trabalho, investigamos a combinação do TiO_2 com o polioxometalato de Keggin (ex: $H_3PW_{12}O_{40}$) visando a diminuição da taxa de recombinação e^-h^+ na superfície das nanopartículas.

Materiais compósitos TiO_2 –Polioxometalatos

Polioxometalatos constituem uma grande classe de nanoclusters formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho, composição e arquitetura molecular os têm destinados a propósitos os mais diversos, incluindo aplicações em áreas como nanotecnologia, química supramolecular e ciência dos materiais [67–69]. Polioxometalatos que apresentam a chamada estrutura de Keggin [70] têm atraído atenção especial por conta de suas propriedades fotocatalíticas e potencial aplicação em remediação ambiental [59]. Os polioxometalatos de Keggin são classificados como heteropolioxometalatos, uma vez que possuem um heteroátomo (X) no centro de sua estrutura. Eles possuem fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ onde M é comumente W, Mo ou V e X é geralmente P ou Si. A estrutura do ácido fosfotungstíco $H_3PW_{12}O_{40}$, (HPW) é apresentada na [Figura 5](#).

Figura 5 – Estrutura de Keggin do ácido fosfotungstico $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (HPW)

Fonte: adotado de <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyoxometalate>

Polioxometalatos possuem propriedades estruturais, óticas e eletrônicas únicas [72–74]. Uma característica bem conhecida e interessante dos heteropolioxometalatos de Keggin é a capacidade destes compostos de se foto-reduzirem sem que sofram mudanças estruturais significativas, assim formando compostos de valência mista coloridos conhecidos como *heteropolyblues* e *heteropolybrowns* [73]. Esta propriedade faz com que eles sejam interessantes candidatos para o uso em compósitos fotocatalíticos em combinação com o TiO_2 , como será discutido a seguir.

Recentemente, tem-se observado um interesse significativo no uso de polioxometalatos para diminuição da taxa de recombinação $e^- - h^+$ apresentada pelo TiO_2 [71,75,76]. Por conta de apresentarem alto potencial de redução, polioxometalatos como ácido fosfotúngstico (HPW) podem atuar como receptores dos elétrons foto-excitados provenientes da banda de condução do TiO_2 , e as espécies reduzidas de valência mista geradas por esta transferência eletrônica apresentam coloração, e portanto, podem ser úteis como compostos fotocromicos. Assim, a combinação do TiO_2 com o HPW supostamente leva ao aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 [71,75,77] e da resposta fotocromica do HPW [78,79], baseando-se no fato de que a transferência de elétrons da banda de condução do TiO_2 para os orbitais LUMO do HPW é termodinamicamente favorável [75] (Figura 6). Tal transferência eletrônica pode por um lado diminuir a taxa de recombinação do $e^- - h^+$ no TiO_2 , e por outro lado auxiliar a foto-redução do HPW.

Figura 6 – Transferência de elétrons da banda de condução do TiO₂ foto-excitado para o HPW sobre iluminação com radiação UV

Fonte: adaptação de OZER, R.R., 2001 [75].

O HPW reduzido ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) pode, por sua vez, transferir elétrons para moléculas de O₂ formando espécies reativas de oxigênio importantes em fotocatalise. [75]. Ou seja, polioxometalatos podem catalisar a transferência de elétrons da banda de condução do TiO₂ foto-excitado para o oxigênio molecular. Fica claro, portanto, que o fotocromismo do HPW e a atividade fotocatalítica do TiO₂ em sistemas compósitos TiO₂/HPW possuem uma relação sinérgica.

Deve-se notar também que o HPW por si só é um importante fotocatalisador sobre irradiação UV [77]. Uma vez foto-excitado, o HPW pode reagir com moléculas de H₂O para gerar radicais OH $\bullet$, que participam de processos fotocatalíticos [75,77,80]. Assim, o HPW de certa forma se assemelha ao TiO₂ uma vez que ambos são fotocatalisadores bastante ativos sobre exposição a radiação UV [76,77].

Neste contexto, tentamos preparar filmes do tipo LbL (layer-by-layer) com HPW e TiO₂ que apresentassem propriedades fotoativas aprimoradas, como será discutido em maiores detalhes na capítulo 5.

1.7 Formação de partículas do tipo core@shell SiO₂@TiO₂

Para solucionar os problemas de aglomeração, transformação de fase e recuperação do nanocatalisador mencionados na seção 6, nanopartículas (NPs) de titânia [56,61,81] e de outros metais/óxidos funcionais [63,82] podem ser imobilizadas na forma

de uma casca sobre a superfície de materiais suporte que sejam estáveis termicamente, de baixo custo e com alta área de superfície, tais como SiO_2 [61,83,84], ZrO_2 [85], MoO_3 [86] e Fe_2O_3 .

Além de melhorar a estabilidade térmica e dispersibilidade do material suportado [56,61], esta configuração *core@shell* permite que propriedades físicas e químicas do material resultante sejam controladas pelo controle da morfologia e espessura da casca [26] ou do tamanho do núcleo de material suporte [56]. Estas nanopartículas multifuncionais do tipo *core@shell* são bastante interessante para aplicações tecnológicas, uma vez que possuem propriedades superiores aos dos materiais isolados que as compõe [62,82]. Por exemplo, quando incorporadas em células fotovoltaicas, partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ resultam em um aumento significativo da performance fotovoltaica devido ao aumento de espalhamento de luz causado pelo contraste de índice de refração entre o núcleo (SiO_2) e a casca (TiO_2) [83,87]. A imobilização de TiO_2 em SiO_2 leva a maior estabilidade térmica do primeiro e previne sua transformação de anatase para rutilo [56,61]. Sistemas heterogêneos $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ também apresentam atividade fotocatalítica melhor que a do TiO_2 puro [88] devido a maior estabilidade da anatase suportada sobre sílica, presença de vacâncias de oxigênio na titânia suportada [89] e maior capacidade de adsorção dos reagentes [90,91]. Além disso, nanopartículas de TiO_2 que são difíceis de separar por centrifugação, da suspensão após o uso em fotocatalise, podem ser facilmente recuperadas quando suportadas em partículas suporte relativamente maiores.

A sílica é um dos melhores materiais suporte [62,63] para preparação de nanocompósitos *core@shell* com o TiO_2 devido a sua rica e bem conhecida química de superfície [64], sua preparação fácil e controlável pelo conhecido método de Stöber [65], seu baixo custo e suas propriedades físicas interessantes (ex: transparência ótica, estabilidade térmica e mecânica). Assim, neste trabalho tentamos desenvolver um método fácil e reprodutível para a preparação de nanopartículas *core@shell* utilizando sílica Stöber como núcleo (*core*), recoberta com uma casca (*shell*) de titânia amorfa derivada da hidrólise e condensação de isopropóxido de titânio. O TiO_2 amorfo foi então submetido a tratamento hidrotérmico brando visando a obtenção de uma casca de anatase com boa cristalinidade sobre as partículas de sílica. O método empregado não requer aparatos especiais e apresenta boa reprodutibilidade na preparação de camadas “porosas” de titânia com alta área de superfície e boa estabilidade térmica. A quantidade

depositada de titânia e a área de superfície das nanopartículas core@shell foram correlacionadas com o número de sítios ativos e a atividade fotocatalítica apresentada. Uma discussão detalhada foi também realizada acerca das propriedades óticas das amostras de SiO₂@TiO₂.

1.8 Filmes finos de TiO₂

Os problemas relacionados à recuperação de TiO₂ nanométrico mencionados anteriormente (seção 1.6.3) podem ser efetivamente superados pela imobilização de nanopartículas TiO₂ na forma de filmes finos sobre diferentes substratos adequados para cada tipo de aplicação. Além disso, muitas aplicações da titânia (ex: dispositivos auto-limpantes [4], revestimentos bactericidas [6,7], células fotovoltaicas [92,93], etc.) requerem a formação de revestimentos uniformes e porosos de TiO₂. Portanto, o estudo de metodologias que permitam a formação de camadas uniformes de TiO₂ em diferentes substratos e sob condições brandas são de grande interesse.

Vários métodos químicos e/ou físicos podem ser empregados para preparação de filmes finos TiO₂, tais como *spray-coating* [93], *dip-coating* [94], *spin coating* [95], deposição química em fase vapor (CVD) [96], deposição física em fase vapor (PVD) [97], pulverização catódica (*sputtering*), deposição por laser pulsado [98], deposição eletroquímica, entre outros. Em comparação a outros métodos de deposição, que frequentemente necessitam instrumentação sofisticada, o método Layer-by-Layer é uma técnica simples e barata para a preparação de filmes finos de uma grande gama de materiais, dentre eles nanopartículas [99], materiais cerâmicos [100], poli-íons [101] e moléculas biológicas [102].

O método Layer-by-Layer (LbL)

A técnica *Layer-by-Layer* (LbL) é um dos métodos mais versáteis de modificação da superfície, podendo ser utilizada para formar filmes finos de materiais funcionais com a espessura desejada em diferentes substratos [103]. A técnica LbL, em geral, baseia-se na fisissorção de espécies com cargas opostas e consiste em ciclos repetidos de imersão em soluções de compostos com diferente carga [103,104] (Figura 7). Entretanto, as forças atrativas entre as camadas depositadas não são necessariamente de natureza eletrostática, sendo que o processo de construção multi-camadas é geralmente possibilitado por múltiplas forças atrativas agindo de maneira cooperativa. A preparação de Filmes LbL por meio de empilhamento de nanopartículas foi já demonstrada para NPs

de sílica [99], nanopartículas de ouro [102], nanopartículas magnéticas [105], e nanopartículas de dióxido de titânio [34,100,106].

Figura 7 – Esquema ilustrativo da técnica de deposição *Layer-by-Layer*

Fonte: DECHER, G.,1997 [103]

Apesar do método LbL apresentar as vantagens de simplicidade, versatilidade, instrumentação de baixo custo e condições brandas de deposição, ele geralmente requer modificação da superfície dos substratos para melhorar a adesão das nanopartículas e um tempo de deposição mais longo, uma vez que a quantidade de nanopartículas adsorvidas por ciclo de deposição é pequena. Para superar o problema de baixa adsorção, pode-se utilizar espécies moleculares ou poliméricas (*binders*), especialmente polieletrólitos, que se liguem com as nanopartículas de TiO_2 e ao mesmo tempo ao substrato em que o filme é depositado.

Diferentes compostos foram utilizados para este propósito, tais como cloreto de polidialildimetilamônio, PDDAC [34], ácido poliacrílico PAA [106] dihidróxido bis (lactato de amônio) de titânio (IV), TALH [107] e ácido fítico PA [108]. No entanto, o uso da maioria destes polieletrólitos requer um controle preciso do pH da solução do polieletrólito e da suspensão de nanopartículas, além de muitos não serem versáteis em relação ao tipo de substrato utilizado. O polieletrólito catiônico PDDAC, por exemplo, pode ser utilizado para formar filmes LbL $(\text{PDDAC}/\text{TiO}_2)_n$ LbL em quartzo ajustando o pH da

solução de PDDAC para 6,4 e dispersando o TiO_2 em uma solução tampão de carbonato/bicarbonato de pH 10 [34]. De maneira similar, o ácido poliacrílico, um polieletrólito fracamente aniônico, pode ser utilizado para formar filmes LbL de TiO_2 em nanofibras de acetato de celulose, mas novamente a deposição requer o ajuste do pH de ambos o PAA e o TiO_2 para 2,5 [106]. Kim et al. observaram que a espessura e rugosidade de filmes LbL de $(\text{TiO}_2 / \text{TALH})_n$ eram altamente sensíveis ao pH da solução de TALH [107]. O poli-fosfato de inositol chamado de fitato, foi utilizado para construir filmes nanoestruturados de TiO_2 pelo método de LbL em substratos de ITO e em eletrodos de ouro modificados em tiol em pH 3 [108,109]. Entretanto, o uso de fitato como *binder* não é universal, ou seja, pode ser aplicado apenas a alguns substratos. Desta maneira, o melhor *binder* é aquele que reduz o tempo e/ou número de etapas envolvidos no processo de deposição e que pode ser aplicado a uma grande variedade de substratos.

Um dos objetivos deste projeto foi estudar a viabilidade do uso da abordagem LbL [103] como um procedimento simples e prático para formação de filmes finos de nanopartículas de TiO_2 em diferentes substratos utilizando fosfato de celulose (CP) como um novo e promissor tipo de binder [94].

Fosfato de Celulose (CP)

Neste estudo, escolhemos o fosfato de celulose, um ester fosfórico da celulose, para depositar filmes multi-camadas de TiO_2 em diferentes substratos. O CP já foi utilizado como adsorvente para pré-concentração analítica de traços de íons metálicos (Cd(II) , Mn(II) , Zn(II) , Ag(I) , Cr(III) , Cu(II) e Ni(II)) [110–113]. Este composto pode atuar como um quelante de metais de transição [110–114] de maneira similar que o fitato [115] (Figura 8). Entretanto, diferente do fitato, o uso de suspensão aquosa de CP não requer nenhum ajuste de pH e a rápida deposição das nanopartículas de TiO_2 ocorre em substratos modificados com CP. Além disso, o fosfato de celulose é um polímero, podendo se dobrar de maneira a envolver as nanopartículas, melhorando sua dispersão na superfície do substrato. Demonstramos a habilidade do CP como agente de imobilização e dispersão na preparação de filmes LbL fotoativos de TiO_2 em vidro, quartzo, sílcio monocristalino e celulose bacteriana.

Figura 8 – Estrutura (a) do fosfato de celulose e (b) do complexo octaédrico formado pela interação do fosfato de celulose com metais de transição

Fonte: KAUR, B., 1986 [112]

1.9 Objetivos do projeto

O objetivo geral desse projeto é preparar e caracterizar materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO_2 e estudar a relação estrutura-propriedade desses materiais, especialmente a resposta fotocatalítica frente as moléculas orgânicas saturadas e insaturadas.

Objetivos Específicos

- Preparar TiO_2 pela rotas simples e econômicas
- Estudar a cristalização de TiO_2 amorfo sob vários condições de tratamento hidrotérmicos (HTT)
- Estudar o efeito de tratamento hidrotérmico sobre as propriedades de TiO_2
- Preparar nanopartículas core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com alta estabilidade térmica e área de superfície de TiO_2 .
- Estudar a resposta ótica da sistema $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$
- Relacionar a resposta fotocatalítica das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com a área de superfície, número de sítos ativos e propriedades óticas.
- Preparar filmes finos e fotoativos baseados em TiO_2
- Controlar a arquitetura dos filmes híbridos LBL
- Compreender o impacto de diferentes arquiteturas e composições sobre as propriedades dos filmes
- Seleção de filmes para degradação de corantes e poluentes.

Capítulo 2

Parte Experimental

Parte Experimental

2.1 Materiais

Foram utilizados: Ácido 12-fosfotungstico hidratado, $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$, (HPW) (código P4006); fosfato de celulose (CP), (*fine mesh*, código C2258); oxisulfato de titânio hidratado ($TiOSO_4.nH_2O$, código 14023); tetraetilortossilicato (TEOS, 98%); isopropóxido de titânio (IV) (TiP, 97%); suspensão aquosa de titânia (10% (p:v), com 20% de rutilo e 80% anatase) todos fornecidos pela Sigma-Aldrich, EUA. 2-propanol com um teor de água de 0,04% determinado por titulação de Karl Fisher foi comprado da JT Backer, EUA; hidróxido de amônio (28%) e cristal violeta (1%) fornecido pela QHEMIS, SP Brasil. Ácido esteárico (SA) da Labsynth, Brasil. As membranas de celulose bacteriana (BC) foram obtidas da BioFill, Curitiba, Brasil e o papel de filtro quantitativo (MN 640 m) foi obtido de Macherey-Nagel, Alemanha. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem qualquer modificação ou purificação. Água deionizada foi obtida por osmose reversa, utilizando um sistema de purificação de água modelo Marconi MA1401/COND (Marconi, Piracicaba, Brasil).

2.2 Síntese de nanopartículas de TiO_2 e sua cristalização por HTT:

O TiO_2 não-cristalino foi preparado por hidrólise de oxisulfato de titânio ($TiOSO_4$) durante 1 hora em solução hidroetanólica à temperatura ambiente e foi cristalizado por tratamento hidrotérmico (HTT) (Figura 9). A Figura 1 ilustra o procedimento completo de síntese de TiO_2 . Na síntese, 4,0 g de $TiOSO_4$ foram adicionados à 60 mL de uma mistura hidroetanólica (1:1) em um reator de Teflon, com capacidade de 160 mL, à temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ C$). Essa mistura foi deixada sob agitação magnética durante 1 hora para obter um gel de TiO_2 amorfo. Em seguida foi centrifugada a 3500 rpm, com uma centrífuga (modelo Z400, Hermle, Alemanha) para separar o TiO_2 amorfo da mistura de solventes. O sobrenadante foi retirado e descartado e o TiO_2 amorfo foi cristalizado por tratamento hidrotérmico (HTT). Durante esse processo de HTT, o material cerâmico não-cristalino obtido pela hidrólise de $TiOSO_4$ foi colocado em suspensão em 35 ml de água deionizada e submetido a HTT em um recipiente fechado de teflon, com capacidade de 80 mL e diâmetro interno de 3,5 cm. O reator de Teflon foi armazenado em uma estufa comum de laboratório e submetido à tratamento hidrotérmico (HTT) em diferentes temperaturas ($60^\circ C$, $80^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$) durante dois intervalos de tempo diferentes (6h ou 24h). Esse processo foi realizado para que fosse possível estudar a evolução da cristalinidade,

do tamanho do cristalito e do tamanho de partícula em função da temperatura e do tempo de tratamento. Após o HTT, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos, e o precipitado lavado três vezes com água usando um ciclo de suspensão-centrifugação para remover os vestígios de etanol e íons sulfato (SO_4^{2-}). O precipitado lavado foi seco a 100°C durante no mínimo 15 horas.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de TiO_2 amorfo e sua cristalização pelo método de tratamento hidrotérmico (HTT)

Fonte: Autoria própria

2.3 Síntese de nanopartículas de SiO_2

A sílica Stöber com tamanho médio de (200 ± 20) nm foi sintetizada a partir da hidrólise de TEOS em meio básico ($\text{pH} \sim 11$) à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e uma umidade relativa de $65 \pm 10\%$. A [Figura 10](#) ilustra o procedimento completo de síntese de SiO_2 pelo método de Stöber [65]. Nesta síntese, foram adicionados 15 mL de H_2O e 4 mL de NH_4OH (28%) ao 100 mL de etanol num reator de Teflon, com capacidade 160 mL, e essa mistura foi deixada sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida, 3,0 mL

de TEOS foram rapidamente adicionados à essa mistura mantendo-se sob agitação magnética constante durante 1 hora. Após esta etapa de hidrólise-policondensação, a suspensão contendo nanopartículas coloidal de SiO_2 foi neutralizada com HCl (5 mol.L^{-1}) e centrifugou-se a 3500 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e a sílica precipitada foi lavada três vezes com água pelo método de suspensão-centrifugação. O precipitado resultante foi seco a 70°C durante 15 h.

Figura 10 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de SiO_2 pelo método de Stöber

Fonte: Autoria própria (fluxograma de cima) e adaptação de LI. W., 2013 [62] (esquema de baixo)

2.4 Síntese de nanopartículas de core@shell ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$)

A fim de obter uma boa estabilidade térmica e uma melhor dispersão de TiO_2 , a sílica foi revestida com uma camada de TiO_2 obtido a partir da hidrólise de isopropóxido de titânio (IV), (TiP), e a casca amorfa de TiO_2 foi cristalizada usando o tratamento hidrotérmico (HTT) mencionado acima. O procedimento de síntese das nanopartículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ via processo sol-gel é mostrado na [Figura 11](#). Após secagem à 105°C por 1 hora, 0.2 g da sílica foi dispersa em 30 mL de isopropanol num tubo tipo Falcon, com capacidade de 50 mL, por ultrassom durante 1h. Esta suspensão de sílica foi transferida

para um reator de Teflon (capacidade=120 mL) e mais 50 mL de isopropanol foi adicionado (volume total de isopropanol=80 mL). Essa suspensão foi colocada em

Figura 11 – Esquema ilustrativo do procedimento da síntese sol-gel de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e a cristalização de TiO_2 amorfo pelo HTT

Fonte: Autoria própria (fluxograma de cima) e adaptação de LI. W., 2013 [62] (esquema de baixo)

agitação magnética por 5 minutos. Diferentes quantidades de isopróxido de titânio (Tabela 1) foram rapidamente adicionadas e a tampa do reator foi bem fechada.

Tabela 1 – Identificação e formulação das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

<i>amostra</i>	<i>SiO_2 (g)</i>	<i>isopróxido de titânio (mmol)</i>
Sílica	-	-
CS-140	0,2	0,46
CS-211	0,2	0,71
CS-422	0,2	1,40
CS-500	0,2	1,64
T1	-	1,64

Fonte: autoria própria

O código CS-140 na [Tabela 1](#) indica uma amostra SiO₂@TiO₂ preparada com 140 µL (0.46 mmol) de isopropóxido de titânio (IV). A mistura (SiO₂+TiP em isopropanol) foi mantida sob agitação magnética durante 19 horas. Após esse passo de adsorção durante 19h, 9 mL de uma mistura de álcool-água (6 mL isopropanol: 3 mL H₂O) foi adicionada lentamente (2mL/minuto) e deixada sob agitação magnética durante 1 horas. A suspensão coloidal resultante de SiO₂ @TiO₂ foi, em seguida, centrifugado a 3500 rpm durante 10 minutos, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado pelo menos duas vezes com água deionizada pelo método suspensão-centrifugação, descartando o sobrenadante todas as vezes.

Para cristalizar a casca de titânio amorfo, as amostras SiO₂@TiO₂ foram suspensas em 50 mL de H₂O num reator de Teflon, com capacidade de 120 mL, e submetido ao tratamento hidrotérmico (HTT) a 105 °C durante 24 horas numa estufa comum de laboratório. Após o HTT, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos. A parte precipitada contendo nanopartículas de SiO₂@TiO₂ foi seca em ar a 100 °C. O TiO₂ não-suportado (sem a coração ou *core* da SiO₂) também foi sintetizado, usando 500 µL de TiP, pelo mesmo procedimento utilizado para a preparação das amostras SiO₂@TiO₂, porém na ausência de SiO₂ na mistura da reação ([Tabela 1](#)).

2.5 Preparação dos filmes

2.5.1. Filmes LbL fotoativos (CP/TiO₂)_n e (CP/TiO₂)_n/HPW

Os filmes LbL, [(CP/TiO₂)_n/HPW], onde *n* é o número de bicamadas de CP/TiO₂ e CP representa o fosfato de celulose, foram depositados usando a metodologia camada-por-camada (*Layer-by-Layer* do inglês) por meio da técnica de *dip coating*, que envolve o uso de um elevador de discos para imersão e emersão do suporte na solução/suspensão por um braço mecânico. O aparelho utilizado para a deposição foi um Elevador de disco MA-765 (Marconi, Piracicaba, Brasil). Os filmes LbL foram formados em diferentes substratos, tais como lâminas de vidro, silício monocristalino, celulose bacteriana, e papel de filtro (celulose vegetal). Após a finalização do processo, as amostras são colocadas em frascos de vidro, fechadas e armazenadas. A [Figura 12](#) ilustra o procedimento completo de preparação dos filmes.

Os substratos foram limpos antes de utiliza-los para formar os filmes por imersão em *solução Piranha* (2:1 v/v H₂SO₄: H₂O₂) e aquecimento a 90°C durante 1,5 h, lavando-as em seguida com água destilada e secando-as sob fluxo de nitrogênio. As suspensões de

Figura 12 – Esquema ilustrativo do procedimento de preparação dos filmes LbL

Fonte: Autoria própria

TiO_2 (0,1%) e fosfato de celulose, CP, (0,1%) foram dispersos em um banho de ultrassom durante 1 hora à temperatura ambiente. Apenas a parte sobrenadante da suspensão CP foi usado para preparação dos filmes. A solução aquosa de HPW foi preparado adicionando-se HClO_4 para ajustar o $\text{pH} \sim 1$ para a fim de evitar a decomposição do poliânion em seus compostos lacunares [116].

Tipicamente, o substrato foi imerso 2 vezes, por 2 minutos, na suspensão de CP (para modificação da superfície). O procedimento de formação do filme consistiu em uma sequência de imersão alternada dos substratos em (i) suspensões de TiO_2 por 2 minutos (ii) suspensão CP por 10 segundos, e as etapas (i) e (ii) foram repetidas n vezes para obter filmes multicamadas, $(\text{CP/TiO}_2)_n$. Finalmente, uma única imersão de 2 minutos do filme $(\text{CP/TiO}_2)_n$ em solução aquosa de HPW (40 mmol.L^{-1} , $\text{pH} \sim 1$ ajustado com HClO_4) foi realizada para completar a formação do filme. Em todos os casos, a velocidade de imersão e emersão do elevador de disco foi ajustado para 150 mm.min^{-1} com um intervalo de secagem de 90 segundos entre as duas imersões em TiO_2 .

2.5.2 Filmes fotocromicos sobre a celulose bacteriana

Os filmes fotocromicos do tipo CP/HPW e CP/HPW/TiO₂ foram formados sobre a celulose bacteriana por (i) duas imersões (5 minutos cada uma) de celulose bacteriana na suspensão de CP, (ii) uma imersão em 0,05% de TiO₂ em suspensão durante 5 minutos e (iii) uma imersão durante 2 min em solução de HPW.

2.5.3 Filmes fotocatalíticos de nanopartículas de core@shell (CP/SiO₂@TiO₂)_n

Para estudar a sua atividade autolimpante, as amostras de SiO₂@TiO₂ foram depositadas na forma de filmes, (CP/SiO₂@TiO₂)_n, em substratos de vidro e silício, utilizando-se o fosfato de celulose (CP) de acordo os procedimentos descritos acima (seção 2.5.1) [94] . Os filmes de amostras de SiO₂@TiO₂, utilizados nos testes de fotodegradação por cristal violeta (CV), foram formados sobre substratos de vidro por *dip coating*. Para estudos de fotodegradação de ácido esteárico (SA), os filmes foram formados sobre placas de silício por gotejamento (*drop casting*). Resumidamente, o processo de formação dos filmes constitui-se em: (i) a limpeza dos substratos pela imersão em solução *piranha* a 90 °C durante 1 hora, (ii) duas imersões, de 4 minutos cada uma, do substrato limpo em suspensão 0,1% de CP, (iii) dez imersões, de 4 minutos cada uma em suspensão 0,05% das amostras SiO₂@TiO₂. No caso da fotodegradação do ácido esteárico, o passo (iii) consistiu-se em colocar 500 µL de uma suspensão 0,05% da amostra CS-140 sobre o janela (*wafer*) de silício tratado anteriormente com CP. A suspensão das amostra CS-140 foi deixado em contato com silício durante 2 horas e, então, o excesso de suspensão foi removido por lavagem com água destilada.

2.6 Técnicas de caracterização

2.6.1 Espectroscopia eletrônica de UV/Vis

Os espectros UV/vis dos filmes CP/TiO₂/HPW formados sobre laminas de quartzo (UQG Óptica, Reino Unido) foram obtidos utilizando o espectrofotômetro de feixe único (modelo HP 8452, Hewlett Packard, EUA), com detector de arranjo de diodos. Durante os ensaios fotocatalíticos, os espectros UV/vis da solução de cristal violeta (CV) foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Cary-50 (Varian, Austrália). Para a medição do coeficiente de extinção, os espectros de transmitância na faixa 250–2500 nm foram adquiridos com a espectrofotômetro UV/Vis/NIR (LAMBDA 750, Perkin Elmer) usando

uma esfera integradora de 60 milímetros. O acesso a este equipamento foi gentilmente cedido pelo Departamento de Física, UFSC, Florianópolis.

2.6.2 Análise de Espectroscopia Raman

Os Espectros Raman das amostras de TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em pó foram obtidas no CAQI-IQSC com espectrofotômetro Raman (LSI Dimension P-2, Lambda solution, EUA), equipado com laser vermelho de 750 nm e um detector CCD. Como parâmetros de aquisição de espectros, a potência do laser foi ajustada para 150mV, com um tempo de integração de 20s e número de varreduras de 20 por medição. Esta análise foi feita utilizando o espectrofotômetro Raman em CAQI IQSC-USP.

Os Espectros Raman dos filmes de CP/ TiO_2 formados em fibras de celulose (papel de filtro quantitativo) foram coletados com um espectrofotômetro Raman (modelo Labram HR 800, Horiba Jobin Yvon) equipado com uma câmera, um detector CCD (modelo DU420A-OE-325) e um laser de He-Ne (632,81nm). Esta análise foi feita utilizando o espectrofotômetro Raman localizado em laboratório de Professor Sideny José Lima Ribeiro da IQ-UNESP. Os espectros foram tomados entre 100–4000 cm^{-1} com o tempo de aquisição de 300 segundos, número de varreduras de 3 e usando um tamanho de fenda de 100 μm .

2.6.3 Análise de Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

A fim de monitorar o crescimento dos filmes CP/ TiO_2 /HPW em função do número de imersões, e a interação entre componentes dos filmes, os espectros de absorção em radiação infravermelho foram adquiridos na faixa de 400–4000 cm^{-1} com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} usando um espectrofotômetro FTIR (MB-102, Bomem, Canadá). Para esta finalidade, os filmes foram depositados em pastilha de Si (UQG Óptica, Reino Unido). Durante os ensaios de fotodegradação do ácido esteárico (AS), os espectros de FTIR foram adquiridos sob as mesmas condições mencionadas acima.

2.6.4 Estudo de microscopia eletrônica

Microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEG-MEV)

As imagens de MEV dos filmes e das amostras em pó foram obtidas em CAQI-IQSC usando microscópio eletrônico de Varredura (ZEISS LEO 440, Cambridge, Inglaterra) equipado com um filamento de tungstênio e um detector de elétrons secundários (SE) (modelo 7060, Oxford), e, operando em um tensão de 20 kV para aceleração de feixe de

elétrons. As Imagens FEG-MEV das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura (Inspect F-50, FEI Holanda) equipado com um detector de elétrons secundários, SE (Everhart-Thornley) e um canhão de emissão de campo (do inglês *Field Emission Gun* (FEG)), e operando com uma tensão de aceleração de 15 kV (Análise feita em Departamento de Engenharia de Materiais, EESC, campus 2, USP).

Para análise por MEV, 5 μL de uma suspensão aquosa ($\sim 0.001\%$) das amostras foram depositadas como uma camada sobre superfície de silício monocristalino, deixando-se em contato por 5 minutos. Após 5 minutos, a suspensão em excesso foi removida com uma micro-pipeta, deixando-se uma camada fina das nanopartículas adsorvidas na superfície do Si. Após secagem sob condições ambientes e antes de fazer análise MEV, esse filme das NPs foi revestido com uma camada fina ($\sim 5\text{nm}$) de carbono, utilizando o sistema de revestimento Q150R ES (Quorum Technologies, EUA). O diâmetro médio das nanopartículas de SiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi obtido por medição do tamanho de, pelo menos, 200 partículas nas imagens FEG-SEM utilizando a programa ImageTool de tratamentos das imagens. A espessura (t) da casca de TiO_2 das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi calculada usando a fórmula: $t = D_2 - D_1/2$, em que D_2 é o diâmetro médio de partícula $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e D_1 é o diâmetro médio das partículas de SiO_2 não revestidas.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e TiO_2 cristalizadas hidrotermicamente foi feita usando um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai (G^2 F20, FEI Tecnai, em LCE UFSCar) e a análise dos filmes (CP/ TiO_2 /HPW) foi feita usando microscópio eletrônico de transmissão de JEOL (JEM2100, JEOL, em LCME UFSC, Florianópolis), ambos operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV e equipados com um detetor de energia dispersiva de raios X (EDX). Para o estudo de MET, as amostras foram preparadas por imersão de *minigrids* de cobre revestida com carbono, Cu/C, (CFC-200Cu, Eléctron Microscopy Sciences, EUA) em uma suspensão diluída de nanopartículas. As suspensões das amostras foram bem dispersas por ultrassom, por pelo menos 1 hora antes de serem analisadas por MEV e MET. As distancias interplanares nas imagens de HRTEM foram medidas usando a programa Digital Micrograph (Gatan Inc.), <http://www.gatan.com/scripting/downloads.php>.

2.6.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS dos filmes (CP/TiO₂/HPW) foram coletados usando uma fonte de AlK α não-monocromática (XR50, SPECS GmbH) e um analisador hemisférico de energia de elétrons (Phoibos 100, SPECS GmbH) operando a uma energia de passagem de 40 eV para os espectros completos (*survey spectra*) ou 20 eV para varreduras em alta resolução para os fotoelétrons provenientes de camadas mais internas (*core-regions*). A calibração da escala de energia em dois pontos foi realizada utilizando amostras previamente limpas por *sputtering* de cristais de ouro (Au 4f_{7/2}, energia de ligação (*binding energy* (BE) do inglês) = 84,00 eV) e cobre (Cu 2p_{3/2}, BE = 932,67 eV); o ângulo de coleta dos fotoelétrons (*take-off angle*) foi de 90°. Para análise de XPS, os filmes das amostras foram preparados por *dip-coating* sobre laminas de silício monocristalino.

A correção para o efeito de carregamento das amostras foi feita em relação à linha Si 2p (BE = 99.15eV) de silício [117,118]. O ajuste (*Fitting*) dos espectros de XPS foi realizada utilizando o programa XPSPeak 4,1 (<http://www.uksaf.org/software.html#1>), usando uma função de espectro de fundo (*background*) do tipo Shirley e uma combinação linear de funções Gaussiana e Lorentziana para os picos de fotoemissão. A análise quantitativa foi realizada tendo em conta os seção cruzada de Scofield (*Scofield cross sections*) para cada elemento. Essa análise XPS dos filmes foi realizada no Laboratório de Físico-Nanoscopías y de Superficies, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

Os espectros de XPS das amostras SiO₂@TiO₂ depositadas sobre uma fita de carbono foram obtidos num analisador esférico (VSW HA-100) usando radiação AlK α (h ν = 1486,6 eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passagem de 22 eV, que produz uma largura ao meio altura (FWHM) de 1,3 eV para a linha 4f_{7/2} de Au. A pressão durante as medições foi menor que 2 x 10⁻⁸ mbar. As amostras foram fixadas a um suporte de aço inoxidável com fita condutiva de dupla face. A ajuste (*Fitting*) dos espectros de XPS foi realizada utilizando o programa Winspec, desenvolvido pelo Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix de Namur, na Bélgica, usando uma função de espectro de fundo (*background*) do tipo Shirley e uma combinação linear de funções Gaussiana e Lorentziana para os picos de fotoemissão na regiões de Ti2p, Si2p e O1s.

A correção para o efeito de carregamento das amostras foi feita em relação à linha Si 2p (BE = 103,5 eV) da SiO₂ [119]. A análise XPS das amostra SiO₂@TiO₂ foi realizada no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW)-Unicamp, Campinas.

2.6.6 Medidas de Potencial Zeta

O potencial Zeta (ξ) das amostras (SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) foi medido usando um instrumento ZSNano Zetasizer (ZEN 3600, Malvern) na Grupo de Físico-Química da IQ-UNESP, Araraquara. As amostras foram dispersas numa solução $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl para se obter uma concentração final $0,01\%$ das nanopartículas. A solução de KCl foi usada para fixa a força iônica. O pH das suspensões das amostras foi variado por adição de 0.01 mol.L^{-1} de HCl ou KOH. O potencial zeta (ξ) está relacionado com a mobilidade eletroforética (μ) da amostra por equação de Smoluchowski:

$$\xi = \frac{\eta\mu}{\epsilon} \quad 2,1$$

onde η é a viscosidade e ϵ é a constante dielétrica do meio. Desde que o ponto isoelétrico (IEP para *isoelectric point* do inglês), medido por mobilidade eletroforética, depende da composição química da superfície da amostra, a cobertura aparente de superfície (ASC para *apparent surface coverage* do inglês) podem ser calculados a partir de dados do ponto isoelétrico (IEPs) dos componentes da amostra usando a fórmula [120,121]:

$$\% \text{ ASC} = \frac{M_{\text{TiO}_2}(\text{IEP}_{\text{SiO}_2} - \text{IEP}_{\text{CSN}})}{[M_{\text{SiO}_2}(\text{IEP}_{\text{CSN}} - \text{IEP}_{\text{TiO}_2}) - M_{\text{TiO}_2}(\text{IEP}_{\text{CSN}} - \text{IEP}_{\text{SiO}_2})]} \times 100 \quad 2,2$$

onde, M_{TiO_2} e M_{SiO_2} são os pesos moleculares de TiO_2 e SiO_2 , respectivamente, e o subscrito CSN refere-se as nanopartículas do core@shell ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$)

2.6.7 Medidas de difração de raios X (DRX)

Os difratograma de raios X das amostras em pó (TiO_2 e $\text{SiO}_2 @\text{TiO}_2$) foram registrados na faixa de 2-teta de 10° a 65° com uma velocidade de varredura de $0,5$ graus/minutos usando um difratômetro de raios X (Rigaku Rotaflex RU-200, Japão) com uma fonte de anodo de raios X tradicional operando a 30 mA e 40 kV , um colimador de grafite e um detetor 1D. A radiação de raios X usadas foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) filtrada por um filtro de Ni. O tamanho médio do cristalito de anatase (D_{xrd}) foi calculado usando a equação de Scherrer [122] ($D_{\text{xrd}} = K\lambda / B \cos\theta_B$), com base no alargamento do pico de difração no valor 2-teta de 48° , o que corresponde ao plano (200) de anatase. Nesta equação, θ_B é o ângulo de Bragg ($\theta_B = 24^\circ$ neste caso), K é o fator de forma ($K = 0,9$ neste trabalho), λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes ($0,154 \text{ nm}$) e B é a largura meio altura (FWHM), dada pela equação: $B^2 = B_M^2 - B_S^2$ onde B_M é a FWHM da amostra

medida experimentalmente, e, B_s é FWHM dum composto padrão (silício policristalino, neste caso) medido junto à amostra. Para avaliar a estabilidade térmica das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e TiO_2 não-suportado, o difratograma de raios X foi registrado antes e depois do tratamento térmico (400°C, 800°C e 100 °C, durante 2h).

A cristalinidade (%) das amostras de TiO_2 preparadas hidro-termicamente foi estimada a partir dos difratograma de raios X utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\text{área integrada dos picos cristalinos}}{\text{área total da difractograma}} \times 100 \quad 2,3$$

Para calcular a cristalinidade de TiO_2 , o ajuste de pico foi realizada de acordo com Ref. [123]. O ajuste montagem de pico foi realizado usando o programa de ajuste Winspec desenvolvido pelo Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix de Namur, na Bélgica. Uma linha de base linear foi empregada para fazer o ajuste. O perfil dos picos cristalinos foi feita como uma combinação linear de funções de Gaussiana e Lorentziana, enquanto que uma função Gaussiana foi utilizado para os halos amorfos.

2.6.8 Medidas de área de superfície específica

A área de superfície específica (A_{BET}) das nanopartículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi estimada a partir de curvas de adsorção de nitrogênio, utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) num analisador de área de superfície (NOVA 1000, Quantachrome, EUA). A análise de SSA foi feita em grupo de catálise do IQSC-USP.

A_{BET} das nanopartículas de TiO_2 cristalizado pelo HTT foi estimada a partir de curvas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), depois das amostras serem degaseificadas em vácuo a 120°C por um período de aproximadamente 12 horas, usando o equipamento da Micromeritics ASAP 2010.

2.6.9 Determinação do teor de água no isopropanol

A quantidade de água em 2-propanol foi determinado por titulação Karl Fisher usando o titulador Titrino plus (870 KF, Metrohm, Suíça).

2.7 Ensaios fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos filmes híbridos fotoativos ($[\text{CP}/\text{TiO}_2]_n$, $[\text{CP}/\text{TiO}_2]_n/\text{HPW}$ e $[\text{CP}/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2]_n$) formados em diferentes substratos foi testada pela degradação de ácido esteárico (SA), azul de metileno (MB) e cristal voileta (CV) sob

radiação UV, medindo-se a área de pico de absorbância da AS, CV e MB, após cada dosagem de irradiação com luz ultravioleta (UV) na presença dos filmes fotoativos. Os experimentos de fotodegradação foram realizados com as espécies fotodegradadas na forma de filme sobre os filmes híbridos no caso do cristal violeta (CV) e do ácido esteárico (SA). A atividade fotocatalítica de TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em suspensão também foi estudada. Para estimar a fotólise direta (*direct photolysis*), um experimento de controle foi executado em cada caso, por exposição de filmes sobre vidro das espécies orgânicas (MB, CV e SA) diretamente à luz UV, na ausência de filmes fotoativos, e registrando a variação na área/absorbância dos respectivos picos.

As propriedades fotocatalíticas dos filmes foram estudadas utilizando-se um sistema simulador de luz solar baseado em uma lâmpada de arco de Xe de 150 W, faixa de comprimento de onda de emissão entre 290-400 nm (modelo 16S-150W, fabricado pela Solar Light, Inc., Filadélfia, EUA) equipado com sistema automático de controle de dose UVA ou UVB e radiômetros digitais acoplados a detectores de radiação UVA e UVB certificados. A distância lâmpada-amostra foi de cerca de 7 cm no caso de CV e MB e 11 cm em de caso de fotodegradação de SA; o diâmetro do feixe de UV foi de cerca de 1,0 centímetro no caso de CV e MB e 1,5 cm no caso de SA.

2.7.1 Degradação fotocatalítica de ácido esteárico (AS) pelo filmes fotoativos (CP/ TiO_2 e CP/ TiO_2 /HPW)

Para estudar a degradação fotocatalítica de SA, os filmes híbridos fotoativos ($[(\text{CP}/\text{TiO}_2)_n/\text{HPW}]$) foram depositados sobre silício monocristalino, Si(100), pelo procedimento de *dip-coating*. Posteriormente, 10 μL de uma solução 30 mmol.L^{-1} de SA em etanol foi aplicada na forma de uma camada fina sobre a superfície dos filmes híbridos fotoativos, secando-se por 2h em ar. A degradação do SA foi acompanhada pela queda da área total das bandas de deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos CH_2 e CH_3 ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em modo de absorbsão. A irradiação dos filmes foi realizada através do lado coberto pelo filme de SA, portanto, experimentos na ausência e na presença dos filmes híbridos foram feitos para se estimar a fotólise direta do SA.

2.7.2 Degradação fotocatalítica de cristal violeta (CV) pelo filmes fotoativos (CP/TiO₂ and CP/TiO₂/HPW)

Para estudar a degradação fotocatalítica de CV, os filmes híbridos fotoativos (CP/TiO₂/HPW) foram depositados sobre quartzo pela técnica de *dip-coating*. Posteriormente, 5 µL de um solução aquosa 0,1% de CV foi aplicado na forma de uma camada fina sobre a superfície dos filmes híbridos fotoativos, secando-se por 0,5 h em ar. Os filmes foram irradiados com luz UV na face traseira da placa de quartzo para minimizar a fotólise direta do CV (Figura 13). Medindo-se a área da banda (460–800nm) no espectro eletrônico na região do visível do CV em função do tempo, acompanhou-se a fotoatividade do filme em função da dose ou tempo de irradiação.

Figura 13 – Esquema mostrando a montagem de filmes para os ensaios de fotodegradação com radiação ultravioleta (UV) de camada fina de cristal violeta (CV) sobre filme híbrido (FH) e quartzo

Fonte: Autoria própria

2.7.3 Degradação fotocatalítica de cristal violeta (CV) pelos filmes fotocatalíticos de nanopartículas de core@shell ([CP/SiO₂@TiO₂]_n)

Para avaliar o efeito da espessura da casca e comparar a atividade fotocatalítica entre as amostras de SiO₂@TiO₂, os testes fotocatalíticos frente CV foram realizados em suspensão. Tipicamente, 10 mL de uma suspensão 0,05% de SiO₂@TiO₂, disperso anteriormente por ultrassom durante 1h, foram adicionados à 40 mL de um solução de CV (10 ppm) num recipiente cilíndrico de borosilicato (diâmetro interno 4,5 centímetros), mantendo-se sob agitação magnética. Essa mistura (amostra + CV) foi irradiada com uma lâmpada de arco de Xe (LC8 Lightningcure, Hamamatsu, Japão). A amostra, colocada a uma distância de 20 cm da lâmpada, recebeu 55,3 J cm⁻² da UVA por minuto de irradiação. Os espectros eletrônicos antes e após várias dosagens de irradiação foram coletados na presença e ausência (experimento de controle) das amostras SiO₂@TiO₂. A área sob o pico

de CV (460–800nm) foi medida antes e depois da irradiação UV para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras.

2.7.4 Atividade autolimpante dos filmes CP/SiO₂@TiO₂

Para avaliar a capacidade autolimpante dos filmes ativos híbridos fotoativos ([CP/SiO₂@TiO₂]_n) contra SA, 10 µL de uma solução (15 mmol.L⁻¹) de SA em etanol foi aplicada como uma fina camada sobre a superfície dos filmes híbridos e a atividade fotocatalítica foi avaliada pelo mesmo procedimento mencionado acima (seção 2.7.1).

Para avaliar a habilidade autolimpante dos filmes ativos híbridos fotoativos ([CP/SiO₂@TiO₂]_n) contra CV, 10 µL de uma solução aquosa 0,1% de CV foi aplicado na forma de uma camada fina sobre a superfície dos filmes híbridos fotoativos, secando por 0,5 h em ar e a atividade fotocatalítica foi avaliada pelo mesmo procedimento mencionado acima (seção 2.7.2).

2.8 Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) das NP SiO₂@TiO₂

A fotocatalise heterogênea é essencialmente um fenómeno de superfície, e uma estimativa dos sítios ativos na superfície ajuda a melhor entender o fenómeno. A fim de entender melhor o comportamento fotocatalítico das amostras SiO₂@TiO₂, a análise de EPR foi realizada para estimar o número relativo de sítios ativos Ti(IV) acessíveis. Como molécula sonda usou-se o H₂O₂. Esta molécula forma o radical superóxido (O₂⁻) que se quimissorve nos sítios formando espécies Ti–O– $\dot{O}$ –Ti que são paramagnéticas [124]. Assim, integrando o sinal de EPR podemos ter uma avaliação do número de sítios acessíveis para fotocatalise na superfície do filme de nanopartículas. Para análise de EPR, 15 mg de amostra (SiO₂@TiO₂ e T1) foi colocada num tubo de quartzo de EPR (Wilmad Suprasil, diâmetro externo de 4 mm, comprimento de 250 mm, espessura da parede do tubo 0,8 mm) e 60 µL de H₂O₂ (28%) (Synth, SP Brasil), foi adicionado à amostra em tubo de quartzo, agitou-se durante 2 minutos a mistura amostra/H₂O₂ e deixou-se reagir durante 3 horas, que era o tempo mínimo para se obter uma reação completa à temperatura ambiente e, portanto, o sinal de EPR constante. A amostra ficou amarela após a reação. O tubo de EPR contendo amostra foi colocado numa cavidade cilíndrica de EPR (ER 4103TM, Bruker), arrefecida a -196°C utilizando N₂ líquido, e o espectro de EPR obtido usando um espectrômetro de EPR Bruker (EMX Plus, Bruker), operando a frequências de banda-X modulada com uma senóide de 100 KHz de amplitude. A amplitude de modulação do campo magnético foi

de 4G, a potência de micro-ondas foi de 2mW e o número de varreduras realizadas foi de 8. Para calcular a área de pico de EPR, dupla integração dos picos de EPR foi realizada usando um software de processamento de Bruker (WIN-EPR, Bruker).

O número de spins.g⁻¹ da amostra foi estimada utilizando *strong pitch* (código do produto 9510S180, Bruker) como padrão, este contém $\sim 8.3 \times 10^{15}$ spins.g⁻¹ [125]. Embora exista alguma diferença neste valor em diferentes referências na literatura, o *strong pitch* pode ser utilizado com a finalidade de comparação entre as amostras. Assim, o número relativo de spins.g⁻¹ das amostras foi obtida por comparação com a área do pico (o número de spins.g⁻¹) de *strong pitch* medido sob as mesmas condições. Uma vez que apenas o componente TiO₂ das amostras de SiO₂@TiO₂ é a parte ativa e da origem ao sinal de EPR, o número de spins.g⁻¹ de TiO₂ também foi calculado para cada amostras de SiO₂@TiO₂. Para esta finalidade, a quantidade de componente TiO₂ em cada amostra de SiO₂@TiO₂ foi obtido a partir de análise de EDS. A análise EPR foi feita no Grupo de Química Analítica-Inorgânica do IQSC-USP.

2.9 Avaliação da resposta fotocromica dos filmes formados em celulose bacteriana

A resposta fotocromica dos filmes (CP/HPW e CP/HPW/TiO₂) formados em substrato de celulose bacteriana foi estudada utilizando-se um sistema simulador de luz solar baseado em uma lâmpada de arco de Xe de 150 W como mencionado anteriormente (seção 2.7). A absorbância dos filmes no $\lambda_{\max}$ para a forma azul reduzida do HPW foi medida como função do tempo de irradiação para avaliar o comportamento fotocromico do HPW na presença e ausência de TiO₂. A lâmpada UV foi colocada perto do espectrofotômetro UV/vis e os espectros eletrônicos foram registrados minimizando o tempo entre irradiação e coleta do espectro (tempo morto) para garantir medição precisa sem descoloração (*bleaching*) significativa da cor azul do HPW reduzido.

2.10 Propriedades óticas das nanopartículas de SiO₂@TiO₂

Para a medição dos coeficientes de extinção, os espectros de transmitância na faixa 250-2500 nm foram adquiridos com o espectrofotômetro UV/Vis/NIR (LAMBDA 750, Perkin Elmer) usando uma esfera integradora de 60 milímetros. A modelagem teórica foi realizada para avaliar o efeito da absorção e espalhamento Rayleigh (*Rayleigh scattering*) nas propriedades óticas das amostras de SiO₂@TiO₂ em função do aumento da espessura da casca de TiO₂. Os modelos avaliam o coeficiente de extinção quando uma onda plana

incidente encontra uma partícula core@ shell ($\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$), como mostrado na [Figura 14](#). Consequentemente, o coeficiente de extinção, $Ext(\lambda)$, é uma combinação linear da absorvância e espalhamento tal como mostrado na eq. 2,4:

$$Ext(\lambda) = L * C_{abs}(\lambda) + N * C_{sca}(\lambda) \quad (2,4)$$

Figura 14 – Campo elétrico $\vec{E}$ interagindo com uma partícula de core@shell. O core é determinado pelo raio a_{in} e permissividade elétrica ϵ_{in} , enquanto o shell (casca) é definido pelo raio a_{out} e permissividade elétrica ϵ_{out} ; ϵ_m é a permissividade elétrica do meio

Fonte: Adaptação de BOHREN, C.F., 1998, p. 137, 149 [126]

onde, L e N são constantes de proporcionalidade que dependem do número total de centros de espalhamento, a espessura da casca, etc., $C_{abs}(\lambda)$ corresponde ao coeficiente de absorção, que pode ser descrita para transições interbanda indiretas na forma de eq. 2,5:

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (2,5)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons e E_g é a energia do gap óptico, neste caso para nanocristalitos TiO_2 . O termo de espalhamento, $C_{sca}(\lambda) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2$, representa o coeficiente da secção transversal de espalhamento Rayleigh que é proporcional à polarizabilidade, α , dada pela expressão mostrado na eq. 2,6 no caso de partículas core@shell [126]:

$$\alpha = 4\pi a_{out}^3 \frac{(\epsilon_{out} - \epsilon_m)(\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}) + f(\epsilon_{in} - \epsilon_{out})(\epsilon_m + 2\epsilon_{out})}{(\epsilon_{out} + 2\epsilon_m)(\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}) + f(2\epsilon_{out} - \epsilon_{in})(\epsilon_{in} - \epsilon_{out})} \quad (2,6)$$

onde $f = \frac{a_{in}^3}{a_{out}^3}$ representa a relação entre o volume do coração (core) e casca (shell). Os parâmetros geométricos a_{in} e a_{out} correspondem ao raio interno e externo da partícula core@shell, ([Figura 14](#)). As relações constitutivas ϵ_{in} e ϵ_{out} são as permissividades elétricas do caroço (core) e casca (shell), respectivamente. Estes parâmetros constitutivos se associam com o índice de refração de cada material pela relação $n = \sqrt{\epsilon}$, para o caso de materiais não-magnéticos como os utilizados no presente trabalho. Para

representar o índice de refração de SiO_2 um modelo de Cauchy [127] foi utilizado, enquanto que para as cascas de TiO_2 , uma lei de Lorentz-Cauchy [128] foi utilizada, levando em consideração a mesoporosidade da casca.

Resultados e discussão

Resultados e discussão

A seção de resultados e discussão foi dividida em três capítulos (Capítulo 3,4 e 5) e cada um deles é discutido separadamente.

Capítulo 3 descreve a preparação de TiO_2 amorfo e sua cristalização por método de tratamento hidrotérmico.

Capítulo 4 discute a síntese e caracterização de nanopartículas tipo core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para estudar o efeito dessa arquitetura nas propriedades de TiO_2

Capítulo 4 descreve a preparação e caracterização de filmes fotoativos LbL (CP/ TiO_2 /HPW) de TiO_2 preparados utilizando fosfato de celulose (CP) e contendo ácido fosfotúngstico (HPW).

Capítulo 3

Cristalização seletiva de TiO_2 amorfo em fase anatase usando tratamento hidrotérmico (HTT) brando

Cristalização seletiva de TiO₂ amorfo em fase anatase usando tratamento hidrotérmico brando

Introdução ao capítulo

A transformação de TiO₂ amorfo para anatase nano-cristalina e sem que ocorra transformação de fase para rutilo é um passo importante na preparação de fotocatalisadores eficiente à base de TiO₂. Tal processo de cristalização do TiO₂ amorfo pode ser realizado por meio de um tratamento hidrotérmico brando (HTT) ao invés do método convencional de calcinação. O Tratamento térmico ou calcinação pode ser empregado para cristalizar o dióxido de titânio amorfo, no entanto também pode resultar em diminuição da área de superfície e volume dos poros, aumento da tamanho dos cristalitos devido à sinterização e uma possível transformação de fase anatase para o rutilo. Tais problemas podem ser evitados usando o HTT brando como procedimento pós-síntese para cristalizar a titânia, como será discutido neste capítulo. Para que o HTT seja econômico, com menor consumo de tempo e reagentes, um estudo detalhado da condições hidrotermais é importante. Este capítulo apresenta um estudo sobre o efeito da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico na evolução da cristalinidade e tamanho de partículas/cristalitos, a fim de se encontrar as melhores condições hidrotermais para obter TiO₂ em fase anatase, com boa cristalinidade, alta área de superfície e tamanho de partícula pequeno.

Resultados e Discussão

3.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise por MET foi empregada para estudar a evolução do tamanho de partícula em função do tempo de duração e temperatura de tratamento hidrotérmico e obter informação sobre a fase e a cristalinidade de diferentes amostras de TiO₂. As imagens de MET das amostras com o correspondente padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) são mostrados na [Figura 15](#). As imagens de MET de todas as amostras apresentam aglomerados de TiO₂ com um tamanho de partícula primária menor do que 10 nm (tamanho médio (8±2) nm), como reportado na [Tabela 2](#).

A imagem por MET ampliada de uma partícula selecionada da amostra T200-H6 é mostrada como *inset* da [Figura 15e](#). Esta imagem mostra claramente planos atômicos com uma distância interplanar de 0,35 nm, o que corresponde ao plano (101) da anatase [129]. Os padrões SAED mostrados como *inset* das imagens correspondentes de MET na [Figura 15](#) confirmam a natureza nanocristalina do TiO₂ nestas diferentes amostras.

Figura 15 – Imagens de MET (a, b, e) em campo escuro e (c, d, f) em campo claro de amostras de TiO_2 depois de tratadas por HTT a diferentes temperaturas e diferentes tempos de tratamento. O padrão SAED de cada amostra é mostrado como *inset* na imagem correspondente.

Fonte: autoria própria

Tabela 2 – Efeito das condições hidrotérmicas sobre as propriedades do TiO_2

código da amostra	condições de HTT		características física de TiO_2			
	temperatura (°C)	tempo (h)	cristalinidade (%)	tamanho de cristalito, nm (DRX)	tamanho de partículas, nm (MET)	fase
T80-H24	80	24	90	5.1	-	anatase
T105-H6	105	6	93	5.8	5.6 ± 1.4	anatase
T105-H24	105	24	95	7.2	7.1 ± 3.2	anatase
T150-H6	150	6	> 95	8.7	8.1 ± 1.7	anatase
T150-H24	150	24	> 95	10.8	10.5 ± 2.8	anatase
T200-H6	200	6	> 95	6.7	6.4 ± 1.7	anatase
T200-H24	200	24	> 95	7.1	7.5 ± 1.3	anatase

Fonte: autoria própria

Na [Figura 16](#), os anéis concêntricos de diâmetro $2R$ (do menor para o maior) são: 5,33, 7,84, 9,77, 11,04, 12,64 e 13,74 [1/nm], que correspondem aos raios no espaço recíproco, de 2,66, 3,92, 4,88, 5,52, 6,32 e 6,87 [1/nm], com relação ao spot central. Logo, as distâncias interplanares (DI) correspondentes no espaço real são de 0,375, 0,255, 0,204, 0,181, 0,158 e 0,145, respectivamente [nm]. Assumindo um erro de ± 0.02 [nm], essas DI correspondem aos planos atômicos (101), (004), (200), (105), (211) e (204), respectivamente, da fase anatase do TiO_2 [129] (JCPDS# 21-1272, ver apêndice 1 também).

Figura 16 – Padrão de SAED indexado da amostra T150-H6

Fonte: autoria própria

3.2 Caracterização Espectroscópica por espectroscopia Raman

Os resultados de indexação de padrão SAED são também confirmados pelos espectros Raman ([Figura 17](#)) da amostra antes (linha tracejada) e depois do HTT (linha sólida). O espectro Raman após o HTT apresenta as bandas de Raman características da anatase em 148 cm^{-1} (E_g), 396 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}/B_{1g}) e 635 cm^{-1} (E_g), novamente evidenciando formação deste polimorfo do TiO_2 com exclusividade[130,131]. A

[Figura 18](#) mostra os espectros Raman de amostras de TiO_2 obtidos após HTT a diferentes temperaturas durante dois períodos de tratamento diferentes (6h e 24h). Bandas Raman correspondentes apenas a fase anatase (396 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}/B_{1g}) e 635 cm^{-1} (E_g)) [130,131] podem ser vistas nos espectros de todas as amostras.

Figura 17 – O espectro Raman do TiO_2 antes (linha tracejada) e depois do HTT a 80°C durante 24 horas (linha sólida); os modos de vibração correspondentes a fase anatase foram indicados em cima de cada banda.

Fonte: autoria própria

Figura 18 – Os espectros Raman do TiO_2 preparado após HTT a diferentes temperaturas, utilizando tempos de tratamento hidrotérmico de (a) 6h e (b) 24 horas; os modos de vibração correspondentes a anatase foram indicadas em cima de cada banda

Fonte: autoria própria

3.3 Análise por difração de raios X (DRX)

A seletividade de fase e evolução na cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras de TiO_2 em função da temperatura e tempo de duração do tratamento hidrotérmico foram estudados utilizando a técnica de DRX. Os difratogramas da [Figura 19](#) evidenciam que o TiO_2 obtido após 1h de hidrólise é amorfo, apresentando apenas um halo largo centrado em valor de 2-teta de 25° ([Figura 19a](#)), entretanto, picos definidos de

difração podem ser vistos após o HTT a 105°C durante 24 horas (Figura 19b). O difratograma de DRX da amostra após HTT apresenta picos de difração em valores de 2-teta de 25,4°, 37,9°, 48,0°, 54,0° e 55,1° todos os quais correspondem à fase anatase do dióxido de titânio [129,132], de acordo com os resultados de espectroscopia Raman e MET. Um pico largo correspondente à parte amorfa (~5%) ainda pode ser visto (indicado com setas) no difratograma após o HTT.

Figura 19 – Difratograma de raios X de TiO₂ (a) antes e (b) depois do tratamento HTT a 105°C durante 24h e (c) difratograma de anatase reconstituída a partir da base de dados de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS # 21-1272)

Fonte: autoria própria

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X de diferentes amostras de TiO₂ obtidos após o HTT a diferentes temperaturas durante dois períodos de tratamento diferentes (6h e 24h). Observa-se que apenas a fase anatase pura é formada após HTT sob diferentes condições de temperatura e tempo de tratamento empregados. Além disso, as larguras de pico a meia altura (FWHM, do inglês *Full width at half the peak maximum*) em diferentes amostras são semelhantes, indicando que o tamanho de cristalitos de TiO₂ é semelhante nestas amostras. De fato, o tamanho de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer [122] é de cerca de (7±2) nm para todas as amostras, de acordo com resultados de MET (Tabela 2).

Figura 20 – Difratogramas de raios X de diferentes amostras de TiO_2 preparados após HTT a diferentes temperaturas usando dois diferente tempos de tratamento hidrotérmico (6h, 24h)

Fonte: autoria própria

A estabilidade termodinâmica de uma fase depende da energia de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), que possui contribuições de entropia (S) e entalpia (H). Uma vez que as entropias da anatase ($49,9 \pm 0,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e do rutilo ($50,6 \pm 0,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) são muito próximas [18,19], o termo $T\Delta S$ torna-se pouco significativo e o termo ΔH torna-se o fator principal na determinação da estabilidade da fase do TiO_2 . Por outro lado, a entalpia de superfície da anatase ($0,4 \pm 0,1 \text{ J.m}^{-2}$) é menor do que a do rutilo ($2,2 \pm 0,2 \text{ J.m}^{-2}$) [18]. Além disso, a contribuição de entalpia de superfície ao ΔG torna-se mais significativa quando o tamanho de partícula é menor do que 14 nm [14,17]. Uma vez que o tamanho de partícula primária de nossa amostra é de $7 \pm 2 \text{ nm}$ e o HTT brando não resulta em crescimento das partículas ou sinterização (ao contrário de calcinação), apenas a fase anatase é formada sob as condições experimentais exploradas neste trabalho.

A amostra preparada de TiO_2 amorfo é eficientemente cristalizada por meio do HTT. A cristalinidade percentual (%) calculada a partir da equação 2,3 atinge até 90% e 95% após HTT durante 24h a 80°C e 105°C , respectivamente. Um aumento adicional na temperatura ou duração do HTT tem pouco efeito sobre a cristalinidade do TiO_2 (ver [Tabela 2](#)). Os halos largos (indicados com setas) correspondentes a parte amorfa das amostra após HTT diminuem com o aumento na temperatura ou duração do HTT, quase desaparecendo para a amostra T150-H24, o que indica uma cristalização quase completa desta amostra. Portanto, a fase anatase pura com boa cristalinidade e pequeno tamanho de partícula pode ser obtida em uma temperatura tão baixa quanto 105°C . Consequentemente, não há necessidade de utilizar uma temperatura hidrotérmica acima de 150°C para a cristalização do TiO_2 amorfo.

Nós acreditamos que, sob condições de temperatura relativamente alta e alta pressão usadas no HTT, a água ajuda na quebra das ligações Ti-O-Ti do titânio amorfo atuando como um nucleófilo, atacando essa ligação ([Figura 21](#)). Uma vez que a ligação é quebrada, as outras moléculas de água proporcionam mobilidade para os componentes dissolvidos, de forma a ajudar na sua re-deposição de maneira mais organizada para formar a estrutura cristalina bem definida.

Figura 21 – Possível mecanismo de ação da água durante o HTT

3.4 Análise de área de superfície

A [Figura 22](#) mostra as curvas de adsorção de nitrogênio para as amostras de TiO_2 sintetizadas sob diferentes temperaturas durante 6 e 24h de tratamento hidrotérmico. Essas isotermas se parecem mais com aquelas do tipo IV e as histereses com o tipo II (ver apêndice 2 e 3) o que caracteriza mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações [133].

Figura 22 – Isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras de TiO₂ sintetizadas sob diferentes temperaturas durante (a) 6h e (b) 24h; em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (●) e a de dessorção a de cima (○).

A [Tabela 3](#) mostra os parâmetros relacionados com propriedades de superfícies e obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio mostradas na [Figura 22](#) para as amostras de TiO₂ após HTT a diferentes temperaturas e dois tempos de tratamento hidrotérmico. Todas as amostras apresentam uma elevada área de superfície (A_{BET}). O tamanho médio dos poros e o volume total dos poros aumenta ligeiramente com certa regularidade em função do aumento da temperatura e da duração do tratamento hidrotérmico. Em comparação com as outras amostras, T150-H24 tem a menor A_{BET} ($162,5 \pm 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), possivelmente devido ao maior tamanho de partícula (10,8 nm) ([Tabela 2](#)). À temperaturas relativamente baixas (80°C e 105°C), um tempo de tratamento hidrotérmico mais longo (24h) resulta numa maior A_{BET} , enquanto à temperaturas mais elevadas (150°C, 200°C), um tempo de tratamento mais curto (6h) é mais favorável para o aumento da A_{BET} .

Tabela 3 – Propriedades de superfícies de TiO₂ sintetizados sobre diferentes condições de HTT obtidas a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio

<i>amostra</i>	<i>A_{BET}, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$</i>	<i>tamanho de poros (nm)</i>	<i>volume de poros, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$</i>
T80-H24	226,0±1,6	3,2	0,18
T105-H6	205,4±1,1	3,5	0,18
T105-H24	234,4±0,4	3,9	0,22
T150-H6	287,6±9,8	4,2	0,22
T150-H24	162,5±0,5	4,5	0,18
T200-H6	354,3±15	4,6	0,29
T200-H23	201,6±1,2	5,2	0,26

Fonte: autoria própria

Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras de TiO₂ sintetizadas a diferente temperaturas durante (a) 6h e (b) 24h

Fonte: autoria própria

As curvas de distribuição de tamanho de poros mostradas na [Figura 23](#) mostram uma distribuição monomodal com um máximo em torno de 4 nm. Observa-se que com o aumento da temperatura temos um maior volume de nitrogênio adsorvido o que significa que o número total de poros aumenta.

3.5 Conclusão parcial de capítulo

A caracterização das amostras por MET, DRX e espectroscopia Raman confirmou que nanopartículas de anatase em fase pura, com boa cristalinidade (95 –100%), e pequeno tamanho de partícula (<10 nm) foram obtidas utilizando-se o HTT à uma temperatura mais baixa (80°C, 105°C) por um período de tempo mais longo (24 horas) ou à uma temperatura relativamente elevada (150°C, 200°C) para um curto período de tempo (6h). Um aspecto importante a ressaltar é a seletividade em relação à fase obtida, não foi encontrada qualquer evidência sobre obtenção de rutilo. Igualmente, as medidas de área de superfície mostram que à temperaturas relativamente baixas (80°C e 105°C), um tempo de tratamento hidrotérmico mais longo (24h) resulta numa maior área de superfície, enquanto à temperaturas mais elevadas (150°C, 200°C), um tempo de tratamento mais curto (6h) é mais favorável para o aumento da área de superfície.

Capítulo 4

**Síntese e caracterização de nanopartículas core@shell
SiO₂@TiO₂: o efeito da espessura da casca e da morfologia
sobre a fotoatividade e propriedades óticas**

Síntese e caracterização de nanopartículas core@shell SiO₂@TiO₂: o efeito da espessura da casca e da morfologia sobre a fotoatividade e propriedades óticas e térmicas

Introdução ao capítulo

Métodos que permitam a preparação de TiO₂ nanométrico, em fase anatase, com alta área de superfície e excelente cristalinidade são de grande importância, tendo em vista a grande gama de aplicações deste material em diversos campos, especialmente em fotocatalise. No entanto, a forma nanométrica da anatase possui grande tendência à aglomeração, sinterização e transformação de fase. Uma abordagem para resolver tais problemas é a imobilização das NPs de TiO₂ em algum suporte inerte e termicamente estável e utilizar um tratamento brando tal como tratamento hidrotérmico (HTT) para cristalizar o TiO₂, como foi discutido anteriormente no Capítulo 3. Este capítulo da tese apresenta os nossos estudos sobre a síntese sol-gel, caracterização e propriedades térmicas, óticas e fotocatalíticas de nanocristalitos de TiO₂ suportados em partículas sub-micrométricas de SiO₂ em uma configuração core@shell (SiO₂@TiO₂). As partículas de sílica (diâmetro médio 200 nm) foram eficazmente revestidas com uma camada porosa de NPs de TiO₂ na forma anatase com diâmetro médio de 5 nm, variando-se a espessura da casca entre 10–30 nm, por meio do controle da quantidade de precursor isopropóxido de titânio (TIP) adicionada durante o processo sol-gel. As amostras foram minuciosamente caracterizadas por MEV, MET, DRX, medidas de área de superfície, medidas de potencial zeta, e as técnicas de espectroscopia Raman, EPR, XPS e FTIR. Partículas de SiO₂ @ TiO₂ com alta estabilidade térmica, alta área de superfície, e boa atividade fotocatalítica foram obtidas por esta abordagem.

Resultados e discussão

4.1 Síntese sol-gel de SiO₂@TiO₂ e tratamento hidrotérmico (HTT)

As propriedades do TiO₂ obtido pelo processo sol-gel podem ser controladas por meio do controle dos parâmetros de processo, tais como a taxa de hidrólise e de policondensação, a razão H₂O/alcóxido, pH, temperatura e tempo de reação [39]. A deposição controlada de todo o TiO₂ gerado pela hidrólise-policondensação do isopropóxido de titânio na superfície de SiO₂ prevenindo a segregação de fase depende do balanço entre a taxa de produção e deposição de NPs de TiO₂. Para evitar a formação de nanopartículas de TiO₂ fora da superfície de SiO₂ (segregação de fase), tentamos pré-adsorver o precursor isopropóxido de titânio sobre a superfície de SiO₂ durante 19h antes da etapa de hidrólise-condensação.

Em seguida, a hidrólise-condensação foi iniciada por adição de água deionizada. Acreditamos que a hidrólise parcial de isopropóxido de titânio ocorre durante o passo

de adsorção, levando à formação da ligação interfacial Si–O–Ti entre os grupos silanol na superfície da sílica e o precursor parcialmente hidrolisado. Esta hipótese é plausível, tendo em vista que o isopropanol usado na síntese possui um conteúdo de 0,04% de água, tal como determinado por titulação de Karl Fischer, o qual pode induzir a hidrólise parcial e condensação subsequente do isopropóxido de titânio hidrolisado com o grupo silanol da superfície da sílica. Entretanto, o grau de poli-condensação durante esta etapa de adsorção não é significativo, uma vez que as suspensões permanecem visualmente transparentes, até que a água seja adicionada para completar a etapa de hidrólise-condensação. Imediatamente após a adição de água, a suspensão resultante se torna turva, indicando a formação de uma rede condensada de ligações Ti–O–Ti, devido aos processos de oxolação (ponte oxo) ou olação (ponte hidroxilo), resultando na precipitação de TiO₂, possivelmente sobre a superfície de SiO₂ [39].

A temperatura ambiente, a hidrólise-policondensação de alcóxidos de Ti geralmente resulta na formação de um material amorfo, que pode ser cristalizado por meio de diversos tratamentos pós-síntese, tais como tratamento térmico (TT) a temperatura elevada ou tratamento hidrotérmico (HTT) [42,47,134–136]. Embora as propriedades físicas dos óxidos metálicos preparados dependam fortemente do método de preparação [46], a escolha de um tratamento pós-síntese adequado é fundamental para a obtenção de materiais com propriedades controladas [47,136].

No capítulo 3, mostramos o efeito da temperatura e do tempo de duração do tratamento hidrotérmico (HTT) sobre a evolução do tamanho de cristalito e a cristalinidade do TiO₂ preparado pelo processo sol-gel, e descobrimos que uma temperatura hidrotérmica tão baixa quanto a 105 °C pode ser empregada para obter o TiO₂ com boa cristalinidade (~95%) e de pequeno tamanho de partícula (<10 nm). Empregamos o mesmo HTT para cristalizar o TiO₂ amorfo nas amostras SiO₂@TiO₂ e este tratamento brando resultou na formação de partículas cristalinas da anatase com tamanho de cerca de 5 nm. Vale a pena mencionar que o tamanho médio de cristalito determinado pelo DRX e análise de MET (discutidos posteriormente) não aumentaram significativamente com o aumento da proporção de TiO₂ de 10 para 35%. Isto demonstra que a imobilização de TiO₂ em sílica e a sua cristalização subsequente pela HTT garante a formação de partículas nanométricas de TiO₂ com uma elevada área de

superfície e uma boa cristalinidade.

4.2 Estrutura da casca e morfologia do $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

O estudo da variação de morfologia e estrutura da casca das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em função da concentração de isopropóxido de titânio foi realizado por FEG-MEV e MET.

4.2.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A [Figura 24](#) apresenta as imagens de FEG-MEV da sílica pura e das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ preparadas usando diferentes concentrações de precursor. A sílica não revestida consiste de partículas esféricas (diâmetro médio 200 nm), com superfícies lisas. Por outro lado, a superfície das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é mais rugosa e nanopartículas de óxido de titânio podem ser vistas na superfície de partículas da sílica. Observa-se que a amostra CS-140 ([Figura 24b,e](#)) preparada pela adição de apenas 0,46 mmol (140 μL) de isopropóxido de titânio apresenta uma superfície mais parecida com a sílica pura em comparação as outras amostras core@shell. As amostras CS-211, CS-422 e CS-500 foram preparadas com maior quantidade de isopropóxido de titânio e, portanto, diferem mais na morfologia da sílica pura devido ao aumento da espessura da casca.

Figura 24 – Imagens de FEG-MEV de (a) sílica não modificada e (b–d) amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em alta ampliação e (e–f) baixa ampliação; as setas em (f) indicam o TiO_2 formado fora dos núcleos de sílica.

Fonte: autoria própria

O tamanho médio de partícula das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ aumenta quase linearmente com o aumento do volume de isopropóxido de titânio (Figura 25). Com base no tamanho das partículas de sílica pura e de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, as espessuras de casca para as amostras CS-140, CS-211, CS-422 e CS-500 foram estimadas como sendo de cerca de 11.5 nm, 21.5 nm, 24.0 nm e 31.5 nm, respectivamente (Tabela 4). O valor teórico da espessura de casca calculada para a amostra CS-422, considerando uma forma esférica para as partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é de cerca de 10 nm (ver apêndice-4), que é cerca de 2,5 vezes menor do que a espessura determinada experimentalmente, o que sugere que a casca de óxido de titânio apresenta uma estrutura porosa.

A comparação das imagens de baixa ampliação das amostra CS-140 (Figura 24e) e CS-500 (Figura 24f) revela a influência do aumento da concentração do precursor, isopropóxido de titânio (IV), sobre a morfologia das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Para quantidades adicionadas superiores a 1.40 mmol de isopropóxido de titânio (IV), inicia-se o processo de segregação de fase, levando a formação de partículas de TiO_2 fora da superfície da sílica, como é o caso da amostra CS-500.

Figura 25 – O aumento de tamanho de partícula das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em função de volume isopropóxido de titânio (TiP)

Fonte: autoria própria

Assim, a caracterização por MEV confirmou a formação de uma camada de óxido de titânio sobre sílica, no entanto, ela não fornece informações detalhadas sobre a estrutura e morfologia da casca.

Tabela 4 – Tamanho de partículas e espessura da casca obtidas a partir de imagens de MEV

<i>amostra</i>	<i>tamanho médio (nm)</i>	<i>espessura da casca (nm)</i>
Sílica	202 (20)	-
CS-140	225 (23)	11.5
CS-211	245 (25)	21.5
CS-422	250 (34)	24.0
CS-500	265 (33)	31.5
T1	6.7 (1.2)	-

Fonte: autoria própria

4.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET foi realizada com o intuito de se obter informação mais detalhada sobre a estrutura core@shell, a cristalinidade, tamanho e distribuição de tamanho do TiO₂ sobre a superfície da sílica. A imagem de MET da amostra CS-211 em campo claro (BF, do inglês *bright field*) mostra a presença de nanocristais de titânia em torno de sílica ([Figura 26a](#)), que brilham quando vistos no modo de campo escuro (BF, do inglês *dark field*) devido à difração de elétrons pelos cristais de TiO₂ ([Figura 26b](#)).

Figura 26 – Imagens de MET de CS-211 em (a) campo claro e (b) e campo escuro

Fonte: autoria própria

O padrão de difração de elétrons mostrado na [Figura 27](#) é típico de materiais poli-nano-cristalinos [137]. Os anéis concêntricos de diâmetro $2R$ (do menor para o

maior) são de 5,34, 7,72, 9,12, 10,71 e 12,21 [1/nm], que implicam em raios (R) no espaço recíproco, de 2,67, 3,86, 4,56, 5,35 e 6,10 [1/nm] em relação ao spot central. Esses raios correspondem a distâncias interplanares no espaço real de 0,374, 0,259, 0,219, 0,187 e 0,164 [nm] que são as distâncias interplanares correspondentes à fase anatase do TiO_2 [129]. Assumindo um erro de $\pm 0,02$ [nm], estas distancias interplanares de 0,374, 0,259, 0,219 nm, 0,187 nm e 0,164 nm correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (101), (103), (004), (200) e (105) da anatase [129].

Figura 27 – O padrão de difração de elétrons da amostra CS-422

Fonte: autoria própria

A imagem de MET em campo escuro na [Figura 28](#), que foi obtida coletando os elétrons difratados pelos planos atômicos (101) e (103) (anéis **a** e **b** na [Figura 27](#)), demonstra claramente a presença de nano-cristais distribuídos aleatoriamente sobre as partículas de sílica. As franjas de Moiré (Do inglês, *Moiré fringes* ou

patterns) que surgem a partir da interferência dos feixes difratados de um pequeno número de nano-cristais [138] são marcadas com setas na [Figura 28](#).

Figura 28 – Imagem de MET em campo escuro obtido através da coleta do elétron difratada a partir de planos (101) e (103) no padrão SAED. As franjas de Moiré são indicadas com setas

Fonte: autoria própria

O tamanho médio de cristalito de TiO_2 estimado a partir das imagens de MET é de 6 ± 2 nm para todas as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ([Tabela 5](#)).

Tabela 5 – Estatísticas da distribuição de tamanho de partículas de TiO_2 não suportado (T1) e TiO_2 sobre a superfície de partículas de SiO_2 nas amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

amostra	tamanho de partícula de TiO_2 (nm)		
	média	desvio padrão	número de NPs
CS-140	6.1	1.4	86
CS-211	6.3	1.6	72
CS-422	5.7	1.8	79
CS-500	7.0	1.7	84
T1	6.7	1.2	40

Fonte: autoria própria

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM, do inglês *scanning transmission electron microscopy*) na [Figura 29](#) mostram a formação de uma casca porosa de TiO_2 em torno das partículas de sílica, bem como a ausência de separação de fase da titânia, com exceção da amostra CS-500. A comparação entre as imagens STEM em campo escuro das amostras CS-140 (a) e CS-211 (b) ou entre as

imagens em campo claro das amostra de CS-140 (c) e CS-500 (d) indica claramente o aumento de espessura de casca em função da concentração de isopropóxido de titânio (IV). As imagens STEM das amostra CS-140 e CS-500 (Figura 29 c, d) também evidenciam a natureza porosa da casca. Este tipo de estrutura porosa resulta num aumento significativo da área de superfície, em comparação com uma camada contínua e compacta de TiO_2 .

Figura 29 – Imagens STEM da amostra CS-140 (a) e CS-211 (b) em campo escuro e das amostras CS-140 (c) e CS-500 (d) em campo claro e relativamente baixa ampliação

Fonte: autoria própria

As imagens de MET do TiO_2 não-suportado (amostra T1) preparado pelo mesmo procedimento da amostras $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, porém sem a adição de sílica, são apresentadas na Figura 30. O tamanho de partículas primárias da amostra T1 estimada a partir de imagens de MET é comparável ao dos nanocristais de TiO_2 suportados sobre SiO_2 (Tabela 5).

Figura 30 – Imagens de MET em campo claro da mostra T1

4.2.3 Análise da composição química das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ por EDX

A análise de micro-EDX foi realizada com o objetivo de medir a proporção de TiO_2 nas amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Os espectros apresentados na [Figura 31](#) mostram que a intensidade das linhas de emissão de raios X ($\text{Ti K}\alpha 1$ (4,51 KeV) e $\text{Ti K}\beta 1$ (4,93 KeV)) aumenta de (a) a (d), indicando um aumento na proporção de TiO_2 em função da concentração de isopropóxido de titânio (IV). As percentagens em massa de TiO_2 calculadas a partir dos dados de EDX são de 10,4%, 20,7%, 31,0% e 35,0% para as amostras CS-140, CS-211, CS-422 e CS-500, respectivamente [Tabela 6](#).

Figura 31 – O espectro EDX de (a) CS-140 (b) CS-211 (c) CS-422 e (d) CS-500

Fonte: autoria própria

Figura 32 – Correlação entre o aumento da razão atômica Ti/Si obtida por análise EDX com o aumento da razão nominal de Ti/Si . As barras de erro representam o desvio padrão de medições em triplicata na mesma amostra

Fonte: autoria própria

A razão atômica Ti/Si medida experimentalmente mostra um aumento quase-linear com o aumento da razão teórica Ti/Si (Figura 32), indicando que o processo de deposição de TiO_2 sobre a sílica é eficaz e reproduzível.

O mapeamento de EDX em *line-scan* (varredura na forma de linha) foi realizado ao longo do diâmetro da partícula de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, e indicou um aumento no sinal de Ti e diminuição do sinal de Si em ambas as bordas da partícula (Figura 33). O centro da partícula apresenta um sinal intenso de Si e um sinal fraco de Ti. Isto mostra que nas bordas da partícula (parte *shell*) o feixe de elétrons penetra apenas a camada de dióxido de titânio, confirmando a estrutura de *core@shell* da amostra.

Figura 33 – Mapeamento de Ti e Si por *line-scan* ao longo do diâmetro da partícula de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (linha vermelha, como mostrado no topo da figura) usando detetor de EDX no MET

Fonte: autoria própria

4.3 Propriedades eletrocinéticas das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Medidas de potencial Zeta em função do pH das amostras em suspensão foram realizadas a fim de se determinar o ponto isoelétrico (IEP) destas. A Figura 34 mostra a variação de potencial zeta em função do pH de suspensão de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (a força iônica constante de $0,001\text{mol.L}^{-1}$ KCl). Os resultados de IEP das amostras determinados por meio medida da mobilidade eletroforética são apresentados na Tabela 6. O IEP do TiO_2 (6,12) é maior do que o apresentado pela SiO_2 (2,59). Portanto, os IEP de todas as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ deslocam-se para a maiores valores de pH em

relação à sílica não revestida, devido a deposição de TiO_2 . Uma vez que o IEP medido por mobilidade eletroforética depende diretamente da composição química da superfície da amostra [139], este fornece uma maneira de calcular a fração de suporte de SiO_2 recoberta por TiO_2 , o que se denomina cobertura de superfície aparente (ASC, do inglês *apparent surface coverage*) [121] (veja equação 2,2).

Figura 34 – Variação do potencial Zeta em função de pH de suspensão de sílica não-revestida (—■—), TiO_2 não-suportado (---○---) e amostras $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$; o pH em que o valor de potencial zeta é igual a zero é considerado como o PIE. As barras de erro representa o desvio padrão entre 3 medidas.

Fonte: autoria própria

Tabela 6 – Efeito da proporção de TiO_2 sobre o ponto isoelétrico e ASC das amostras $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

Amostra	% TiO_2 (wt.)	IEP(pH)	%ASC
SiO_2	-	2,59	-
CS-140	10,4	4,36	57
CS-211	20,6	4,99	74
CS-422	31,0	5,02	75
CS-500	35,0	5,08	76
	100,0	6,12	-

Fonte: autoria própria

O IEP muda (de 2,59 para SiO_2) para 4,36 para a amostra CS-140, que tem 10,4% TiO_2 conforme determinado por EDX. Essa mudança no IEP para a amostra CS-140 corresponde a uma ASC de 57 %, conforme determinado a partir da equação 2.2. Nota-se que o IEP permanece quase constante para as amostras CS-211, CS-422 e CS-500. Este comportamento indica que a cobertura da superfície máxima de SiO_2 por TiO_2 é atingida na amostra CS-211 e que o aumento de proporção de TiO_2 acima de 20%

simplesmente leva a um empilhamento de nanopartículas de TiO_2 , sem que hajam mudanças significativas no IEP ou ASC (**Figura 35**). Deve-se salientar que, em uma única etapa de revestimento, a ASC chega a 75% e 76% para um proporção de 31% (CS-422) e 35% (CS-500) de TiO_2 , respectivamente, reafirmando a eficácia do processo de revestimento.

Figura 35 – A mudança na ASC e espessura de casca das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em função das quantidades adicionadas de isopropóxido de titânio (IV) (TiP); as primárias 2 amostras apresentam um aumento na ASC e espessura da casca e as últimas 2 amostras apresentam um aumento apenas na espessura média da casca

Fonte: autoria própria

4.4 Análise de fase e estabilidade térmica das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

As técnicas de DRX e espectroscopia Raman foram utilizadas para identificar a fase e verificar a cristalinidade da titânia nas amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. A **Figura 36a** mostra os difratogramas de raios X de sílica amorfa não-revestida e das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ obtidas utilizando-se diferentes concentrações do precursor isopropóxido de titânio (IV). Enquanto o difratograma da sílica amorfa não apresenta picos definidos de difração, os difratogramas de todas as amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ apresentam picos de difração em valores de 2θ de $25,3^\circ$, $37,9^\circ$, $48,0^\circ$ e $54,4^\circ$ os quais correspondem a fase anatase de TiO_2 [129,132] (JCPDS# 21-1272).

A **Figura 36b** mostra os difratogramas de raios X da amostra CS-211 (previamente tratada por HTT) após tratamento térmico a diferentes temperaturas. Observa-se que os picos de difração característicos da fase anatase permanecem inalterados após o tratamento térmico a 1000°C durante 2 horas, e apenas um pequeno decréscimo na sua largura é observado após o tratamento térmico até 800°C .

A **Figura 36c** mostra o difratograma de raios X da amostra T1 antes do tratamento HTT (curva i), depois de HTT a 105°C durante 24h (curva ii), e depois de tratamento

Figura 36 – Difratogramas de raios X de: (a) sílica não-revestida, amostra T1 e amostras $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ cristalizadas por HTT, (b) amostra CS-211 depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas durante 2 h, (c) amostra T antes de HTT (i) depois de HTT a 105 ° C (ii) e após o tratamento térmico a 800 ° C durante 2 h (iii); (d) aumento do tamanho de cristalito das amostras CS-211, CS-422 e T1 em função do tratamento térmico a 800°C durante 2h

Fonte: autoria própria

térmico a 800°C durante 2h. Enquanto que os picos de DRX não foram observados para as amostras amorfas antes do HTT, picos definidos de difração em valores de 2θ de 25,3°, 37,9°, 48,0° e 54,4° são observados após o HTT, indicando a cristalização do dióxido de titânio amorfo em fase anatase [129,132]. Uma pequena fração da amostra T1 cristaliza como brookita, como indicado pela presença de um pequeno pico de difração no valor de 2θ de 30,6° (curva ii) [140]. No entanto, quando o TiO_2 não-suportado (T1) é tratado termicamente a 800°C durante 2h, apenas picos de difração correspondentes a fase rutilo são observados em valores ($\pm 0,3^\circ$) de 2-teta de 27,4°, 35,5°, 39,0° e 54,0° (código de coleção ICSD: 51930)[141], indicando a transformação de fase anatase para a fase rutilo ($A \rightarrow R$)[142] (curva iii).

A transformação $A \rightarrow R$ do TiO_2 não-suportado (amostra T1) é acompanhada por uma diminuição da largura de pico, o que indica um aumento do tamanho de cristalito

[49]. Por exemplo, o tamanho de cristalito de anatase da amostra T1 aumenta de 5 nm (calculado com base no alargamento do pico (200) de difração de anatase) para 142 nm (calculado com base no alargamento do pico (211) de rutilo) após tratamento térmico a 800°C, com uma transformação $A \rightarrow R$ concomitante [49].

Fica claro que a anatase suportada sobre a sílica tem maior estabilidade térmica em comparação com a não-suportada. O aumento de tamanho dos cristalitos resultante do mesmo tratamento térmico é muito pequeno para as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em comparação com o TiO_2 não-suportado (Figura 36d). Por exemplo, o tamanho de cristalito da amostra CS-211 é de cerca de 5 nm, o qual não aumenta significativamente após o tratamento térmico a 400°C durante 2h e aumenta para 8 nm quando tratado a 800°C durante 2h. Atribuímos esta maior estabilidade térmica das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ a supressão dos processos de crescimento e difusão superficial das nanopartículas de TiO_2 devido à curvatura da superfície de SiO_2 [56], à formação da ligação (Ti–O–Si) interfacial [143], ao pequeno tamanho dos cristalitos [14,17], e ao menor grau de aglomeração do TiO_2 [54].

Nas amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ a curvatura das esferas de sílica impõe uma restrição geométrica [56] para a agregação das nanopartículas de TiO_2 [56]. A formação da ligação interfacial de Ti–O–Si e a presença de sílica amorfa, também ajudam na prevenção da agregação e, consequentemente, da transformação de fase, diminuindo a difusão superficial dos cristalitos de anatase [143].

Sabe-se que devido à sua energia de *bulk* menor, o rutilo no estado *bulk* é termodinamicamente mais estável do que a anatase. Por outro lado, no caso de nanopartículas com alta razão superfície/volume, a contribuição da entalpia de superfície para a energia de Gibbs total torna-se significativa. Uma vez que a entalpia de superfície de anatase ($0.4 \pm 0.1 \text{ J.m}^{-2}$) é menor do que a do rutilo ($2.2 \pm 0.2 \text{ J.m}^{-2}$) [18], a anatase torna-se mais estável do que o rutilo quando o tamanho de partícula é menor que 14 nm [14,17]. Ou seja, o tamanho de cristalito da anatase deve crescer acima de 14 nm antes da transformação de fase para rutilo ocorrer. O tamanho crítico de cristalito de anatase para uma transformação $A \rightarrow R$ tem sido relatado como sendo ainda maior (70–100 nm) no caso de compósitos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [143]. Uma vez que os tamanhos de cristalito das nossas amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ são menores do que 14 nm, mesmo após tratamento térmico a 800°C, a transformação de fase não ocorre.

4.5 Caracterização da superfície de SiO₂@TiO₂

4.5.1 Área de superfície específica (A_{BET})

A análise de MET demonstrou a formação de uma camada porosa de TiO₂ sobre a superfície de sílica, o que resulta num aumento da área de superfície das amostras SiO₂@TiO₂. A área de superfície específica (A_{BET}), relacionada com a microestrutura de superfície de amostras SiO₂@TiO₂, é reportada na [Tabela 7](#).

Tabela 7 – Propriedades de superfície (densidade mássica de spins e A_{BET}) das amostras de SiO₂, TiO₂ e SiO₂@TiO₂

<i>amostra</i>	<i>spins. g⁻¹</i> <i>(10¹⁷)</i>	<i>A_{BET}</i> <i>(± 8) m².g⁻¹</i>	<i>volume de poros</i> <i>(±0.004) cm³.g⁻¹</i>
SiO₂	-	33	0.016
CS-140	3.0	67	0.033
CS-211	3.1	92	0.045
CS-422	4.8	126	0.061
CS-500	4.7	105	0.073
T1	6.6	186	-

Fonte: Autoria própria

As partículas de sílica apresentam A_{BET} de 33 m².g⁻¹, a qual aumenta para 67 m².g⁻¹ para a amostra CS-140, devido a formação da casca porosa de TiO₂. A A_{BET} aumenta para 126 m².g⁻¹ e 105 m².g⁻¹ para as amostras CS-422 e CS-500, respectivamente. O fato da A_{BET} da amostra CS-500 ser menor do que a da CS-422 pode ser atribuído a segregação de fase e aglomeração de nanopartículas devido ao aumento da proporção de TiO₂, como indicado pelas imagens de FEG-MEV apresentadas na [Figura 24f](#). Assim, a A_{BET} das amostras SiO₂@TiO₂ pode ser controlada pelo controle da quantidade adicionada de precursor, isopropóxido de titânio (IV). Uma vez que a imobilização de TiO₂ sobre SiO₂ resulta numa maior estabilidade térmica de TiO₂, como discutido na seção 4.4, a A_{BET} das amostras SiO₂@TiO₂ sofre uma pequena queda (16–30%) em comparação com a do TiO₂ comercial (74%) após tratamento térmico a 800°C durante 2h ([Figura 37](#)). O volume total de poros também aumenta com o aumento da carga de TiO₂ ([Tabela 7](#)).

Figura 37 – Efeito do tratamento térmico sobre a área de superfície das amostras SiO₂@TiO₂ (CS-211 e CS-422) e TiO₂ comercial (código 637254, Aldrich)

4.5.2. Estudo de número de sítios ativos por EPR

Um estudo empregando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi realizado para estimar o número de sítios ativos presentes nas amostras de SiO₂@TiO₂ e TiO₂. A reação entre o H₂O₂ e SiO₂@TiO₂ (ou TiO₂) pode servir como uma reação modelo para compreender o comportamento fotocatalítico de SiO₂@TiO₂, uma vez que, além de outros fatores, a fotocatalise depende fortemente do número de sítios ativos de Ti(IV) acessíveis para as reações de superfície.

A [Figura 38a](#) apresenta o espectro de EPR da amostra CS-422 após reação durante 3h com H₂O₂ (28%). Este tipo de espectro caracterizado pelos parâmetros spin-Hamiltonianos de $g_{zz} = 2.025$, $g_{yy} = 2.009$ e $g_{xx} = 2.003$ é atribuído ao radical aniônico superóxido (O₂⁻) adsorvido na superfície de óxidos [124]. Espectros semelhantes são observados para todas as amostra SiO₂@TiO₂ e para o TiO₂ puro ([Figura 38b](#)), o que sugere que o mesmo radical superóxido (O₂⁻) é estabilizado em sítios ativos semelhantes nessas diferentes amostras. Nenhum sinal de EPR foi observado para a sílica não revestida ([Figura 38b](#)), indicando que o radical superóxido (O₂⁻) forma-se apenas na superfície de TiO₂ das amostras de SiO₂@TiO₂.

Figura 38 – Espectros de EPR de (a) CS-422 e (b) SiO₂, SiO₂@TiO₂ e T1(TiO₂ puro) após 3h de reação com 28% de H₂O₂

Fonte: autoria própria

Os números relativos de densidade de spin (em spins.g⁻¹) de cada amostra, avaliados com base na comparação da área integrada do pico de EPR da amostra com aquele de um padrão de *Strong pitch* são apresentados na [Tabela 7](#). A densidade mássica estimada para todas as amostras é de cerca de $(4 \pm 1) \times 10^{17}$ de spins.g⁻¹, valor próximo àquele reportado na literatura para o TiO₂ tratado com H₂O₂ [124]. A densidade de spins formados aumenta com o aumento da proporção de TiO₂ e da A_{BET} das amostras ([Tabela 7](#)). A densidade de spins total da CS-140 é semelhante a da CS-211 e a da CS-422 é semelhante àquela da CS-500. A amostra T1 apresenta uma maior densidade de *spins* devido à maior quantidade absoluta do componente ativo (100% de TiO₂) em comparação as amostras de SiO₂@TiO₂, que apenas contêm 10–35% de TiO₂. Uma vez que apenas o componente TiO₂ de SiO₂@TiO₂ produz o sinal EPR, os valores de spins.g⁻¹, quando normalizado pela quantidade absoluta de TiO₂, são maiores nas amostras SiO₂@TiO₂ ($(1,6 \pm 0,3) \times 10^{18}$ spins.g⁻¹ de TiO₂) em relação a amostra T1 ($6,6 \times 10^{17}$ spins.g⁻¹ de TiO₂). Por tanto, as amostras SiO₂@TiO₂ produzem mais radicais superóxido por g de TiO₂ que amostra T1 (TiO₂ puro e não-suportado), provavelmente devido à formação de uma casca de TiO₂ porosa e permeável sobre a superfície da sílica resultando na maior acessibilidade do Ti (IV) para a reação com H₂O₂.

4.6 Propriedades óticas de SiO₂@TiO₂

A energia de *band-gap* (E_g) é um fator importante que afeta o intervalo de comprimento de onda absorvido pelas partículas semicondutoras e pode, em

princípio, ser alterada, alterando-se o tamanho de partícula [20,21]. Como discutido anteriormente mais detalhadamente na seção de introdução, existem controvérsias na literatura acerca da existência do efeito de confinamento quântico no TiO_2 [27] e a origem da mudança dos espectros de absorção em função do tamanho das partículas de TiO_2 ou espessura da casca de TiO_2 depositada sobre partículas de sílica [20,23,26–28]. Geralmente, o deslocamento hipsocrômico da E_g é atribuído ao menor tamanho de partícula [20,23] ou a efeitos relacionados à interação nanopartículas/substrato [24,26,28].

No entanto, pouca atenção tem sido dada ao fator de espalhamento Rayleigh, que demonstraremos ser um fator importante na determinação das propriedades ópticas de partículas de $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$. Como a maioria dos trabalhos encontrados na literatura são baseados no uso do método de Tauc [30] para se determinar os valores de E_g , primeiramente aplicamos o mesmo método para determinação de E_g , e, em seguida, buscamos correlacionar o papel do espalhamento de Rayleigh com a resposta óptica observada para as amostras de $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$.

Como as análises de MET e DRX mostram a formação de nanopartículas/nanocristalitos de 5 nm, o efeito de confinamento quântico e um deslocamento hipsocrômico de E_g em relação ao TiO_2 *bulk* são esperados, de acordo com a literatura [20,21]. A E_g das amostras foram determinadas pela extrapolação linear de $(A_{\text{hu}})^{1/2}$ (considerando transições interbandas indiretas) em função de $h\nu$ ($h\nu$ (eV) = $1240/\lambda$, where λ is in nm) utilizando o método de Tauc [30], sendo que os resultados são apresentados na [Figura 39](#) e [Tabela 8](#). De fato, um deslocamento hipsocrômico de E_g em relação ao TiO_2 na forma *bulk* [144] é observado em todas as amostras $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$. O valor de determinado para a amostra CS-140 é de E_g 3,7 eV ([Figura 39a](#)), que é 0,5 eV maior que o valor determinado para a anatase *bulk* (3,2 eV) [144] e 0,4 eV maior do que o valor determinado TiO_2 comercial Degussa P-25 (3,27eV), medidos nas mesmas condições experimentais ([Figura 39f](#)). Este alargamento do *gap* também é superior ao relatado na literatura para TiO_2 nanométrico ou TiO_2 suportado em sílica [20,26,28]. O valor do E_g diminui ligeiramente com o aumento da proporção de TiO_2 ou espessura da casca.

Num primeiro momento, poderíamos atribuir o deslocamento hipsocrômico de E_g , com relação ao TiO_2 *bulk*, ao efeito de confinamento quântico. No entanto, tal

Figura 39 – Espectro de Transmitância na região do UV-visível da (a) CS-140 e (b-f) o plot de $(A\text{hu})^{1/2}$ vs. $h\nu$ para as amostras (b) CS-140 (c) CS-211 (d), CS-422(e), CS-500(f) e Degussa P25 TiO_2 , considerando a transição indireta para anatase

Fonte: autoria propria

Tabela 8 – Propriedades óticas das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho de cristalito (nm) $\pm 0,3$ nm</i>	<i>Onset de extinção (nm) ± 10 nm</i>	<i>E_g (eV) from Tauc Plot ($\pm 0,06$ eV)</i>
CS-140	4,4	368	3,7
CS-211	4,5	377	3,67
CS-422	4,3	380	3,41
CS-500	4,6	381	3,49
TiO_2 (P25)	21	394	3,27

Fonte: autoria própria

atribuição não satisfaz a diferença de valores de E_g entre as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, nem a mudança de E_g com a mudança de espessura de casca, uma vez que o tamanho do cristalito de TiO_2 em todas as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é o mesmo (~ 5 nm, [Tabela 8](#)). Para melhor compreender o comportamento ótico observado para as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se faz necessário levarmos em conta a diferença de índice de refração entre as partículas de TiO_2 e SiO_2 , e assim as suas diferentes capacidades de espalhamento, como discutiremos a seguir.

Efeito de espalhamento Rayleigh

Como as análises de MET e DRX mostram a presença de nano-cristais de cerca de 5 nm em todas as amostras CSNS, independentemente da concentração de isopropóxido de titânio (IV), que define a espessura da casca, não se espera uma mudança do parâmetro E_g entre as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. De fato, ao analisarmos os *onsets* de extinção, $\text{Ext}(\lambda)$, reportados na [Tabela 8](#), é possível observar que não há diferenças significativas entre os valores. No entanto, um deslocamento batocrômico do espectro (indicado por uma seta verde) pode ser observado a partir dos gráficos de extinção ([Figura 40a](#)) com o aumento da espessura de casca de TiO_2 depositada sobre as partículas de SiO_2 .

Figura 40 – (a) Curvas experimentais de coeficiente de extinção (linhas sólidas) para amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$; as linhas tracejadas indicam a tendência linear que define cada *onset* de extinção e (b) curvas simuladas para os coeficientes de extinção mostrando que o espalhamento Rayleigh é responsável pelo deslocamento batocrômico nas amostras

Fonte: autoria própria

Para compreender as diferenças entre as quatro curvas, é necessário considerar a eq. 2,4. Não se espera que o termo de absorção, $C_{abs}(\lambda)$, mude entre as diferentes amostras, considerando que o tamanho de nanocristalito não se altera. No entanto, o termo de

espalhamento, $C_{sca}(\lambda)$, pode introduzir alterações na resposta ótica, devido à mudança de tamanho total de partícula (tamanho das partículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), resultado do aumento de espessura da casca. Como demonstrado pela Eq. 2,6, a relação entre o tamanho do núcleo (*core*) e da casca (*shell*) introduz uma alteração na resposta ótica final. A partir da Eq. 2,6, simulam-se espectros teóricos (Figura 40b) apenas variando a espessura da casca de acordo com as informações obtidas a partir de imagens de MEV, mantendo-se o termo $C_{abs}(\lambda)$ invariante (o valor de E_g foi fixo em 3,31eV). A Figura 40b apresenta as curvas modeladas para as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Os espectros simulados seguem a mesma tendência que as curvas experimentais, apresentando um deslocamento batocrômico das curvas com o aumento da espessura da casca, devido ao termo de espalhamento Rayleigh, $C_{sca}(\lambda)$.

Para validar o modelo teórico proposto, uma comparação com nanopartículas de TiO_2 (Degussa P25) é mostrada na Figura 41a. A Figura 41a apresenta boa concordância entre o espectro teórico e o espectro experimental de extinção para o P25, onde a única diferença está no *offset*, devido ao fato de que a simulação não levou em conta toda a faixa espectral e sim apenas a região de UV.

Figura 41 – (a) coeficiente de extinção simulado de TiO_2 (Degussa P25) em comparação com o espectro experimental correspondente, (b) comparação de espalhamento entre os coeficientes de extinção experimentais de TiO_2 (P25) e CS-500.

Fonte: autoria própria

Como explicado por Son *et al.* [83], não apenas o tamanho de partículas introduz alterações na resposta ótica do sistema, o campo do espalhamento (*scatter field*) também depende fortemente do contraste de índice de refração entre o *core* e o *shell* e a permissividade dielétrica do meio onde a partícula *core@shell* se encontra (ver eq.

2,6). A [Figura 41b](#) mostra que o campo do espalhamento é maior para o Degussa P25 do que para a amostra CS-500, embora o tamanho de partícula de P25 (21 nm) seja muito menor do que o da amostra CS-500 (265 nm). Isto se deve ao fato de que o contraste de índice de refração entre o TiO_2 (P25) e o ar é maior do que o contraste entre uma camada mesoporosa e muito fina de TiO_2 de (CS-500) e o ar. Vale ressaltar que a amostra CS-500 apresenta apenas uma camada de TiO_2 muito fina e mesoporosa.

Para demonstrar que o efeito de confinamento quântico (*Q-size effect*) não desempenha papel significativo sobre a resposta ótica dos materiais core@shell estudados neste trabalho, a [Figura 42](#) mostra os coeficientes de extinção simulados para a mesma amostra $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (CS-500), variando-se o valor de E_g . Os valores selecionados para E_g são:

$E_g = 3,2$, que é o valor para anatase *bulk*,

$E_g = 3,31$, que é o valor de E_g calculado a partir da [Figura 40](#),

$E_g = 3,7$, que é o maior valor obtido para este parâmetro a partir de análise pelo método de Tauc.

Figura 42 – Coeficientes de extinção simulados para um tamanho partícula fixo do core@shell (CS-500), variando-se o valor de E_g

Fonte: autoria própria

Quase nenhuma diferença é observada nos espectros de extinção, o que sugere que o efeito de confinamento quântico é menos importante comparado ao efeito de

espalhamento. O efeito de confinamento quântico (mudança da E_g) causaria alguma alteração no espectro apenas para um valor imposto de $E_g = 2$, que não tem sentido físico para o sistema em estudo. A [Figura 42](#) mostra que a mudança do valor E_g não afeta os *onset*, portanto, se os espectros de extinção apresentam um deslocamento batocrômico, este não é devido a efeitos relacionados a confinamento quântico.

Os coeficientes de extinção medidos ([Figura 40a](#)) apresentam uma inversão entre as amostras CS140-CS211 e entre as amostras CS422-CS500 em comparação com a tendência simulada ([Figura 40b](#)). Apesar da casca de TiO_2 ser mesoporosa em todas as amostras, não é possível assegurar que o índice de refração efetivo (parede de TiO_2 + poros com ar) da camada de TiO_2 ($n_{eff}^{\text{TiO}_2}$) mantém-se invariável na medida que a concentração de isopropóxido de titânio (IV) aumenta. Pequenas variações no $n_{eff}^{\text{TiO}_2}$ podem ser responsáveis pelas inversões observadas no coeficiente de extinção. Para demonstrar este comportamento, foram simulados novos espectros ([Figura 43](#)) para as amostras CS-422 e CS-500, considerando pequenas diferenças nos parâmetros utilizados no modelo de Lorentz-Cauchy [128], que resultam em diferentes $n_{eff}^{\text{TiO}_2}$ (por exemplo, 2,38 e 2,00, respectivamente). Os resultados obtidos apresentam a inversão observada (veja

Figura 43 – Curvas simuladas dos coeficientes de extinção, mostrando que o índice de refração do TiO_2 mesoporoso pode ser o responsável pela inversão na tendência observada nos resultados experimentais.

Fonte: autoria própria

[Figura 40a](#)) e são opostos à tendência de espalhamento Rayleigh mostrada na [Figura](#)

40b. As curvas demonstram que, apesar da casca ser mais espessa para a amostra CS-500 (do que a CS-422), o índice de refração do TiO_2 mesoporoso (da casca) é menor (assim como o contraste entre o índice de refração do *core* e *shell*), e, consequentemente, o espalhamento também é inferior na amostra CS-500.

Em suma, os nossos resultados demonstram que o uso do método de Tauc [30] para determinar a energia de gap (E_g) do TiO_2 em $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ baseado somente em absorbância da amostra pode levar aos resultados equivocados, pois a resposta ótica dessas partículas híbridas é fortemente influenciada por espalhamento Rayleigh que não é considerado explicitamente no modelo de Tauc.

4.7 Estudo da interface $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

As análises de FTIR e XPS foram realizadas para investigar a interação entre TiO_2 e SiO_2 e verificar a pureza das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

4.7.1. Análise de FTIR das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Uma vez que a atividade fotocatalítica de TiO_2 é adversamente afetada pela presença de impurezas orgânicas adsorvidas, os espectros FTIR foram coletadas para verificar a presença dessas impurezas orgânicas. O espectro de FTIR da amostra CS-140 após o HTT é comparado com os espectros de TiO_2 e SiO_2 puros na Figura 44.

Figura 44 – Os espectros FTIR da sílica não-revestida (linha tracejada inferior) e CS-140 após o HTT a 105°C durante 24 horas (linha solida); o espectro do TiO_2 puro (linha superior pontilhada) é também mostrada para comparação

Fonte: autoria própria

O espectro de FTIR de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ não apresenta nenhuma banda na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (região de estiramento C–H), indicando que o produto está livre de impurezas orgânicas, apesar de nenhum tratamento térmico a alta temperatura ter sido empregado. Isto é um aspecto importante da rota sintética à base de isopropóxido titânio (IV), cuja hidrólise leva à formação de isopropanol, o qual é facilmente eliminado durante a etapa de lavagem e tratamento hidrotérmico.

Na sílica pura, vibrações atribuídas aos estiramentos simétrico, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, e assimétrico, $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$, ocorrem em 804 cm^{-1} e 1103 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em 470 cm^{-1} e 949 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular das ligações Si–O–Si e Si–OH [145]. Uma banda larga aparece em $767\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ na amostra CS-140, que pode ser atribuída aos modos de estiramento das ligações Ti–O e Ti–O–Ti dos octaedros TiO_6 da estrutura do TiO_2 [145,146]. Este modos vibracionais do TiO_2 estão sobrepostos ao modo $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ da sílica na amostra CS-140, o que resulta neste formato assimétrico para a banda.

A banda de absorção de IR na região de $910\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ é geralmente atribuída ao modo vibracional característica de ligação Ti–O–Si [147]. Entretanto, no espectro da amostra CS-140, nenhuma banda definida que possa ser atribuída a de Ti–O–Si pode ser observada na região de $910\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, por conta da presença da banda da sílica em 949 cm^{-1} (Si–OH) [145].

4.7.2. Análise de XPS de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Região Si2p

O espectro XPS na região do Si2p do SiO_2 pode ser ajustado principalmente como um único dubleto (separação de dubleto = $0,61\text{ eV}$) em $103,5\text{ eV}$ (pico-I) que corresponde ao Si em ligações Si–O–Si [119] (Figura 45b). A largura a meia altura (FWHM) de linha Si2p experimental de CS-211 (FWHM = $2,3\text{ eV}$) é maior do que observada para o SiO_2 (FWHM = $2,04\text{ eV}$). A linha Si2p da amostra CS-211 pode ser melhor ajustada com 2 dubletos (Figura 45a). O componente adicional (pico II) na Figura 45a, que ocorre em uma energia de ligação (*binding energy* (BE) do inglês) $1,5\text{ eV}$ mais baixa, pode ser atribuído à ligação Si–O–Ti. Desta forma é possível afirmar que ocorre a transferência da densidade eletrônica do Ti para o Si através de um átomo de O intermediário leva a uma diminuição da energia de ligação do Si. Pela mesma razão, a energia de ligação do Ti2p deve aumentar. A seguir discutiremos a análise da região Ti2p.

Figura 45 – O espectro XPS de Si2p de (a) CS-211 e (b) SiO₂ não modificada

Fonte: autoria própria

Região Ti2p

Figura 46b mostra o espectro XPS de Ti2p de TiO₂ ajustado como um dubleto (separação do dubleto = $Ti2p_{3/2} - Ti2p_{1/2} = 5,9$ eV) e um singlete. O pico de Ti2p_{3/2} de energia de ligação de 459,3 eV é atribuído ao Ti⁴⁺ de uma ligação Ti-O-Ti do TiO₂ [148]. Por outro lado, o espectro de Ti2p da amostra CS-211 pode ser melhor ajustado como dois dubletos (separados por 0,6 eV), o que indica a presença de duas espécies diferentes de Ti⁴⁺ (TiO₂ isolado e TiO₂ ligado à sílica) (**Figura 46a**). Ou seja, a presença de um componente Ti2p_{3/2} em uma energia de ligação 0,6 eV mais alta (pico II) pode ser relacionado com o Ti⁴⁺ da ligação Ti-O-Si. A FWHM do pico experimental do TiO₂ puro (1,49 eV) é menor do que a de CS-211 (1,73 eV), o que justifica o ajuste da linha de Ti2p de SiO₂@TiO₂ com dois dubletos.

Os resultados da **Figura 46** reforçam os resultados de ajuste dos picos apresentados na **Figura 45**. Ou seja, o deslocamento da linha Ti2p_{3/2} para maior energia de ligação (**Figura 46**) é concomitante com o aparecimento de um novo pico de Si2p em

energia de ligação mais baixa (Pico II) (Figura 45). Uma vez que a transferência da densidade eletrônica do Ti para o Si ocorre através do átomo de oxigênio intermediário (Ti–O–Si), a região XPS de O1s também foi analisada, como é discutido abaixo.

Figura 46 – Ajuste do espectro XPS de Ti2p para (a) CS-211 e (b) amostra T1; a correção do efeito de carregamento foi feita com referência à linha C1s em 284,8 eV

Fonte: autoria própria

Região O1s

A Figura 47 mostra que os espectros O1s de ambos SiO₂ e TiO₂ podem ser ajustados com um pico em energia de ligação de 529,9 eV e 533,08 eV, respectivamente. O Pico I em 529,9 eV corresponde à ligação Ti–O–Ti do TiO₂ [148] e o pico II em 533,08 eV é atribuído

à ligação Si-O-Si de SiO₂ [119]. No caso das amostras de SiO₂@TiO₂ (CS-211), o pico I se desloca 0,7 eV para maior energia de ligação em relação ao TiO₂ puro (T1). Da mesma forma, pico II se desloca 0,3 eV para menor energia de ligação em relação ao SiO₂ não-revestida. Ambas mudanças corroboram com uma transferência de densidade eletrônica a partir do Ti para o Si através átomo de O (Ti-O-Si), entre outros.

Figura 47 – Ajuste do espectro de XPS O1s para o (a) SiO₂ (b) CS-211 e (c) TiO₂

Fonte: autoria própria

Resumindo os resultados de caracterização por XPS, uma transferência de densidade de eletrônica do Ti para o Si através de um átomo de O leva a uma diminuição no energia de ligação dos átomos de Si e o O na ligação Si-O, e um aumento da energia de ligação dos átomo de Ti e o O da ligação Ti-O. Estes resultados evidenciam a formação de ligação interfacial (Ti-O-Si).

4.8 Atividade fotocatalítica e autolimpante da SiO₂@TiO₂

Como anteriormente discutido na seção experimental, os ensaios fotocatalíticos foram realizados na forma de suspensão, a fim de se comparar a atividade fotocatalítica das amostras de SiO₂@TiO₂. **Figura 48a** apresenta os espectros eletrônicos da solução de cristal violeta (CV) antes e após vários intervalos de exposição à radiação UV. A absorbância da banda do CV cai em função do tempo de irradiação, indicando a fotodegradação do corante. A **Figura 48b** apresenta uma comparação da fotoatividade entre as diferentes amostras de SiO₂@TiO₂ assim como do TiO₂ puro (T1) frente a solução de CV.

Figura 48 – A diminuição em absorbância e (b) na área correspondente da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da tempo de exposição à radiação UV na presença de TiO₂ e de diferentes amostras de SiO₂@TiO₂. Os números acima de cada espectro em (a) representam os intervalos de exposição à radiação.

Fonte: autoria própria

A fotoatividade segue a seguinte ordem crescente: CS-140~T1 ~CS211<Cs-500<CS422. A fotólise direta que ocorre na ausência de fotocatalisador é insignificante nas condições experimentais empregadas, por conta de que o reator de borosilicato utilizado nesses ensaios filtra a radiação UV de maior energia (UVB e UVC).

A ordem de fotoatividade entre as amostras de SiO₂@TiO₂ pode ser facilmente explicada pelos resultados de EPR (ver seção 4.5.2), que mostram que o número de sítios ativos Ti(IV), ou de radicais superóxido(O₂⁻), formados na superfície da amostra aumenta com o aumento de área de superfície específica e com quantidade depositada de TiO₂ (**Tabela 7**). Por outro lado, os resultados de EPR, sugerem que a amostra T1 (TiO₂ puro) deveria apresentar maior fotoatividade do que as amostras SiO₂@TiO₂

devido à presença de maior número de sítios ativos ($6,6 \times 10^{17}$ spins.g⁻¹) em comparação com SiO₂@TiO₂ ($(4 \pm 1) \times 10^{17}$ spins.g⁻¹).

O fato que T1 tem fotoatividade inferior que as amostras SiO₂@TiO₂ sugere que outros fatores, tais como a melhor adsorção [90,91,149] do CV em SiO₂@TiO₂ ou melhor absorção da luz pode ser responsável pela maior fotoatividade de SiO₂@TiO₂. Para verificar a função de adsorção no escuro, deixamos a amostra CS-422 e T1 em contato com a mesma solução de CV por 30 minutos e, em seguida, as misturas CV/T1 e CV/CS-422 foram centrifugadas.

Os espectros electrónicos da sobrenadante obtido após centrifugação (Figura 49) indica um valor de absorção inferior para a sobrenadante de CV/CS-422 que a da solução CV/T1. Infere-se que a concentração de CV na sobrenadante obtido após a centrifugação diminui cerca de 40% na presença de CS-422 e apenas 3% na presença de amostra T1. Isto sugere que não apenas o número total de sítos ativos, mas também a adsorção dos compostos orgânicos (CV neste caso) perto destes sítos ativos é necessário para que o processo de fotodegradação seja eficaz [90,91,149].

Figura 49 – Os espectros de absorção electrónica de sobrenadante da solução CV após 30 minutos de adsorção na amostra T1 (linha tracejada) e CS-422 (linha a pontado).

Fonte: autoria própria

Além disso, o aumento da fotoatividade de SiO₂@TiO₂ com o aumento da espessura da casca também indica a acessibilidade de quase todas as nanopartículas de TiO₂ depositadas para a reação fotocatalítica, devido à estrutura porosa da casca de TiO₂. No caso de cascas não-porosas de TiO₂, a fotoatividade do SiO₂@TiO₂ diminui com o aumento da espessura da casca [150].

Além disso, nossos resultados de medidas óticas (seção 4.6) das amostras de

$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostram que o espalhamento Rayleigh aumenta com o aumento da espessura da casca, o que eventualmente pode levar a um aumento no caminho ótico da luz [83,87] ocasionando assim a absorção mais eficiente da luz durante os ensaios fotocatalíticos. Isso pode resultar em um aumento de fotoatividade em função da espessura da casca, como foi observado no caso das nossas amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Por exemplo, a amostra CS-422, que apresenta maior espalhamento (Figura 40a), também mostra maior fotoatividade. A maior fotoatividade das amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, em comparação com o TiO_2 não-suportado (T1), pode ser atribuída a um efeito final resultante de formação de uma casca mesoporosa constituída por pequenas partículas (~ 5 nm) de anatase, melhor adsorção das moléculas de CV sobre as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [90,91], e um aumento de caminho ótico devido a maior capacidade de espalhamento de luz destas [83,87].

Devido à natureza eficaz e reproduzível do processo de deposição do dióxido de titânio sobre a sílica, a área de superfície e a proporção de titânia e, conseqüentemente, a fotoatividade dos nanocompositos core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, podem ser controlados através do controle de parâmetros de processo da síntese sol-gel, especialmente a quantidade adicionada do precursor isopropóxido de titânio (IV) na síntese.

A capacidade autolimpante de uma amostra de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi avaliada pela fotodegradação de ácido esteárico depositado como uma sobre-camada na superfície de um filme CP/CS-140 formado em uma pastilha de silício. Figura 50a apresenta o espectro de FTIR do ácido esteárico antes e após vários intervalos de irradiação UV. As bandas de absorção ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) do ácido esteárico atribuídas as vibrações de estiramento da ligação C–H diminuem em intensidade em função do tempo de exposição à radiação UV.

Os gráficos apresentados na Figura 50b ilustram as mudanças nas áreas das bandas do ácido esteárico em função do tempo de irradiação, sendo que cerca de 70 % do ácido esteárico é degradado após 25 minutos de irradiação UV. A fotólise direta pela luz UV, na ausência de filmes fotocatalíticos, é desprezível nas condições experimentais empregadas.

Figura 50 – (a) Espectros de FTIR mostrando a diminuição de intensidade e (b) a queda da área das bandas do ácido esteárico em função do tempo de exposição a radiação UV. A fotólise direta na ausência de fotocatalisador também é mostrada. Os números acima de cada espectro em (a) representam os intervalos de exposição à radiação UV.

Fonte: autoria própria

A atividade autolimpante dos filmes de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ formados sobre substratos de vidro também foi avaliada pela fotodegradação de uma sobre-camada de cristal violeta (CV) depositada na superfície de um filme CP/CS-140. A intensidade/área da

Figura 51 – Queda da área da banda do CV em função da irradiação UV na presença de filmes CP/CS-211 (■) e na ausência de filme fotocatalítico (●); o inset mostra fotografias digitais do filme CP/CS-211 (mais à esquerda) e a sobre-camada de CV antes e depois de vários intervalos de exposição á radiação UV.

Fonte: autoria própria

banda do CV (450–800 nm) no espectro electrónico diminui em função do tempo de irradiação UV devido à fotodegradação de CV pelo filme fotoativo CP/CS-211 (Figura 51a).

A Figura 51b mostra as mudanças temporais na área do pico de CV e cerca de 60% da sobre-camada de CV é removida depois de 60 minutos de exposição a radiação UV. É observado também cerca de 20% de fotólise direta do CV. A capacidade autolimpante dos filmes baseados em $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é evidente a partir das fotografias digitais mostradas como *inset* na Figura 51. Os círculo branco, igual em diâmetro ao spot incidente de UV, formado na fotografia à direita após 60 minutos de irradiação é devido ao processo de descoloração do CV por conta de sua fotodegradação.

4.9 Conclusões parcial do Capítulo

A sílica Stöber foi efetivamente revestida com uma camada porosa de anatase com diferentes espessuras (10–30 nm), simplesmente variando a quantidade adicionada de isopropóxido de titânio (IV), o precursor de TiO_2 usado. A pré-adsorção do isopropóxido de titânio(IV) na superfície da sílica parece ser a etapa fundamental para atingir uma quantidade elevada de TiO_2 (30%) e uma cobertura de superfície aparente elevada (94%) em uma única etapa de revestimento, sem que haja separação de fases. As relações lineares entre as razões Ti/Si teóricas e experimentais confirmaram a eficácia do processo de deposição. O tratamento hidrotérmico a uma baixa temperatura (105°C) foi suficiente para obter uma boa cristalinidade do TiO_2 e as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ resultantes são livres de impurezas orgânicas. A resposta ótica de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é influenciada principalmente pelo espalhamento Rayleigh. Ambos os nossos resultados experimentais e teóricos mostram que os *onset* de extinção não variam e que o coeficiente de extinção apresenta um deslocamento batocrômico devido ao espalhamento Rayleigh conforme a espessura da camada de TiO_2 aumenta. A presença de sílica melhora a estabilidade térmica da fase anatase, efeito que é atribuído a combinação de características como melhor dispersão das partículas, menor difusão dos átomos de superfície devido à formação de uma ligação interfacial Ti–O–Si, formação de pequenas partículas (~5 nm) e curvatura da superfície das partículas de sílica. Devido à natureza porosa da casca, o aumento na razão Ti/Si ou espessura da casca é acompanhado por um aumento na área de superfície e o número

de sítios Ti(IV) ativos relevantes para fotocatalise. As amostras SiO₂@TiO₂ apresentam assim uma melhor atividade fotocatalítica em comparação com o TiO₂ puro, o que é atribuído a um efeito final resultante da formação da casca mesoporosa de pequenas partículas de anatase, da melhor capacidade de adsorção de cristal violeta nas amostras de SiO₂@TiO₂ e de um aumento do caminho ótico de luz, devido a maior capacidade do sistema SiO₂@TiO₂ de espalhar luz. As partículas de SiO₂@TiO₂ imobilizadas como filmes finos apresentam boa atividade autolimpante tanto para moléculas orgânicas saturadas quanto para insaturadas. O método reportado, portanto, permite um controle da quantidade depositada de TiO₂ e espessura da casca, o que por sua vez, fornece uma maneira de explorar as propriedades óticas e fotocatalíticas destes nanocompósitos *core@shell*.

Capítulo 5

Preparação, caracterização e fotoatividade dos filmes LbL de TiO_2 e fosfato de celulose contendo ácido fosfotúngstico

Síntese, caracterização e fotoatividade dos filmes LbL de TiO₂ e fosfato de celulose contendo ácido fosfotúngstico

Introdução ao capítulo

Embora o TiO₂ nanométrico na forma de pó seja um dos melhores catalisadores heterogêneos e tem aplicações em vários campos diversificados, o problema da recuperação do fotocatalisador de suspensão aquosa, por filtração ou sedimentação limita a sua utilidade e aumenta o seu custo efetivo como um fotocatalisador. Assim, torna-se essencial para imobilizar TiO₂ em vários substratos de baixo custo, na forma de filmes finos para garantir a sua reutilização. Portanto, o estudo de metodologias para formar camadas homogêneas de TiO₂ em diferentes substratos é de grande interesse. Assim, um dos objetivos deste projeto foi o de estudar a viabilidade do uso da abordagem LbL como um processo simples e eficiente para formar os filmes finos de NPs anatase/rutilo em uma variedade de substratos, utilizando fosfato de celulose (CP) como uma molécula ligante promissora [94].

Resultado e discussão

5.1 Monitoramento da formação dos filmes por espectroscopia eletrônica

O monitoramento do crescimento dos filmes de TiO₂ (mistura anatase e rutilo, tamanho médio de partícula de 50 nm (Aldrich)) formado em quartzo usando cloreto de poli(dialildimetilamônio), PDDAC, e fosfato de celulose (CP) como polieletrólito base foi realizado usando a Espectroscopia eletrônica, UV-vis. A absorbância devida à transição inter-banda de TiO₂ em cerca de 330 nm [151,152] aumenta quase linearmente com os ciclos de deposição caracterizando um crescimento regular dos filmes ([Figura 52a](#)) alcançado um platô em após cerca de 30min.

A [Figura 52b](#) mostra que o aumento na absorbância dos filmes em 330 nm e, conseqüentemente, a quantidade de TiO₂ adsorvido nos filmes multicamadas por ciclo de deposição é muito maior quando CP é utilizado como o polieletrólito ou *binder*. A melhor adsorção de TiO₂ por CP em filmes LbL indica uma maior afinidade da CP com o TiO₂, possivelmente por causa da interação de ligação de hidrogênio entre TiO₂ e CP [153] ou formação de uma ligação Ti-O-P entre TiO₂ e grupos fosfato de CP [110–114,154,155].

5.2 Estudo dos filmes por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Como o HPW apresenta quatro modos vibracionais distintos na região do IR, a espectroscopia FTIR foi utilizada para monitorar o crescimento de filmes e a interação entre os componentes do filme, especialmente TiO_2 e HPW.

Figura 52– (a) Espectros de UV-Vis do filme CP/ TiO_2 em função do número de ciclos de imersão; (b) a comparação da absorbância em 330 nm dos filmes de TiO_2 formados sem uso de polieletrólito ($\blacktriangle$), usando PDDA ($\bullet$) e CP ($\blacksquare$) como polieletrólitos. A mesma suspensão de TiO_2 (0.05%) foi utilizada para formar os filmes em cada caso.

Fonte: autoria própria

Com a imersão do substrato (pastilha de silício monocristalino recoberto com óxido crescido por tratamento químico com solução piranha) na suspensão de TiO_2 , uma banda larga aparece entre $870\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ (Figura 53a). Esta banda de absorção aumenta com o número de ciclos de deposição e, pode ser atribuída aos modos de estiramento dos grupos Ti-O e Ti-O-Ti na octaedro TiO_6 da estrutura de TiO_2 [145,146].

Figura 53 – (a) Espectros FTIR de filme híbrido $(\text{CP}/\text{TiO}_2)_{10}/\text{HPW}$ como função de camadas CP/ TiO_2 , e (b) comparação de espectro FTIR de HPW puro e espectro de HPW em filme híbrido $(\text{CP}/\text{TiO}_2)_{10}/\text{HPW}$.

Os espectros FTIR mostram bandas em 1076, 978, 911 e 800 cm^{-1} que correspondem respectivamente aos modos vibracionais P-O_a , W=O_d , $\text{W-O}_b\text{-W}$, $\text{W-O}_c\text{-W}$ de HPW [156]. Assim, a presença de bandas características de HPW nos espectros FTIR confirmam a adsorção de HPW e a preservação da sua estrutura Keggin [70] nos filmes multicamadas de CP/ TiO_2 . O ombro no lado esquerdo da banda do PO_4 foi atribuída à presença de ClO_4^- adsorvida nos filmes híbridos [157]. A presença deste oxoânion pode ser facilmente explicada, pois, o pH de solução de HPW foi ajustado com HClO_4 . A posição original da banda do ClO_4^- apresenta estiramento assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-O})$, em 1092 cm^{-1} [157].

A Figura 53b mostra a interação entre os componentes do híbrido $(\text{CP}/\text{TiO}_2)_{10}/\text{HPW}$. Apesar de semelhantes, as posições das bandas de HPW puro e HPW em filme híbrido não são as mesmas; o modo de $\text{W-O}_b\text{-W}$ no filme híbrido é deslocada por cerca de 24 cm^{-1} para maior número de onda, e, a banda do modo W=O_d é alargada (Figura 53b). Ambas as características podem ser atribuídas à interação do $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ com o TiO_2 , tal como sugerido por Pearson et al. [158], ou pela interação com grupos fosfato na CP.

Figura 54 – Espectros de FTIR de (a) filme de HPW (b) filme CP/HPW (sem TiO_2) (c) filme HPW/ TiO_2 (sem CP) e (d) filme completo CP/ TiO_2 /HPW. A mudança no modo vibracional de $\text{W-O}_b\text{-W}$ só é observada na presença de TiO_2 (c e d).

Para verificar isso, na Figura 54, foram comparados os espectros de filmes de HPW (curva a), filmes CP/HPW sem TiO_2 (curva b), filmes HPW/ TiO_2 sem CP (curva c), e filmes CP/ TiO_2 /HPW (curva d), todos formados sobre pastilhas de silício. A partir da Figura 54, torna-se claro que o deslocamento modo de $\text{W-O}_b\text{-W}$ só é observada na presença de TiO_2 (c, d). Estes resultados confirmam que o fosfotúngstato está interagindo com a titânia através do átomo de oxigênio ($\text{W-O}_b\text{-W}$) da estrutura Keggin do HPW, e essa interação é

explorada em detalhes usando as técnicas de XPS e análise de transmissão em alta resolução (HRTEM) discutidas mais à frente no texto.

5.3 Caracterização dos filmes híbridos em substratos de celulose por espectroscopia Raman

O estudo da integridade do fosfotungstato e da interação do fosfotungstato com outros componentes do filme é complicada pela superposição de bandas de várias bandas atribuídas a diversos grupos funcionais dos componentes do filme. Sendo assim, procurou-se estudar o tema usando uma espectroscopia “mais seletiva”. A espectroscopia Raman é mais sensível aos modos vibracionais do TiO_2 do que aos da celulose satisfazendo os critérios de seletividade desejados. Então, a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a ancoragem de nanopartículas de TiO_2 em fibras de celulose nos filmes híbridos formados em celulose.

A comparação dos espectros Raman de fibras de celulose não-modificadas e as revestidas com filmes de TiO_2 (Figura 55) mostra que surgem novas bandas em 143, 196 e 640 cm^{-1} no espectro das fibras modificadas os quais são atribuídos à fase cristalina anatase do TiO_2 [130,159–161]. A espectroscopia Raman contribui para confirmar a fase do TiO_2 e a sua ancoragem em fibras de celulose, no início do experimentos, antes de utilizar métodos mais custosos como MEV e MET.

Figura 55 – Os espectros Raman de papel de celulose (a) antes e (b) depois de revestimento com filmes CP/ TiO_2 ; novas bandas Raman, marcado com setas, surgiram em (b) todos os quais correspondem à fase cristalina anatase do TiO_2 .

Fonte: autoria própria

5.4 Caracterização morfológica da superfície dos filmes

Estudos de MEV, FEG-MEV, MET, e HRTEM dos filmes híbridos formados em diferentes substratos (silício monocristalino, Si (111), laminas de vidro e quartzo, fibras de celulose de papel de filtro e celulose bacteriana) foram realizadas para obter informação sobre a morfologia, nanoestrutura, distribuição de tamanho das partículas e a interface entre o TiO_2 e HPW.

5.4.1. Estudos de filmes por MEV e FEG-MEV

A microestrutura da superfície dos filmes finos multicamadas depositados sobre diferentes substratos foi investigada por MEV e FEG-MEV.

Figura 56 – As imagens de MEV de (a) fibras não modificadas de celulose (papel de filtro) e (b) após a formação do filme CP/ TiO_2 ; imagens de FEG-MEV de (c) membrana de celulose bacteriana, (d) após a formação de filme CP/ TiO_2 sobre a membrana em (d) baixa ampliação e (e,f) alta ampliação

Fonte: autoria própria

Figura 56a e b mostram as imagens de MEV das fibras não-modificadas de celulose (papel de filtro) e as revestidas com TiO_2 , respectivamente. As fibras de celulose do papel de filtro são maiores do que as de celulose bacteriana (Figura 56c) e as NPs de TiO_2 formam uma camada fina e uniforme sobre as fibras de celulose como indicada com setas na Figura 56b. Embora haja algumas aglomerações das NPs de TiO_2 , a presença da CP resulta numa distribuição mais uniforme das NPs de TiO_2 , como mostrado por mapeamento de raios X de Ti, na presença e ausência de CP em filmes celulose/ TiO_2 (Figura 57).

Figura 57 – As imagens de MEV representativas (A, C) das fibras revestidas com TiO_2 ; o correspondente mapeamento de raios X de Ti na (B) presença e (D) ausência de CP nos filmes celulose/ TiO_2 ; uma maior aglomeração de TiO_2 indicado com uma seta ocorre na ausência de CP.

Fonte: autoria própria

A imagem de FEG-MEV da membrana de celulose bacteriana (Figura 56c) mostra uma rede de fibras nanométricas densamente empacotadas que, devido à sua elevada área de superfície e estrutura porosa, pode ser usado como um molde (*template*) adequado para a incorporação das NPs de TiO_2 [162]. Figura 56d apresenta uma imagem de FEG-MEV de baixa ampliação dos filmes CP/ TiO_2 distribuídos uniformemente em membrana de celulose bacteriana. Existem algumas aglomerações das NPs de TiO_2 devido às cavidades e a superfície não plana da membrana de celulose bacteriana. A imagem FEG-MEV da alta ampliação (Figura 56f) mostra que as partículas de TiO_2 com um tamanho médio de 56 nm são adsorvidos na superfície de microfibrilas de celulose bacteriana. A

deposição de multicamadas parece resultar num crescimento vertical de filmes e a aglomeração das nanopartículas (Figura 56e). Um padrão de crescimento semelhante foi observado em filmes TiO_2/CP depositados em silício monocristalino. Esta característica resulta na formação de filmes altamente porosos que podem oferecer maior acessibilidade para poluentes e microrganismos.

Os filmes $(\text{CP}/\text{TiO}_2)_n$ formadas em quartzo também exibem uma boa distribuição das NPs de TiO_2 (Figura 58). A análise SEM mostra, assim, o CP como um bom dispersante de NPs de TiO_2 para formar filmes uniformes e porosos em uma variedade de substratos.

Figura 58 – As imagens de MEV dos filmes $(\text{CP}/\text{TiO}_2)_{10}$ formados sobre quartzo em (A) baixa e (B) relativamente alta (B) ampliação.

Fonte: autoria própria

5.4.2 Estudo de MET e HRTEM dos filmes híbridos

Figura 59 mostra as imagens de MET dos filmes CP/TiO_2 (A) e $\text{CP}/\text{TiO}_2/\text{HPW}$ (B). Pode-se observar que as NPs de TiO_2 são esféricas e apresentam algum grau de polidispersidade. Uma análise do histograma de NPs de TiO_2 mostrou que o tamanho médio das partículas de TiO_2 em filmes CP/TiO_2 e $\text{CP}/\text{TiO}_2/\text{HPW}$ é de cerca de 50 nm. As partículas de HPW nestes filmes têm uma distribuição de tamanho bimodal, ou seja, partículas maiores que 150–200 nm e menores que 32 nm.

Para diferenciar entre as partículas de TiO_2 e HPW realizamos análise de nano-EDX, com feixe de elétrons focado na forma de um *spot* de cerca de (15 ± 3) nm de diâmetro num microscópio eletrônico de transmissão equipado com um espectrômetro de EDX. A análise de EDX mostrou que as partículas perfeitamente lisas e redondas são de TiO_2 , enquanto as partículas arredondadas com bordas irregulares são de HPW (Figura 60).

As imagens de HRTEM mostram que os filmes consistem de TiO_2 policristalino em ambas as fases anatase e rutilo (Figura 59C e Figura 61) enquanto que o HPW mostra o comportamento poli-nano-cristalino, ou seja, cristais de alguns nanômetros ordenados aleatoriamente (Figura 59D). As distâncias interplanares (DIP) de TiO_2 e HPW foram medidas através de imagens de HRTEM e comparadas com os dados de banco de dados

Figura 59 – Imagem de MET de (A) NPs de TiO_2 , (B) NPs de TiO_2 e de HPW em filmes de TiO_2 /HPW; imagens de HRTEM de (C) NP de TiO_2 , (D) partículas de HPW; Imagens MET em modo de (E) campo claro e (F) campo escuro mostrando a presença e diferenciando as NPs de TiO_2 e partículas de HPW em filmes de CP/ TiO_2 /HPW.

Fonte: autoria própria

Figura 60 – Espectros de EDX de agregados das partículas mostradas em *inset* e identificadas sendo (A) TiO_2 e (B) HPW.

Fonte: autoria própria

do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database* em inglês); [rutilo, código de coleção 51930; anatase, código de coleção 154609; HPW, código de coleção 904]. Os valores medidos de DIP são 3,5, 2,35, 2,42 ($\pm 0,03$) Å, que correspondem aos planos (101), (004) e (103) da anatase [129], enquanto os valores de DIP de 2,30 e 2,07 ($\pm 0,03$) Å correspondem aos planos (200) e (210) da fase rutilo [141]. Os valores de DIP encontrados para o HPW são 3,63, 3,77, 4,13, 4,46 e 5,1 ($\pm 0,03$) Å, que corresponde aos valores de *hkl* (222), (311), (221), (220) e (211), respectivamente [163].

As imagens de MET em modo de observação de campo claro (BF) e em campo escuro (DF) dos agregados das partículas são apresentados nas [Figura 59E](#) e [F](#), respectivamente. Estas imagens, que são representativas da formação de interface entre TiO_2 e HPW, foram obtidas selecionando somente os elétrons difratados pela família dos planos (101) da anatase e as famílias (222) e (311) do HPW. Elas mostram que as partículas de TiO_2 e HPW coexistem em contato neste filmes, o que também suporta a conclusão da análise de FTIR sobre a interação entre HPW e TiO_2 ([Figura 54](#)). As partículas relativamente grandes e escuras na [Figura 59E](#) são de HPW, que aparecem brilhantes no campo escuro ([Figura 59F](#)). Cabe lembrar que o brilho ajuda a identificar a natureza química da partícula. Sendo cristalinas, as NPs de TiO_2 brilham intensamente quando visualizadas em campo escuro; o HPW é semicristalino e a forma e tipo de brilho de HPW mostra que ele é composto por pequenos nano-cristais que coexistem com a sua forma amorfa.

Figura 61 – Imagens de HRTEM mostrando os detalhes da interface entre as partículas de TiO_2 e HPW; (A) Imagem de HRTEM da borda das partículas de TiO_2 e HPW na junção em formato de V e (B) na região do meio da interface. As distancias interplanares medidas correspondem aos planos (103) da anatase e (210) da rutilo.

Fonte: autoria própria

Uma análise da interface entre as partículas de TiO_2 e HPW com base nas imagens HRTEM mostrou que a interface é semicristalina e é constituído por uma região não-cristalina de HPW. Pequenos cristalitos de HPW podem ser vistos crescer à medida que se distancia da interface com a titânia e entramos na nanopartículas de HPW (Figura 61). Esta interface semicristalina pode ser responsável pela interação HPW/ TiO_2 , como foi evidenciado também pelas análises de FTIR (discutido anteriormente) e XPS (discutido abaixo).

5.5 Caracterização Química da superfície dos filmes CP/ TiO_2 /HPW por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS na região dos fotoelétrons provenientes dos níveis 2p do Ti mostram o pico de $\text{Ti}2p_{3/2}$ numa energia de ligação (BE para *binding energy* do inglês) de 458,4 eV para o filme CP/ TiO_2 (curva a) e 458,8 eV para o filme CP/ TiO_2 /HPW (curva b) (Figura 62A). Este deslocamento de 0,4 eV na energia de ligação de picos $\text{Ti}2p_{3/2}$ em filmes CP/ TiO_2 /HPW indica a interação de HPW com o TiO_2 , em concordância com os dados de FTIR (veja Figura 54).

Figura 62 – (A) Espectros de XPS do $\text{Ti}2p$ de filmes CP/ TiO_2 (a) e CP/ TiO_2 /HPW (b); (B) espectro de XPS do O1s dos filmes de CP (a), CP/ TiO_2 (b) e CP/ TiO_2 /HPW (c).

Fonte: autoria própria

Figura 62B representa a região XPS do O1s. Os espectros de O1s de filme de CP (a) mostram um pequeno pico em torno da energia de ligação de 530,9 eV, que está perto da energia de ligação do Na_2HPO_4 (531,0 eV) e, portanto, poderia ser atribuído aos O1s do grupo PO_4 do CP [164]. O pico principal do O1s de alta intensidade em torno de 532,3 eV

é atribuído ao O na celulose [165,166]. O pico O1s em torno de 533,1eV é atribuído ao O²⁻ das espécies SiO_x resultantes da oxidação da superfície do substrato de silício [167]. Este pico diminui em intensidade quando o substrato de silício é revestido com as camadas de TiO₂ e HPW. Nos espectros de XPS do filme CP/TiO₂ (b), além dos fotoelétrons O1s da celulose e do SiO_x, um pico surge em 529,9 eV, que é atribuído ao O²⁻ da ligação Ti–O–Ti de espécies na titânia-CP [155]. Este pico também diminui em intensidade quando HPW é depositado sobre a superfície do filme CP/TiO₂. O espectro de XPS do O1s no filme CP/TiO₂/HPW (c) pode ser ajustado com quatro componentes, o novo componente que surge em 530,7 eV, em adição aos mencionados em caso de filmes CP/TiO₂, é devido ao O²⁻ ligado ao W⁶⁺ do HPW [168] uma vez que o mesmo valor de energia de ligação é observado para as espécies de [NH₄]₁₀[W₁₂O₄₁] [169] e H₂WO₄, ambos os quais possuem o O²⁻ ligado ao W⁶⁺.

Comparando os espectros do O1s (espectro b e c) na [Figura 62B](#), quase nenhuma alteração é observada na energia de ligação do O1s do TiO₂ na presença de HPW. A possível razão para essa observação pode ser explicada da seguinte maneira. Após a imersão de filme CP/TiO₂ na solução ácida de HPW (pH~1), a superfície de TiO₂ fica carregada positivamente pela protonação, o que leva a um aumento na energia de ligação do pico de Ti2p ([Figura 62A](#)). O TiO₂ carregado positivamente atrai eletrostaticamente o heteropoliânion, [PW₁₂O₄₀]³⁻, para si, levando a interação TiO₂–HPW [170], sem uma mudança significativa de densidade eletrônica em torno do átomo de O de TiO₂, uma vez que esta interação, bem como a transferência da densidade eletrônica do Ti para o O, contrabalança a diminuição da densidade eletrônica em torno de átomo de O causada pela protonação do óxido de titânio ([Figura 63](#)). Assim, observa-se apenas uma mudança no pico do Ti2p de titânia e nenhuma mudança no pico do O1s da titânia ([Figura 62B](#)).

Figura 63 – Possível interação entre TiO₂ e HPW

Fonte: autoria própria

5.6 Fotocromismo dos filmes CP/HPW/TiO₂ formados em celulose bacteriana

Conforme mencionado na seção experimental, os filmes fotocromicos CP/HPW com e sem TiO₂ foram formados em celulose bacteriana. O HPW nestes filmes híbridos mostra uma resposta rápida à radiação UV e é foto-reduzido formando a espécie de valência mista de cor azul que absorve em torno de 480 nm (transição d-d) e 700 nm (transferência de carga intervalência, IVCT)[171,172].

Dois pontos importantes podem ser observados quando o TiO₂ é introduzido no filme CP/HPW formados em celulose bacteriana: Primeiramente, a absorção e, conseqüentemente, a resposta fotocromico do filme CP/HPW é aumentada em cerca de 35% na presença de TiO₂ e, em segundo lugar, o λ_{max} que corresponde ao IVCT é deslocado de 722 nm para 678 nm (Figura 64).

Figura 64 – (a) Espectros eletrônicos do filme CP/HPW formado em celulose bacteriana em função da irradiação UV e (b) comparação da resposta fotocromico de filme CP/HPW formado em celulose bacteriana com e sem TiO₂

Fonte: autoria própria

O aumento da absorbância pode ser atribuído a uma transferência de elétrons foto-excitados de bandas de condução de TiO₂ para o HPW [75,77,80,173,174], resultando numa redução foto-induzida de HPW para sua forma reduzida azul. O deslocamento do λ_{max} em presença de TiO₂ pode ser explicado com base no fato de que TiO₂ favorece a fotoredução por dois elétrons do HPW [172].

5.7 Ensaios de fotocatalise

Os filmes CP/TiO₂ com e sem HPW mostraram boa atividade fotocatalítica frente ao ácido esteárico, conforme medido por uma diminuição na área da banda de deformação axial assimétrica do C-H (2800–3100 cm⁻¹) no ácido esteárico (Figura 65a). Cerca de 95%

da degradação da sobre-camada de ácido esteárico foi observada após 12 min de irradiação UV (dose total de $5,0 \text{ J.cm}^{-2}$). A introdução de HPW nos filmes CP/TiO₂ não resultou em aumento significativo da fotoatividade dos filmes CP/TiO₂ (Figura 65b). Notou-se que uma concentração de HPW maior do que 1 mmol L^{-1} leva a uma diminuição da fotoatividade do filme CP/TiO₂.

Pela Figura 64 mostra-se que, pela transferência de elétron do TiO₂ para o HPW resulta em um aumento no fotocromismo. Assim esperava-se que, devido a esta transferência, a taxa de recombinação elétron-buraco (e^-h^+) do TiO₂

Figura 65 – (a) Diminuição da absorbância/área do pico de ácido esteárico ($2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$) em função da irradiação UV na presença de filme CP/TiO₂/HPW e (b) comparação da fotoatividade dos filmes CP/TiO₂ (●) e CP/TiO₂/HPW (■) ([HPW] = 1 mmol.L^{-1}) para um tempo total de irradiação de 12 minutos (UV dose = 5.0 J cm^{-2}).

Fonte: autoria própria

diminuísse e refletisse com um aumento na fotoatividade do TiO₂ [75,173]. Porém isto não ocorre. Sugere-se que uma possível diminuição da área de superfície exposta do TiO₂ devido ao HPW, depositado como sobre-camada em filmes CP/TiO₂ neutraliza o efeito da diminuição da taxa de recombinação (e^-h^+)¹ e nenhum aumento líquido na fotoatividade é observado. Uma diminuição da recombinação (e^-h^+) e um aumento da área de superfície do fotocatalisador é assim essencial para aumento da fotoatividade. Por outro lado, uma vez que o fotocromismo é uma propriedade de *bulk* e não depende das

¹ Esta diminuição da taxa de recombinação é inferida pelo simples fato de que ocorre o aumento no fotocromismo, este aumento só pode ser explicado pela transferência do elétron na banda de condução do semicondutor para o LUMO do fosfotungstato.

propriedades da superfície, apenas a transferência de elétrons do TiO_2 para HPW é suficiente para aumentar o fotocromismo do HPW.

5.8 Conclusão parcial do capítulo

Fosfato de celulose (CP) foi introduzido como um *binder* eficiente para as nanopartículas de TiO_2 . Filmes bem dispersos e com uma distribuição uniforme de TiO_2 podem ser formados numa variedade de substratos à temperatura ambiente pelo processo simples de *dip-coating*, empregando-se o CP como um polieletrólito. CP tem uma maior afinidade para o TiO_2 . A interação entre TiO_2 e HPW nestes filmes híbridos é através de um átomo de oxigênio ($\text{W-O}_b\text{-W}$) na estrutura Keggin de HPW, que surgem de uma atração eletrostática. O TiO_2 nos filmes híbridos é composto por fases de anatase e rutilo cristalinos. O HPW nestes filmes mostra comportamento policristalino. Os filmes CP/ TiO_2 formados em vidro, quartzo e fibras de celulose mostraram boa fotoatividade enquanto os filmes CP/HPW/ TiO_2 formados em celulose bacteriana mostram comportamento fotocromático promissor. A combinação de TiO_2 e HPW utilizada nestes filme resultou em um aumento no fotocromismo do HPW mas, uma concentração elevada de HPW nos filmes, suprime a fotoatividade do TiO_2 , possivelmente devido a uma diminuição da área de superfície do TiO_2 . O método é simples, econômico e ambientalmente amigável e proporciona maior funcionalidade e versatilidade ao uso de TiO_2 e HPW em várias aplicações, tais como a fotocatalise, fotocromismo, bem como em revestimentos autolimpantes.

Conclusões

6. Conclusões

O método simples e brando de tratamento hidrotérmico a uma temperatura relativamente baixa (100–150°C) pode ser aplicado para sintetizar TiO₂ em fase anatase, com boa cristalinidade (95–100%), alta área de superfície (>200 m².g⁻¹) e pequeno tamanho de partícula (<10 nm), como foi mostrado pela caracterização das amostras por MET, DRX e espectroscopia Raman. Um aspecto importante a ressaltar é a seletividade em relação à fase obtida, não foi encontrada qualquer evidência sobre obtenção de rutilo. Igualmente, as medidas de área de superfície mostram que à temperaturas relativamente baixas (80°C e 105°C), um tempo de tratamento hidrotérmico mais longo (24h) resulta numa maior área de superfície, enquanto à temperaturas mais elevadas (150°C, 200°C), um tempo de tratamento mais curto (6h) é mais favorável para o aumento da área de superfície.

A sílica Stöber foi efetivamente revestida com uma camada porosa de anatase com diferentes espessuras (10–30 nm), simplesmente variando a quantidade adicionada de isopropóxido de titânio(IV), o precursor de TiO₂ usado. A pré-adsorção do isopropóxido de titânio(IV) na superfície da sílica parece ser a etapa fundamental para atingir uma quantidade elevada de TiO₂ (30%) e uma cobertura de superfície aparente elevada (94%) em uma única etapa de revestimento, sem que haja separação de fases. As relações lineares entre as razões Ti/Si teóricas e experimentais confirmaram a eficácia do processo de deposição. A resposta ótica de SiO₂@TiO₂ é influenciada principalmente pelo espalhamento Rayleigh. Ambos os nossos resultados experimentais e teóricos mostram que os *onset* de extinção não variam e que o coeficiente de extinção apresenta um deslocamento batocrômico devido ao espalhamento Rayleigh conforme a espessura da camada de TiO₂ aumenta. Comparadas a sílica não recoberta, as NPs SiO₂@TiO₂ possuem área de superfície específica de 147 a 365% maior dependendo de quantidades de precursor, isopropóxido de titânio(IV). A presença de sílica melhora a estabilidade térmica da fase anatase (até 1000°C), efeito que é atribuído a combinação de características como melhor dispersão das partículas, menor difusão dos átomos de superfície devido à formação de uma ligação interfacial de Ti–O–Si, formação de pequenas partículas (~5 nm) e curvatura da superfície das partículas de sílica. Devido à natureza porosa da casca, o aumento na razão Ti/Si ou espessura da casca é acompanhado por um aumento na área de superfície e o número de sítios Ti(IV) ativos relevantes para fotocatalise. As amostras SiO₂@TiO₂ apresentam assim uma melhor atividade fotocatalítica em comparação com o TiO₂ puro,

o que é atribuído a um efeito final resultante da formação da casca mesoporosa de pequenas partículas de anatase, da melhor capacidade de adsorção de CV nas amostras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e de um aumento do caminho ótico de luz, devido a maior capacidade do sistema $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ de espalhar luz. As partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ imobilizadas como filmes finos apresentam boa atividade autolimpante tanto para moléculas orgânicas saturadas e quanto para insaturadas. O método reportado, portanto, permite um controle da quantidade depositada de TiO_2 e espessura da casca, o que por sua vez, fornece uma maneira de explorar as propriedades óticas e fotocatalíticas destes nanocompósitos *core@shell*.

Fosfato de celulose (CP) foi introduzido como um *binder* eficiente para as nanopartículas de TiO_2 . Filmes bem dispersos e com uma distribuição uniforme de TiO_2 podem ser formados numa variedade de substratos à temperatura ambiente pelo processo simples de *dip-coating*, empregando-se o CP como um polieletrólito. CP tem uma maior afinidade para o TiO_2 . A interação entre TiO_2 e HPW nestes filmes híbridos é através de um átomo de oxigênio ($\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$) na estrutura Keggin de HPW, que surgem de uma atração eletrostática. O HPW nestes filmes mostra comportamento policristalino. Os filmes CP/ TiO_2 formados em vidro, quartzo e fibras de celulose mostraram boa fotoatividade enquanto os filmes CP/HPW/ TiO_2 formados em celulose bacteriana mostram comportamento fotocromico promissor. A combinação de TiO_2 e HPW utilizada nestes filme resultou em um aumento no fotocromismo do HPW mas, uma concentração elevada de HPW nos filmes, suprime a fotoatividade do TiO_2 , possivelmente devido a uma diminuição da área de superfície do TiO_2 . O método é simples, econômico e ambientalmente amigável e proporciona maior funcionalidade e versatilidade ao uso de TiO_2 e HPW em várias aplicações, tais como a fotocatalise, fotocromismo, bem como em revestimentos autolimpantes.

Referências

- 1 HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269–8285, 2005.
- 2 NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169–189, 2012.
- 3 AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; PAGLIARO, M. **Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂**. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2010. 267p.
- 4 CARNEIRO, J.O.; TEIXEIRA, V.; PORTINHA, A.; MAGALHAES, A.; COUTINHO, P.; TAVARES, C.J.; NEWTON, R. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 138, n. 2, p. 144–150, 2007.
- 5 WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 338, p. 431–432, 1997.
- 6 LI, Y.; LEUNG, P.; YAO, L.; SONG, Q.W.; NEWTON, E. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles. **The Journal of Hospital Infection**, v. 62, p. 58–63, 2006.
- 7 SHEEL, D.W.; EVANS, P. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 9319–9324, 2007.
- 8 O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
- 9 VACCARI, A.; CAMPANATI, M.; FORNASARI, G. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299–314, 2003.
- 10 EUFINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; GRYSE, R.; MARIN, G.B. Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 5232–5238, 2007.
- 11 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- 12 AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behavior of anatase and rutile TiO₂. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 43–46, 1993.
- 13 LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.

- 14 ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.
- 15 HANAOR, D.A.H.; ASSADI, M.H.N.; LI, S.; YU, A.B.; SORRELL, C.C. Ab initio study of phase stability in doped TiO₂. **Computational Mechanics**, v. 50, p. 185–194, 2012.
- 16 ZHANG, H.; CHEN, B.; BANFIELD, J.F. The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 11, n. 14, p. 2553–8, 2009.
- 17 ZHANG, H.; BANFIELD, J.F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.
- 18 RANADE, M.R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H.Z.; BANFIELD, J.F.; ELDER, S.H.; ZABAN, A.; BORSE, P.H.; KULKARNI, S.K.; DORAN, G.S.; WHITFIELD, H.J. Energetics of nanocrystalline TiO₂. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, Suppl 2, p. 6476–81, 2002.
- 19 ROBIE, R.; HEMINGWAY, B. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures**. Washington: United States government, 1995. 456p. (**United States Geological Survey Bulletin, 2131**).
- 20 ANPO, M.; SHIMA, T.; KODAMA, S.; KUBOKA, Y. Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 16, p. 4305–4310, 1987.
- 21 BRUS, L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 11, p. 5566, 1983.
- 22 REDDY, K.M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A.R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 239–245, 2003.
- 23 SATOH, N.; NAKASHIMA, T.; KAMIKURA, K.; YAMAMOTO, K. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 106–11, 2008.
- 24 OHNO, T.; NUMAKURA, K.; ITOH, H.; SUZUKI, H.; MATSUDA, T. Control of the coating layer thickness of TiO₂–SiO₂ core–shell hybrid particles by liquid phase deposition. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 3, p. 390–395, 2011.
- 25 OHNO, T.; TAGAWA, S.; ITOH, H.; SUZUKI, H.; MATSUDA, T. Size effect of TiO₂–SiO₂ nano-hybrid particle. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 119–123, 2009.
- 26 OHNO, T.; NUMAKURA, K.; ITOH, H.; SUZUKI, H.; MATSUDA, T. Control of the quantum size effect of TiO₂–SiO₂ hybrid particles. **Materials Letters**, v. 63, n. 20, p. 1737–1739, 2009.

- 27 SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16646–16654, 1995.
- 28 GÄRTNER, M.; DREMOV, V.; MULLER, P.; KISCH, H. Bandgap widening of titania through semiconductor support interactions. **Chemphyschem : a European Journal of Chemical Physics and Physical chemistry**, v. 6, n. 4, p. 714–718, 2005.
- 29 LASSALETTA, G.; FERNANDEZ, A.; ESPINOS J.P.; GONZALEZ-ELIPE, A.R. Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO₂ supported on silica: influence of size and TiO₂-SiO₂ interface composition. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 5, p. 1484–1490, 1995.
- 30 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi (b)**, v. 15, p. 627–637, 1966.
- 31 YAN, G.; CHEN, J.; HUA, Z. Roles of H₂O₂ and OH• radical in bactericidal action of immobilized TiO₂ thin-film reactor: An ESR study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 207, p. 153–159, 2009.
- 32 BANERJEE, S.; GOPAL, J.; MURALEEDHARAN, P.; TYAGI, A.K.; RAJ, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide : visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. **Current Science**, v. 90, n. 10, p. 1378–1383, 2006.
- 33 SUBBA-RAO, K. V.; ZHUO, B.; COX, J.M.; CHIANG, K.; BRUNGS, M.; AMAL, R. Photoinduced bactericidal properties of nanocrystalline TiO₂ thin films. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 2, p. 71–73, 2006.
- 34 HE, J.; MOSURKAL, R.; SAMUELSON, L.A.; LI, L.; KUMAR, J. Dye-sensitized solar cell fabricated by electrostatic layer-by-layer assembly of amphoteric TiO₂ nanoparticles. **Langmuir**, v. 19, n. 6, p. 2169–2174, 2003.
- 35 FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
- 36 CHEN, X.; MAO, S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- 37 BAVYKIN, D.V.; FRIEDRICH, J.M.; WALSCH, F.C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.
- 38 GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279–294, 2012.
- 39 LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259–341, 1988.

- 40 BRINKER, C.J.; SCHERRER, G.W. **Sol-gel science**. San Diego: Academic Press, 1990. 881p.
- 41 WANG, C.; YING, J.Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of Materials**, n. 11, p. 3113–3120, 1999.
- 42 REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M.E.; CAB, C.; COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 145605, 2008.
- 43 WAHI, R.K.; LIU, Y.; FALKNER, J.C.; COLVIN, V.L. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, n. 2, p. 530–6, 2006.
- 44 YOLDAS, B.E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. **Journal of Material Science**, v. 21, p. 1087–1092, 1986.
- 45 TADA, H.; TANAKA, M. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness. **Langmuir**, v. 13, p. 360–364, 1997.
- 46 TERABE, K.; KATO, K.; MIYAZAKI, H.; IMAI, A.; IGUCHI, Y. Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 6, p. 1617–1622, 1994.
- 47 PORTER, J.F.; LI, Y.G.; CHAN, C.K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1523–1531, 1999.
- 48 ZHANG, T.R.; FENG, W.; BAO, C.Y.; LU, R.; ZHANG, X.T.; LI, T.J.; ZHAO, Y.Y.; YAO, J.N. Fabrication of heteropolyoxometalate-based photochromic inorganic–organic nanocomposites. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 08, p. 2256–2263, 2011.
- 49 DING, X.; LIU, X. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 09, p. 2556–2559, 2011.
- 50 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing**. New York: Noyes, 2001. 870p.
- 51 SUCHANEK, W.; RIMAN, R. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.
- 52 BAVYKIN, D. V.; DUBOVITSKAYA, V.P.; VORONTSOV, A.V.; PARMON, V.N. Effect of TiOSO₄ hydrothermal hydrolysis conditions on TiO₂ morphology and gas-phase oxidative activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3, p. 449–464, 2007.
- 53 YING, C.; HAO, D.; WEN, L. Doped-TiO₂ photocatalysts and synthesis methods to prepare TiO₂ films. **Journal of Material Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 675–689, 2008.

- 54 Sabyrov, K.; Burrows, N.; Penn, R.L. Size-dependent anatase to rutile phase transformation and particle growth. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1408–1415, 2012.
- 55 Sabyrov, K.; Adamson, V.; Penn, R.L. Two-step phase transformation of anatase to rutile in aqueous suspension. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1488–1495, 2014.
- 56 Li, A.; Jin, Y.; Muggli, D.; Pierce, D.T.; Aranwela, H.; Marasinghe, G.K.; Knutson, T.; Brockman, G.; Zhao, J.X. Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO₂ nanocatalysts. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 5854–62, 2013.
- 57 Mandzy, N.; Grulke, E.; Druffel, T. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. **Powder Technology**, v. 160, n. 2, p. 121–126, 2005.
- 58 Duvarci, Ö.Ç.; Çiftçioğlu, M. Preparation and characterization of nanocrystalline titania powders by sonochemical synthesis. **Powder Technology**, v. 228, p. 231–240, 2012.
- 59 Satterfield, C.N. **Heterogeneous catalysis in Industrial Practice**. New York: McGraw-Hill, 1991. 554p.
- 60 Li, G.; Lv, L.; Fan, H.; Ma, J.; Li, Y.; Wan, Y.; Zhao, X.S. Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 342–347, 2010.
- 61 Hanprasopwattana, A.; Rieker, T.; Saul, A.G.; Dartye, A.K. Morphology of titania coatings on silica gel. **Catalysis letters**, v. 45, p. 165–175, 1997.
- 62 Li, W.; Zhao, D. Extension of the Stöber method to construct mesoporous SiO₂ and TiO₂ shells for uniform multifunctional core-shell structures. **Advanced Materials**, v. 25, n. 1, p. 142–149, 2013.
- 63 Jankiewicz, B.J.; Jamiola, D.; Choma, J.; Jaroniec, M. Silica-metal core-shell nanostructures. **Advances in colloid and interface science**, v. 170, n. 1-2, p. 28–47, 2012.
- 64 Iler, R.K. **The chemistry of silica**. New York: Wiley-Interscience, 1978. 866p.
- 65 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
- 66 BumaJDAD, A.; Madkour, M. Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 16, p. 7129–7628, 2014.
- 67 Katsoulis, D.E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 359–388, 1998.

68 SONG, Y.F.; TSUNASHIMA, R. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7384–402, 2012.

69 LV, H.; GELETII, Y.V.; ZHAO, C.; VICKERS, J.W.; ZHU, G.; LUO, Z.; SONG, J.; LIAN, T.; MUSAEV, D.G.; HILL, C.L. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7572–89, 2012.

70 KEGGIN, J.F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 144, n. 851, p. 75–100, 1934.

71 SIVAKUMAR, R.; THOMAS, J.; YOON, M. Polyoxometalate-based molecular/nano composites: advances in environmental remediation by photocatalysis and biomimetic approaches to solar energy conversion. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 277–298, 2012.

72 POPE, M.T.; MÜLLER, A. Polyoxometalate chemistry : an old field with new dimensions in several disciplines. **Angewandte Chemie International Edition In English**, v. 30, p. 34–48, 1991.

73 YAMASE, T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 307–326, 1998.

74 LÓPEZ, X.; CARBÓ, J.J.; BO, C.; POBLET, J.M. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7537–71, 2012.

75 OZER, R.R.; FERRY, J.L. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂ - polyoxometalate systems. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 15, p. 3242–3246, 2001.

76 HISKIA, A.; MYLONAS, A.; PAPACONSTANTINO, E. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles. **Chemical Society Reviews**, v. 30, n. 1, p. 62–69, 2001.

77 KORMALI, P.; TROUPIS, A.; HISKIA, A.; PAPACONSTANTINO, E. Photocatalysis by polyoxometallates and TiO₂ : A comparative study. **Catalysis Today**, v. 124, p. 149–155, 2007.

78 HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 6, p. 810–879, 2006.

79 ŠTANGAR, U.L.; OREL, B.; REGIS, A.; COLOMBAN, P. Chromogenic WPA/TiO₂ hybrid gels and films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 965–971, 1997.

80 CHEN, C.; LEI, P.; JI, H.; MA, W.; ZHAO, J. Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/TiO₂ cocatalysts. intermediates and mechanistic study. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 1, p. 329–37, 2004.

- 81 HANPRASOPWATTANA, A.; SRINIVASAN, S.; SAULT, A.G.; DATYE, A.K. Titania coatings on monodisperse silica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM). **Langmuir**, v. 12, n. 13, p. 3173–3179, 1996.
- 82 WEI, S.; WANG, Q.; ZHU, J.; SUN, L.; LIN, H.; GUO, Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4474–502, 2011.
- 83 SON, S.; HWANG, S.H.; KIM, C.; YUN, J.Y.; JANG, J. Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4815–20, 2013.
- 84 ZHANG, H.; LUO, X.; XU, J.; XIANG, B.; YU, D. Synthesis of TiO₂/SiO₂ core/shell nanocable arrays. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14866–14869, 2004.
- 85 FU, X.; CLARK, L.; YAN, Q.; ANDERSON, M.C. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 647–653, 1996.
- 86 PAPP, J.; SOLED, S.; DWIGHT, K.; WOLD, A. surface acidify and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ PHOTOCATALYSTS. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 18, p. 496–500, 1994.
- 87 WANG, Y.; CHEN, E.; LAI, H.; LU, B.; HU, Z.; QIN, X.; SHI, W.; DU, G. Enhanced light scattering and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells by embedding submicron SiO₂/TiO₂ core/shell particles in photoanode. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5407–5413, 2013.
- 88 PERIYAT, P.; BAIJU, K.V.; MUKUNDAN, P.; PILLAI, P.K.; WARRIER, K.G.K. High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 13–19, 2008.
- 89 CHENG, P.; ZHENG, M.; JIN, Y.; HUANG, Q.; GU, Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol–gel method. **Materials Letters**, v. 57, n. 20, p. 2989–2994, 2003.
- 90 MINERO, C.; CATOZZO, F.; PELIZZETTI, E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions. **Langmuir**, v. 8, n. 15, p. 481–486, 1992.
- 91 FRIESEN, D.A.; MORELLO, L.; HEADLEY, J.V.; LANGFORD, C. H. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs₃PW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 213–220, 2000.
- 92 ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M.K.; LISKA, P.; PECHY, P.; GRATZEL, M. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, p. 603–612, 2007.

- 93 FIRDAUS, C.M.; RIZAM, M.S.B.S.; RUSOP, M.; HIDAYAH, S.R. Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. **Procedia Engineering**, v. 41, p. 1367–1373, 2012.
- 94 ULLAH, S.; ACUÑA, J.J.S.; PASA, A.A.; BILMES, S.A.;VELA, M.E.; BENITEZ, G. RODRIGUES-FILHO, U.P. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 111–120, 2013.
- 95 WANG, Z.; HU, X. Fabrication and electrochromic properties of spin-coated TiO₂ thin films from peroxo-polytitanic acid. **Thin Solid Films**, v. 352, p. 62–65, 1999.
- 96 JUNG, S.-C.; KIM, B.-H.; KIM, S.-J.; IMAISHI, N.; CHO, Y.-I. Characterization of a TiO₂ photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity. **Chemical Vapor Deposition**, v. 11, n. 3, p. 137–141, 2005.
- 97 TAVARES, C.J.; MARQUES, S.M.; REBOUTA, L.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; SENCADAS, V.; COSTA, C.M.; ALVES, E.; FERNANDES, A.J. PVD-Grown photocatalytic TiO₂ thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1161–1166, 2008.
- 98 LIN, H.; RUMAIZ, A.K.; SCHULZ, M.; WANG, D.; ROCK, R.; HUANG, C.P.; SHAH, S.I. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 151, n. 2, p. 133–139, 2008.
- 99 WANG, F.; PETERS, S.; GUZDA, J.; BLUNK, R.H.; ANGELOPOULOS, A.P. Silica nanoparticle layer-by-layer assembly on gold. **Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids**, v. 25, p. 4384–4392, 2009.
- 100 ZHANG, L.; CHEN, H.; SUN, J.; SHEN, J. Layer-by-layer deposition of poly (diallyldimethylammonium chloride) and sodium silicate multilayers on silica-sphere-coated substrate ; facile method to prepare a superhydrophobic surface. **Chemistry of Materials**, n. 5, p. 948–953, 2007.
- 101 ZHANG, L.; SHEN, Y.H.; XIE, A.J.; LI, S.K.; LI, Y.M. Layer-by-layer assembly of chitosan/tungstosilicate acid-Ag nanocomplex with electrocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 1884–1893, 2009.
- 102 ELBAKRY, A.; ZAKY, A.; LIEBL, R.; RACHEL, R.; GOEPFERICH, A.; BREUNIG, M. Layer-by-layer assembled gold nanoparticles for siRNA delivery. **Nano letters**, v. 9, p. 2059–2064, 2009.
- 103 DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.
- 104 DECHER, G.; SCHLENOFF, J.B. **Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 524p.

- 105 MAMEDOV, A.A.; KOTOV, N.A. Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles. **Langmuir**, v. 16, p. 5530–5533, 2000.
- 106 DING, B.; KIM, J.; KIMURA, E.; SHIRATORI, S. Layer-by-layer structured films of TiO₂ nanoparticles and poly(acrylic acid) on electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 15, n. 8, p. 913–917, 2004.
- 107 KIM, J.-H.; FUJITA, S.; SHIRATORI, S. Fabrication and characterization of TiO₂ thin film prepared by a layer-by-layer self-assembly method. **Thin Solid Films**, v. 499, n. 1-2, p. 83–89, 2006.
- 108 MCKENZIE, K.J.; MARKEN, F.; OYAMA, M.; GARDNER, C.E.; Macpherson, J.V. Electrochemistry in the presence of mesoporous tio₂ phytate nanofilms. **Electroanalysis**, v. 16, n. 12, p. 89–96, 2004.
- 109 MCKENZIE, K.; MARKEN, F. Accumulation and reactivity of the redox protein cytochrome c in mesoporous films of TiO₂ phytate. **Langmuir**, v. 19, p. 4327–4331, 2003.
- 110 PADILHA, P. M.; ROCHA, J.C.; MOREIRA, J.C.; DE SOUSA CAMPOS, J.T.; FEDERICI, C.C. Preconcentration of heavy metals ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis. **Talanta**, v. 45, n. 2, p. 317–323, 1997.
- 111 OSHIMA, T.; KONDO, K.; OHTO, K.; INOUE, K.; BABA, Y. Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 376–383, 2008.
- 112 KAUR, B.; JAIN, R.K.; GUR, I.S.; BHATNAGAR, H.L.; SCHULTEN, H-R.. Thermal stability of phosphorylated cellulose modified with various transition metals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 9, n. 3, p. 173–206, 1986.
- 113 SHIMIZU, T.; NAKAZAWA, K.; KIKUCHI, T. The chromatography of a number of metals on cellulose phosphate layers in sulfuric acid and ammonium sulfate media. **Chromatographia**, v. 9, n. 11, p. 574–577, 1976.
- 114 SUFLET, D.M.; CHITANU, G.C.; POPA, VALENTIN I. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 11, p. 1240–1249, 2006.
- 115 RODRIGUES-FILHO, U.P.; VAZ, S.; FELICISSIMO, M.P.; SCARPELLINI, M.; CARDOSO, D.R.; VINHAS, R.C.J.; LANDERS, R.; SCHNEIDER, J.F.; MCGARVEY, B.R.; ANDERSEN, M.L.; SKIBSTED, L.H. Heterometallic manganese/zinc-phytate complex as a model compound for metal storage in wheat grains. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n. 10, p. 1973–82, 2005.
- 116 ZHU, Z.; TAIN, R.C. A study of decomposin of behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in soultion. **Candaian Journal of Chemistry**, v. 81, n. 10, p. 1044–1050, 2003.

- 117 SIROTTI, F.; DE SANTIS, M.; ROSSI, G. Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides. **Physical Review B**, v. 48, n. 11, p. 8299–8306, 1993.
- 118 MORGAN, S.; WILLIAMS, R. An XPS study of thin Pt and Ir silicide overlayer formation. **Applied Surface Science**, v. 58, p. 493–500, 1992.
- 119 GROSS, TH.; RAMM, M.; SONNTAG, H.; UNGER, W.; WEIJERS, H.M.; ADEM, E.H. An XPS analysis of different SiO₂ modifications employing a C 1s as well as an Au 4f_{7/2} static charge reference. **Surface and Interface Analysis**, v. 18, n. 1, p. 59–64, 1992.
- 120 RUIZ, P.; DELMON, B.; KOCH, B.; CASTILLO, R. Influence of preparation methods on the texture and structure of titania supported on silica. **Journal of Materials Chemistry**, v.4, p. 903–906, 1994.
- 121 GIL-LLAMBIAS, F.J.; ESCUDEY-CASTRO, A.M. Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 9, p. 478–479, 1982.
- 122 WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. 734p.
- 123 DA SILVA, L.R.D.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M.C.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; DE CASTRO, S.C. Highly dispersed titanium(IV) oxide on α-cellulose surface: An XPS, SEM, and XRD study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 10, p. 1669–1673, 1995.
- 124 ANTCLIFF, K.L.; MURPHY, D.M.; GRIFFITHS, E.; GIAMELLO, E. The interaction of H₂O₂ with exchanged titanium oxide systems (TS-1, TiO₂, [Ti]-APO-5, Ti-ZSM-5). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 19, p. 4306–4316, 2003.
- 125 EWING, G. **Analytical instrumentation handbook**. New York: Marcel Dekker, 2005. 375p.
- 126 BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and scattering of light by small particles**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 530p.
- 127 TOMPKINS, H.; MCGAHAN, W. **Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide**. New York: Wiley-Interscience, 1999. 235p.
- 128 DJURISIC, A.B.; LI, E.H. Modeling the index of refraction of insulating solids with a modified lorentz oscillator model. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5291–5297, 1998.
- 129 DJERDJ, I.; TONEJC, A.M. Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, n. 1-2, p. 159–174, 2006.
- 130 HEARNE, G.; ZHAO, J.; DAWE, A.; PISCHEDDA, V.; MAAZA, M.; NIEUWOUDT, M.; KIBASOMBA, P.; NEMRAOUI, O.; COMINS, J.; WITCOMB, M. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A Raman spectroscopy study at high pressure. **Physical Review B**, v. 70, n. 13, p. 134102, 2004.

- 131 OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectra of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978.
- 132 THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase Characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. **Kasetsart Journal :Natural Science**, v. 42, p. 357–361, 2008.
- 133 LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207–219, 1998.
- 134 YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v.43, p.2085–2103, 2008.
- 135 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technolog**. Park Ridge: Royes, 2001. p. 691–753.
- 136 YU, J.; DAI, G.; CHENG, B. Effect of crystallization methods on morphology and photocatalytic activity of anodized TiO₂ nanotube array films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 19378–19385, 2010.
- 137 EGERTON, R.F. **Physical principles of electron microscopy**. Boston: Springer, 2005. 202p.
- 138 LI, B.; ZUO, J. The development of epitaxy of nanoclusters on lattice-mismatched substrates: Ag on H–Si (111) surfaces. **Surface Science**, v. 520, p. 7–17, 2002.
- 139 PARKS, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous Hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, v. 65, n. 2, p. 177–198, 1965.
- 140 HU, Y.; TSAI, H.-L.; HUANG, C.-L. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 5, p. 691–696, 2003.
- 141 BOKHIMI, X.; MORALES, A.; PEDRAZA, F. Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 169, n. 2, p. 176–181, 2002.
- 142 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.
- 143 HIRANO, M.; OTA, K.; IWATA, H. Formation of Anatase (TiO₂)/Silica (SiO₂) composite Nanoparticles with high phase stability of 1300°C from acidic solution by hydrolysis under hydrothermal condition. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 3725–3732, 2004.
- 144 KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; GILBERT, S.E.; KLEMENZ, C.; SCHEEL, H.J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 28, p. 6716–6723, 1996.

- 145 MURASHKEVICH, A.N.; LAVITSKAYA, A.S.; BARANNIKOVA, T.I.; ZHARSKII, I.M. Infrared absorption spectra and structure of TiO₂-SiO₂ composites. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 75, n. 5, p. 730–734, 2008.
- 146 SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies: Table and Charts**. New York: John Wiley, 2001. 747p.
- 147 GAO, X.; WACHS, I.E. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 233–254, 1999.
- 148 DIEBOLD, U.; MADEY, T. TiO₂ by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 4, n. 3, p. 227–234, 1996.
- 149 XU, Y.; LANGFORD, C. UV-or visible-light-induced degradation of X₃B on TiO₂ nanoparticles: the influence of adsorption. **Langmuir**, v. 17, p. 897–902, 2001.
- 150 SHEN, Z.-Y.; LI, L.-Y.; LI, Y.; WANG, C.-C. Fabrication of hydroxyl group modified monodispersed hybrid silica particles and the h-SiO₂/TiO₂ core/shell microspheres as high performance photocatalyst for dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 196–201, 2011.
- 151 BILMES, S.A.; MANDELBAUM, P.; ALVAREZ, F.; VICTORIA, N.M. Surface and electronic structure of titanium dioxide photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9851–9858, 2000.
- 152 KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 18, p. 5196–5201, 1988.
- 153 KIM, C.; LAD, R.; TRIPP, C.P. Interaction of organophosphorous compounds with TiO₂ and WO₃ surfaces probed by vibrational spectroscopy. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 76, p. 442–448, 2001.
- 154 HADJIIVANOV, K. I.; KLISSURSKI, D.G.; DAVYDOV, A.A. Study of phosphate-modified TiO₂ (anatase). **Journal of Catalysis**, v. 116, n. 2, p. 498–505, 1989.
- 155 ANTONY, K.J.; SHANMUGAM, R.; MAHALAKSHMI, R.; VISWANATHAN, B. XPS and IR spectral studies on the structure of phosphate and sulphate modified titania – A combined DFT and experimental study. **Indian Journal of Chemistry**, v. 49A, p. 9–17, 2010.
- 156 BRIDGEMAN, A.J. Density functional study of the vibrational frequencies of a Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v. 287, p. 55–69, 2003.
- 157 WU, H.-D.; WU, I.-D.; CHANG, F.-C. The interaction behavior of polymer electrolytes composed of poly (vinyl pyrrolidone) and lithium perchlorate (LiClO₄). **Polymer**, v. 42, p. 555–562, 2001.

- 158 PEARSON, A.; BHARGAVA, S.K.; BANSAL, V. UV-switchable polyoxometalate sandwiched between TiO₂ and metal nanoparticles for enhanced visible and solar light photocatalysis. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9245–52, 2011.
- 159 OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectra of Anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978.
- 160 ZHANG, W.; HE, Y.; ZHANG, M.S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, p. 912–916, 2000.
- 161 CHOI, H.C.; JUNG, Y.M.; KIM S.B.; Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005.
- 162 BARUD, H.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MARTINES, M.A.U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R.F.C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Bacterial cellulose–silica organic–inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 363–367, 2007.
- 163 BROWN, G.M.; NOE-SPIRLET, M.R.; BUSING, W.R.; LEVY, H.A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, (H₅O₂⁺)₃(PW₁₂O₄₀³⁻). The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 1038–1046, 1977.
- 164 LO, P.-H.; TSAI, W.-T.; LEE, J.-T.; HUNG, M.-P. The electrochemical behavior of electroless plated Ni-P alloys in concentrated NaOH solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 1, p. 91, 1995.
- 165 RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y.; DE CASTRO, S.C.; TORRIANI, I.C. L.; CAVALCANTI, L. P. Zirconium dioxide supported on .alpha.-cellulose: synthesis and characterization. **Langmuir**, v. 10, n. 11, p. 4357–4360, 1994.
- 166 BEAMSON, G.; BRIGGS, D. **High resolution XPS of organic polymers** : The scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley, 1992. 306p.
- 167 SALIMIAN, S.; DELFINO, M. Removal of native silicon oxide with low-energy argon ions. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 7, p. 3970, 1991.
- 168 JALIL, P. A study of the stability of tungstophosphoric acid, H₃PW₁₂O₄₀, using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 217, p. 292–297, 2003.
- 169 GRÜNERT, W.; FELDHAUS, R.; ANDERS, K. SHPIRO, E.S.; ANTOSHIN, G.V.; MINACHEV, KH.M. A new facility for inert transfer of reactive samples to XPS equipment. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 40, n. 2, p. 187–192, 1986.

- 170 EDWARDS, J.C.; THIEL, C.Y.; BENAC, B.; KNIFTON, J.F. Solid-state NMR and FT-IR investigation of 12-tungstophosphoric acid on TiO₂. **Catalysis Letters**, v. 51, p. 77–83, 1998.
- 171 POPE, M.T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. 180p.
- 172 PAPACONSTANTINOU, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical Society Reviews**, v. 18, n. c, p. 1–31, 1989.
- 173 YOON, M.; CHANG, J.A.; KIM, Y.; CHOI, R.C. Heteropoly acid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2539–2545, 2001.
- 174 LINDSTRÖM, H.; RENSMO, H.; LINDQUIST, S.-E.; HAGFELDT, A.; HENNINGSSON, A.; SÖDERGREN, S.; SIEGBAHN, H. Redox properties of nanoporous TiO₂ (anatase) surface modified with phosphotungstic acid. **Thin Solid Films**, v.323, p.141–145, 1998.

Apêndices

Apêndice 1 – Dados de difração de TiO₂ (anatase e rutilo)

Phase classification		Diffraction data					
Name	Titanium Oxide	Published diffraction lines					
Mineral Name	Anatase, syn						
Formula	TiO ₂	d [Å]	Int.	hkl			
Pearson symbol	ti12	3.52	100	1 0 1			
I/I _{cor}	3.3	2.431	10	1 0 3			
Quality	* (Excellent)	2.378	20	0 0 4			
JCPDS:	21-1272	2.332	10	1 1 2			
Bibliographic data		1.892	35	2 0 0			
		1.6999	20	1 0 5			
		1.6665	20	2 1 1			
		1.493	4	2 1 3			
		1.4808	14	2 0 4			
		1.3641	6	1 1 6			
		1.3378	6	2 2 0			
		1.2795	<2	1 0 7			
		1.2649	10	2 1 5			
		1.2509	4	3 0 1			
Crystal structure		1.1894	<2	0 0 8			
		1.1725	2	3 0 3			
		1.1664	6	2 2 4			
		1.1606	4	3 1 2			
		1.06	2	2 1 7			
		1.0517	4	3 0 5			
		1.0436	4	3 2 1			
		1.0182	2	1 0 9			
		Published crystallographic data					
Space group		I41/amd (141)					
Crystal system		tetragonal					
Cell parameters		a=3.7852 Å c=9.5139 Å					
Cell volume		136.31 Å ³					
Z		4					

Phase classification		Diffraction data				
Name	Titanium Oxide	Published diffraction lines				Remark
Mineral Name	Rutile, syn					
Formula	TiO ₂	d [Å]	Int.	hkl		
Pearson symbol	tiP6	3.247	100	1 1 0		
I/I _{cor}	3.4	2.487	50	1 0 1		
Quality	* (Excellent)	2.297	8	2 0 0		
JCPDS:	21-1276	2.188	25	1 1 1		
Bibliographic data		2.054	10	2 1 0		
		1.6874	60	2 1 1		
		1.6237	20	2 2 0		
		1.4797	10	0 0 2		
		1.4528	10	3 1 0		
		1.4243	2	2 2 1		
		1.3598	20	3 0 1		
		1.3465	12	1 1 2		
		1.3041	2	3 1 1		
		1.2739	1	3 2 0hkl corrected by editor. Spacing i		
Crystal structure		1.2441	4	2 0 2		
		1.2006	2	2 1 2		
		1.1702	6	3 2 1		
		1.1483	4	4 0 0		
		1.1143	2	4 1 0		
		1.0936	8	2 2 2		
		1.0827	4	3 3 0		
		1.0425	6	4 1 1		
		1.0364	6	3 1 2		
		1.0271	4	4 2 0		
Published crystallographic data		1.0167	<1	3 3 1hkl corrected by editor. Spacing i		
		0.9703	2	4 2 1		
Space group		P42/mnm (136)				
Crystal system		tetragonal				
Cell parameters		a=4.5933 Å c=2.9592 Å				
Cell volume		62.43 Å ³				
Z		2				

Phase classification		Published diffraction lines				Diffraction data	
Name	Titanium Oxide	d [Å]	Int.	hkl	Remark		
Mineral Name	Rutile, syn	3.247	100	1 1 0			
Formula	TiO ₂	2.487	50	1 0 1			
Pearson symbol	tP6	2.297	8	2 0 0			
I/I _{cor}	3.4	2.188	25	1 1 1			
Quality	* (Excellent)	2.054	10	2 1 0			
JCPDS:	21-1276	1.6874	60	2 1 1			
		1.6237	20	2 2 0			
		1.4797	10	0 0 2			
		1.4528	10	3 1 0			
		1.4243	2	2 2 1			
		1.3598	20	3 0 1			
		1.3465	12	1 1 2			
		1.3041	2	3 1 1			
		1.2739	1	3 2 0 hkl corrected by editor. Spacing i			
		1.2441	4	2 0 2			
		1.2006	2	2 1 2			
		1.1702	6	3 2 1			
		1.1483	4	4 0 0			
		1.1143	2	4 1 0			
		1.0936	8	2 2 2			
		1.0827	4	3 3 0			
		1.0425	6	4 1 1			
		1.0364	6	3 1 2			
		1.0271	4	4 2 0			
		1.0167	<1	3 3 1 hkl corrected by editor. Spacing i			
		0.9703	2	4 2 1			
Bibliographic data							
Publication							
Reference	, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 7 , 83 (1969)						
Crystal structure							
Published crystallographic data							
Space group	P4 ₂ /mnm (136)						
Crystal system	tetragonal						
Cell parameters	a=4.5933 Å c=2.9592 Å						
Cell volume	62.43 Å ³						
Z	2						

Apêndice 2 – Os quatro tipos de isotermas usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio

Fonte: LEOFANTI. G.,1998 (Referência [133])

Apêndice 3 – Classificação de tipos de histereses de acordo com a classificação da IUPAC

Fonte: LEOFANTI. G.,1998 (Ref [133]) e GREGG S. J.; SING, K. S. W.; *Academic Press, London*, (1967)

Apêndice 4 – O cálculo da quantidade de isopropóxido de titânio (IV) (TIP) necessária para formar uma camada de cerca de 10 nm sobre a superfície de todas as partículas de SiO₂ em 0,2 g de amostra de sílica com um diâmetro médio(d) das partículas de 202 nm:

- (i) A *área* de uma nanopartículas (A_{1NP}) de SiO₂ conforme determinado pela fórmula: $A_{1NP} = \pi d^2 = \pi \times (202 \times 10^{-7})^2 = 1,28 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$
- (ii) O *volume* de uma nanopartículas (V_{1NP}) de SiO₂ conforme determinado pela fórmula: $V_{1NP} = 1/6 (\pi d^3) = 4,31 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$
- (iii) A *massa* de uma nanopartículas (M_{1NP}) de SiO₂ conforme determinado pela fórmula: $M_{1NP} = V \times \text{densidade} = 4,31 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \times 2,2 \text{ g.cm}^{-3} = 9,49 \times 10^{-15} \text{ g}$
- (iv) O número de NPs de SiO₂ em 0,2 g = $0,2 \text{ g} / 9,49 \times 10^{-15} \text{ g} = 2,10 \times 10^{13}$ partículas
- (v) A *área Total* de $2,10 \times 10^{13}$ partículas de sílica (~0,2 g SiO₂) = $1,28 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \times 2,10 \times 10^{13} = 26962 \text{ cm}^2$
- (vi) O *volume* de TiO₂ (V_{TiO2}) requerido para formar uma camada de 10 nm na superfície de todas as partículas de SiO₂, com uma área total de 26880 cm² = $V_{TiO2} = 26880 \text{ cm}^2 \times 10 \times 10^{-7} \text{ cm} = 0,027 \text{ cm}^3$
- (vii) A correspondente *massa* de TiO₂ = $V_{TiO2} \times \text{density} = 0,026 \text{ cm}^3 \times 3,9 \text{ g cm}^{-3} = 0,10 \text{ g}$
- (viii) O *número de moles* de TiO₂ = $0,10 \text{ g} / 80 \text{ g.mol}^{-1} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ moles}$
- (ix) Correspondente *número de moles* de isopropóxido de titânio = $1,31 \times 10^{-3} \text{ moles}$
- (x) A *Massa de isopropóxido* de titânio = $M_{TiP} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 284,26 \text{ g.mol}^{-1} = 0,37 \text{ g}$
- (xi) O *volume de isopropóxido* de titânio = $V_{TiP} = 0,37 \text{ g} / 0,955 \text{ g.cm}^{-3} = 0,39 \text{ cm}^3$ (densidade = $0,955 \text{ g.cm}^{-3}$)
- (xii) O *volume de isopropóxido* de titânio (97%) = $0,403 \text{ cm}^3$

Resumindo tudo, 403 µL isopropóxido de titânio (IV) (98%) é necessário para formar uma camada de cerca de 10 nm na superfície de todos os $2,1 \times 10^{13}$ partículas de SiO₂ (diâmetro médio= 202 nm) contido em 0,2 g de pó de sílica. Ou seja, as amostras de CS-422 pode ter uma espessura da casca de TiO₂ de cerca de 10 nm.