

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ANDRÉ AVANCINI BERNARDES

RELAÇÃO DOS DEFEITOS CRISTALINOS E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS
INTERFACES COM A EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 DURANTE A
DOPAGEM COM IODETO OU ÓXIDO DE NIÓBIO

São Paulo

2023

ANDRÉ AVANCINI BERNARDES

RELAÇÃO DOS DEFEITOS CRISTALINOS E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS
INTERFACES COM A EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DO TiO₂ DURANTE A
DOPAGEM COM IODETO OU ÓXIDO DE NIÓBIO

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2023

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.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 14 de agosto de 2023

Assinatura do autor: _____



Assinatura do orientador: _____



Catlogação-na-publicação

Bernardes, André Avancini

Relação dos defeitos cristalinos e da composição química das interfaces com a eficiência fotocatalítica do TiO_2 durante a dopagem com iodeto ou óxido de nióbio / A. A. Bernardes -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

97 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.I- TiO_2 2.Nb- TiO_2 3.Fotocatálise 4.Defeitos 5.Segregação interfacial
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

BERNARDES, A. A. Relação dos defeitos cristalinos e da composição química das interfaces com a eficiência fotocatalítica do TiO₂ durante a dopagem com iodeto ou óxido de nióbio. 2023. 97 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2023.

Aprovado em: 30 de junho de 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Douglas Gouvêa
Instituição: Escola Politécnica – Universidade de São Paulo
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca
Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza
Instituição: Universidade Federal do ABC
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves
Instituição: Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes
Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Julgamento: Aprovado

Dedico este trabalho a todos os professores que passaram por todas as fases do meu aprendizado.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi feito a muitas mãos. Não na escrita, propriamente dita, mas na prática laboratorial, planejamento de experimentos, discussão de ideias e apoio emocional. A todos que estiveram presentes nesses momentos, da melhor forma que puderam, eu agradeço.

Agradeço à minha família, meus pais e minha irmã pela educação dada, exemplos e por proporcionar o apoio essencial para a conclusão desta tese. Agradeço a Deus por me permitir trabalhar e me dedicar ao que eu amo.

Agradeço especialmente ao meu orientador prof. Dr. Douglas Gouvêa, que abriu as portas do seu laboratório e possibilitou que eu participasse de projetos ambiciosos e desafiadores, compartilhou seu conhecimento e sua visão sobre a ciência. Também agradeço aos colegas do Laboratório de Processos Cerâmicos: Ana, Anderson, André Silva, Bruno, Cátia, Débora, Gustavo, Giovanna, Henry, Laura Bonatti, Laura Maragno, Lorena, Matheus, Raphael e Renata pelas ajudas, discussões sempre construtivas e apoio durante todo o projeto.

Agradeço à Universidade de São Paulo, Escola Politécnica e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela infraestrutura fornecida e contribuição para a conclusão deste trabalho. Aos funcionários administrativos, técnicos e demais professores do departamento pela resolução dos inúmeros problemas que surgiram ao longo do caminho e pelos ensinamentos. Também agradeço aos colegas de pós-graduação pelos momentos vividos, tanto aos de presença passageira, como aos que ficarão pelo resto da vida.

Agradeço ao prof. Dr. Ricardo Castro pela colaboração em diversos trabalhos e ensinamentos. Ao prof. Dr. Fabio Fonseca e sua equipe no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelas diversas colaborações e orientações com experimentos. Ao prof. Dr. Pedro Vidinha e sua equipe no Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelos ensinamentos na área de catálise. À prof. Dra. M. Teresa Lamy e Dr. Evandro L. Duarte do Laboratório de Biomembranas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela assistência com procedimentos experimentais.

Ao Lawrence Berkeley National Laboratory, à Dra. Junko Yano, Dr. Vittal Yachandra, Dr. Jan Kern e respectivas equipes do Molecular Biophysics & Integrated Bioimaging Division por me receberem tão bem, contribuírem tão generosamente com a minha formação e permitirem que eu utilizasse a infraestrutura do Liquid Sunlight Alliance, Advanced Light Source e do Stanford Synchrotron Radiation Lightsource.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Programa Institucional de Internacionalização – PRINT (88887.694655/2022-00) pelo

financiamento do doutorado sanduíche. Ao Research Centre for Greenhouse Gas Innovation – RCGI, financiado pela FAPESP (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e pela Shell Brasil, e à Fundação de Apoio a Universidade de São Paulo – FUSP (projeto 314131) pelo financiamento desta tese de doutorado.

“Aquele foi um dia memorável para mim, pois provocou grandes mudanças em minha vida. Mas acontece o mesmo com a vida de qualquer um. Imagine escolher um dia específico, e pensar em como ele poderia ter sido diferente. Pare um pouco, leitor, e pense por um momento na longa corrente de ferro ou de ouro, de espinhos ou de flores, que nunca o teria tocado, se, em certo dia memorável, o primeiro elo não se tivesse formado.”

Charles Dickens, Grandes esperanças

RESUMO

De acordo com o Compendium of Chemical Terminology, fotocatalise é a mudança na cinética de uma reação química ou em seu início devido à absorção de luz na presença de uma substância, o fotocatalisador. A reação depende não apenas do fotocatalisador em si, mas também das condições da reação. Parâmetros como o *band gap* do fotocatalisador, tamanho de partícula, sítios ativos na superfície e taxa de separação e recombinação do par elétron-buraco são os mais estudados para otimizar a fotocatalise. A adição de dopantes pode alterar a microestrutura e estrutura eletrônica do fotocatalisador e alterar suas propriedades de interface, levando à criação de defeitos e a funcionalização de superfície, que são as principais estratégias para a produção de fotocatalisadores eficientes. Os defeitos podem estreitar o *band gap* dos materiais, criando níveis de energia intermediários, enquanto a segregação de dopantes na superfície e nos contornos dos grãos pode modificar os sítios ativos para catálise e alterar a condutividade dos contornos dos grãos, respectivamente. Contudo vários aspectos estruturais e da química das interfaces têm sido considerados como fatores menores. Neste trabalho, a degradação fotocatalítica do acetaminofeno foi avaliada em função da dopagem do anatásio TiO_2 utilizando-se iodo e nióbio. Os resultados foram interpretados em função da presença de defeitos na superfície do material, nos contornos de grão e relacionados as propriedades ópticas e elétricas das amostras. Verificou-se que o iodo não segregou nas interfaces do TiO_2 , sendo eliminado durante a síntese do fotocatalisador. Apesar desse comportamento, houve a geração de defeitos nas interfaces do semicondutor nanoestruturado, com segregação de espécies Ti^{3+} nos contornos de grão e vacâncias de oxigênio na superfície, o que prejudicou sua atividade fotocatalítica e aumentou sua resistividade elétrica. Em compensação, o Nb segregou na superfície e nos contornos de grão, o que permitiu o controle da microestrutura do material, porém gerou defeitos no fotocatalisador. Esses defeitos foram responsáveis pela alteração de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas do anatásio. A intensidade dos sinais de EPR, refletância no UV-Vis e a cor dos pós variaram com a dopagem até a concentração de 1,00 % mol de Nb, passando a ter um comportamento em outra direção para as amostras de 3,00 e 5,00 % mol de Nb, evidenciando que a dopagem com íons tem maior influência nas propriedades microestruturais do material, enquanto outras propriedades sofrem influência maior da estrutura de defeitos do fotocatalisador.

Palavras-chave: I- TiO_2 ; Nb- TiO_2 , fotocatalise; defeitos; segregação interfacial.

ABSTRACT

According to the Compendium of Chemical Terminology, photocatalysis refers to the alteration in the rate of a chemical reaction or its initiation caused by light absorption in the presence of a substance known as the photocatalyst. The photoreaction is influenced not only by the photocatalyst itself but also by the reaction conditions. Several parameters, such as the band gap of the photocatalyst, particle size, surface active sites, and electron-hole separation and recombination rate, have been extensively studied to optimize photocatalysis. The introduction of dopants can alter the microstructure and electronic properties of the photocatalyst, thereby affecting its interface characteristics. The creation of defects and surface functionalization are key strategies employed to produce efficient photocatalysts. Defects can narrow the material's band gap, leading to the formation of new energy levels. In addition, dopant segregation at the surface and grain boundaries can modify the active sites for catalysis and the grain boundary conductivity, respectively. However, several structural and chemical aspects of interfaces have been considered minor factors. In this study, the photocatalytic degradation of acetaminophen was evaluated in relation to the doping of anatase TiO_2 with iodine and niobium. The results were interpreted based on the presence of defects on the TiO_2 surface and at grain boundaries and evaluated concerning their correlation with optical and electrical properties. It was observed that iodine did not segregate at the TiO_2 interface, as it was eliminated during the photocatalyst synthesis. However, defects were still generated at the nanostructured semiconductor interfaces. Ti^{3+} species segregated at the grain boundaries and oxygen vacancies segregated at the surface, which impaired the photocatalyst activity and increased its electrical resistivity. Conversely, niobium segregated at the photocatalyst surface and grain boundaries, allowing for control over the material's microstructure, but generating defects. These defects were responsible for changes in the optical, electrical, and photocatalytic properties of anatase. The EPR signals intensity, UV-Vis reflectance, and the color of the powders varied with doping up to 1.00 mol % Nb, following a trend in another direction for samples 3.00 and 5.00 mol % Nb. This new behavior shows that doping with ions has a greater influence on the material's microstructural properties, while other properties are more influenced by the structure of defects in the photocatalyst.

Keywords: I doped TiO_2 ; Nb doped TiO_2 photocatalysis; defects; interfacial segregation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama esquemático proposto para a reação de fotossíntese artificial. (Adaptado de Zhang ⁷).....	16
Figura 2 – configuração das bandas de energia para um doador (a), receptor (c) e o respectivo mecanismo de excitação eletrônica (b) e (d). (adaptado de Callister ²⁴).....	23
Figura 3 - Estrutura cristalina do rutilo e do anatásio no modelo de esferas (vermelhas oxigênio; cinzas Ti) e octaedros TiO ₆ . (Adaptado de Jupille J, Thornton G. ³¹)	24
Figura 4 – Tipos de defeitos puntiformes: a) rede do TiO ₂ sem defeitos; b) átomo intersticial; c) vacância de oxigênio; d) vacância de Ti; e) átomo substitucional no lugar do O; f) átomo substitucional no lugar do Ti. (Adaptado de Jupille J, Thornton G. ³¹)	25
Figura 5 – (a) Diagrama esquemático de defeitos de superfície. (b) Imagem feita por STM (150 por 150 Å) da superfície (110) do rutilo mostrando a adsorção de átomos de O em defeitos. (Adaptado de Jupille J, Thornton G. ³¹)	26
Figura 6 - Esquema ilustrativo de uma reação de fotocatalise utilizando-se o TiO ₂ como catalisador e o CO ₂ e H ₂ O como reagentes. (Adaptado de Ola & Maroto-Valer ⁴⁰)	29
Figura 7 - Posição das bandas de energia de alguns semicondutores em relação ao potencial redox da reação de quebra da molécula da água. (Adaptado de Colón ⁴⁴).....	30
Figura 8. Figura esquemática das regiões XANES e EXAFS estudadas na espectroscopia de absorção de raios X	43
Figura 9 – Diagrama esquemático do espaço de cores CIE L*a*b*	46
Figura 10. Espectros de refletância difusa exibindo a metodologia de estimativa do <i>band gap</i>	48
Figura 11. Difratoograma de raios X das amostras de TiO ₂ dopadas com I	52
Figura 12 - Análise de EDS das amostras de TiO ₂ puro e dopado com iodo.....	55
Figura 13 – (a) Modificação de cor nas amostras e (b) sistema de representação de cores CIE L*a*b* mostrando a mudança de cor nas amostras de TiO ₂ dopadas com I.....	56
Figura 14 – Espectros de refletância difusa mostrando a diminuição da refletância com a dopagem.....	58
Figura 15 - Espectro de EPR das amostras TiO ₂ 0,00% I, TiO ₂ 1,00 % I e TiO ₂ 5,00 % I.....	59
Figura 16 - Espectro de XPS de Ti 2p, O 1s e C 1s para as amostras TiO ₂ 5,00 % I. I 3d e Ti ³⁺ não foram detectados nas amostras pura e dopadas.....	61
Figura 17 - Espectro FTIR-DRIFT das amostras TiO ₂ pura e dopadas. A amostra TiO ₂ 5,00% I apresenta um aumento na intensidade de bandas referentes a grupos carbonila e carbonatos, principalmente em 2350 cm ⁻¹ e entre 1356 e 1377 cm ⁻¹ , respectivamente. 63	
Figura 18. Espectros de impedância eletroquímica mostrando o aumento de resistência elétrica com a dopagem	65
Figura 19. Curvas da cinética de fotodegradação do acetaminofeno	67

Figura 20. Difratoograma de raios X das amostras de TiO ₂ dopadas com Nb.....	69
Figura 21 - (a) Modificação de cor nas amostras e (b) sistema de representação de cores CIE L*a*b* mostrando a mudança de cor nas amostras de TiO ₂ dopadas com Nb.....	72
Figura 22. Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras dopadas com Nb.....	73
Figura 23. (a) Espectro de EPR das amostras TiO ₂ dopadas com Nb. (b) Detalhe da presença dos sinais nas amostras TiO ₂ 0,00% Nb, TiO ₂ 0,05% Nb, TiO ₂ 0,10% Nb e TiO ₂ 5,00% Nb.....	74
Figura 24. Medidas de impedância das amostras TiO ₂ 0,00% Nb, 1,00% Nb e 5,00% Nb.....	76
Figura 25. Espectros de XPS mostrando a presença Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ e Nb ⁵⁺ nas amostras dopadas com Nb.....	77
Figura 26. Área sob a curva de XPS do Nb ⁵⁺ em função da concentração de Nb.....	78
Figura 27. Espectros XAS das amostras TiO ₂ dopadas com Nb e o padrão Nb ₂ O ₅	78
Figura 28. Região XANES dos espectros XAS das amostras TiO ₂ dopadas com Nb e o padrão Nb ₂ O ₅	79
Figura 29. Espectros de transformada de Fourier no espaço real (R) da região EXAFS das amostras TiO ₂ dopadas com Nb e do padrão de Nb ₂ O ₅	80
Figura 30. Ajustes calculados em relação aos espectros experimentais obtidos para as amostras TiO ₂ dopadas com Nb.....	80
Figura 31. Curvas da cinética de fotodegradação do acetaminofeno.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração alvo de I durante a síntese dos fotocatalisadores e a nomenclatura usada para as amostras TiO ₂ – I ao longo do texto	36
Tabela 2 – Concentração alvo de Nb durante a síntese dos fotocatalisadores e a nomenclatura usada para as amostras TiO ₂ – Nb ao longo do texto.....	36
Tabela 3 – Valores de tamanho de cristalito, área de superfície específica, densidade, área de contorno de grão e relação ACG/ASE das amostras de anatásio dopadas com iodo mostrando a influência da composição química	53
Tabela 4 – Estimativas do <i>band gap</i> das amostras de TiO ₂ obtidas pelo método de Tauc	58
Tabela 5 – Espécies identificadas nos espectros DRIFT das amostras de fotocatalisador e suas bandas de vibração	63
Tabela 6 - Valores de tamanho de cristalito, área de superfície específica, densidade, área de contorno de grão e relação ACG/ASE das amostras de anatásio dopadas com nióbio..	69
Tabela 7 – Parâmetros de rede das amostras de TiO ₂ dopadas com Nb.....	70
Tabela 8 – Composição química das amostras de TiO ₂ dopadas com Nb, medida por XRF...	71
Tabela 9 - Estimativas do band gap das amostras de TiO ₂ dopadas com Nb obtidas pelo método de Tauc	73
Tabela 10 - Sinais identificados em espectros de EPR para o TiO ₂ sob diferentes condições de processamento e iluminação	74
Tabela 11 - Fator de Debye Waller das amostras TiO ₂ dopadas com Nb para o caminho de espalhamento do O1.1	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACG	Área de Contorno de Grão
ACT	Acetaminofeno
ASE	Área de Superfície Específica
AST	Área de superfície total
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de Valência
CG	Contornos de Grão
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
DRX	Difração de Raios X
DSB	<i>Double Schottky Barrier</i>
EDS	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIS	Eletrodo de Íon Seletivo
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
EY	<i>Electron Yield</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FY	<i>Fluorescence Yield</i>
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
ICP OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IR	<i>Infrared</i>
ISA	<i>Ionic Strength Adjustment Solution</i>
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
SSRL	<i>Stanford Synchrotron Radiation Lightsource</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
UV	Ultravioleta
XANES	<i>X-ray Absorption Near-Edge Structure</i>

XAS *X-Ray Absorption Spectroscopy*
XES *X-Ray Emission Spectroscopy*
XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_{sist}	Energia livre do sistema
ΔG_{bulk}	Energia livre do <i>bulk</i>
γ_i	Energia livre da interface
A_i	Área de interface
γ_{i0}	Energia da interface da matriz sem aditivo
Γ_i	Excesso de superfície
ΔH_{seg}	Entalpia de segregação
E_g	<i>Band gap</i>
V_o	Vacâncias de oxigênio
V_{Ti}	Vacâncias de Titânio
Ti_i	Intersticiais de titânio
O_i	Intersticiais de oxigênio
h	Constante de Planck
ν	Frequência
E	Potencial elétrico
E_0	Potencial elétrico de referência
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura absoluta
n	Carga do íon
F	Constante de Faraday
A	Atividade de íons
B	Campo magnético
g	Fator g
β	Magnéton de Bohr
m	Massa
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π
σ^2	Fator de Debye–Waller
$\mu(E)$	Coeficiente de absorção de energia
K	Coeficiente de absorção de luz
S	Coeficiente de espalhamento de luz
C_0	Concentração inicial

k_{pp0}	Constante cinética
D	Tamanho de cristalito
ρ	Densidade picnométrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	A TERMODINÂMICA DE NANOMATERIAIS	20
3.2	SEMICONDUCTORES	21
3.2.1	Portadores de cargas em semicondutores policristalinos	21
3.2.2	Defeitos em óxidos: o caso TiO ₂	23
3.2.3	Fotocatálise	27
3.2.4	TiO ₂ usado como fotocatalisador	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	SÍNTESE DO TIO₂	34
4.1.1	Preparação do precursor polimérico	34
4.1.2	Dopagem e calcinação do precursor polimérico.....	35
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	36
4.2.1	Difração de raios X.....	36
4.2.2	Medida de concentração de iodeto por eletrodo de íon seletivo.....	37
4.2.3	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	38
4.2.4	Fluorescência de raios X.....	38
4.2.5	Picnometria a gás.....	39
4.2.6	Adsorção de N ₂	40
4.2.7	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	40
4.2.8	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	41
4.2.9	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	42
4.2.10	Espectroscopia de absorção de raios X.....	42
4.2.11	Colorimetria.....	46
4.2.12	Espectroscopia de refletância difusa no Ultravioleta – Visível.....	47
4.2.13	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	49
4.2.14	Fotoatividade	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	TIO₂ – I	52
5.1.1	Caracterização estrutural	52
5.1.2	Caracterização química.....	54

	15
5.1.3 Caracterização física.....	56
5.2 TiO₂ – NB	68
5.2.1 Caracterização estrutural	68
5.2.2 Caracterização química.....	70
5.2.3 Caracterização física.....	71
6 CONCLUSÕES	83
7 REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis como carvão, petróleo e gás natural é uma grande preocupação de diversos setores da sociedade. Suas consequências são tema de debate nos programas governamentais dos principais países do mundo devido à sua relação com a emissão de gases de efeito estufa e aumento da temperatura média global. Ao longo dos últimos séculos, cerca de 80 % do consumo de energia mundial foi baseado em combustíveis fósseis e a previsão é de que o consumo aumente cerca de 50% até 2050^{1, 2}. Relatórios recentes do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC) propõem limitar o aumento de temperatura a um nível máximo de 2 °C em relação aos níveis pré-revolução industrial, com o objetivo de evitar consequências severas do aquecimento global. Porém, atingir esse objetivo requer uma redução drástica das emissões de CO₂ e uma transição da matriz energética mundial em direção a sistemas neutros em relação à emissão de CO₂³.

Uma possível solução para se alcançar a neutralidade nos níveis de emissão de CO₂ é a utilização desse gás como matéria-prima para a produção de combustíveis ou precursores químicos em um processo chamado fotossíntese artificial, imitando a natureza⁴. Essa possibilidade é discutida na literatura^{5, 6} e se baseia no processo da fotossíntese natural, que utiliza CO₂, água e energia solar na produção de moléculas orgânicas. A fotossíntese artificial converte energia solar em energia química e a armazena na forma de combustíveis sintéticos. A reação é iniciada quando radiação eletromagnética promove a separação de cargas elétricas que são utilizadas em reações de oxirredução, conforme figura 1⁷.

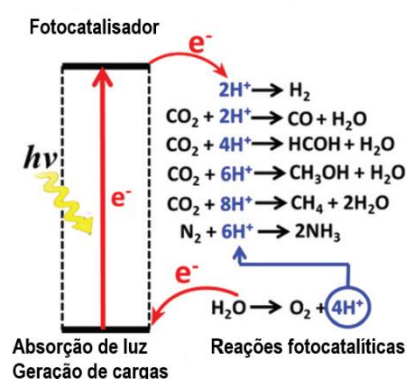


Figura 1 - Diagrama esquemático proposto para a reação de fotossíntese artificial. (Adaptado de Zhang⁷)

Até o momento, as reações de fotossíntese artificial não estão completamente desenvolvidas e questões que melhorem a sua eficiência ainda necessitam ser solucionadas. As

estratégias aplicadas passam pelo desenvolvimento de novos catalisadores, condições ideais de reação e o desenho eficiente de reatores e dispositivos de engenharia⁷.

A fotólise eletroquímica foi demonstrada por Honda e Fujishima⁸, na qual superfícies foto e cataliticamente ativas de partículas semicondutoras de TiO₂ foram utilizadas para a produção de H₂ e O₂, usando a luz como fonte de energia para realizar a fotólise da água em uma célula foto-eletroquímica, mas sem abordar a redução de CO₂.

Mais recentemente, alguns trabalhos demonstraram que a combinação de TiO₂ com moléculas organometálicas⁹, moléculas naturais derivadas da clorofila¹⁰, metais¹¹ ou semicondutores¹² promovem a fotossíntese artificial. Além disso, a produção de moléculas orgânicas como ácido fórmico e metanol, a partir da redução fotoelétrica de CO₂, foi demonstrada para vários semicondutores, como TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC e WO₃¹³. Portanto, a escolha do TiO₂ como óxido semiconductor nanoestruturado para este projeto foi feita pois este material é relativamente abundante e facilmente sintetizado por rotas químicas.

O CO₂ é um dos principais gases do efeito estufa ao se considerar volumes e, a possibilidade de utilizar processos que utilizam a luz solar como fonte de energia para recuperar parte do seu volume emitido, é um grande avanço na transição do uso de energias que dependem da queima de combustíveis fósseis para o uso de energias que não emitem CO₂, havendo principalmente a oportunidade de produzir matérias-primas de alto valor agregado a partir de resíduos de combustão e reações fotocatalíticas.

Os defeitos microestruturais relacionados às interfaces têm sido pouco considerados na estabilidade de tamanho das nanopartículas, bem como suas consequências para o controle das interfaces disponíveis para a fotocatalise e para a formação de defeitos nestas mesmas interfaces. De forma geral, a disponibilidade de cargas elétricas (elétrons e buracos) está relacionada à eficiência das reações químicas de catálise heterogênea. A estrutura de bandas de energia dos semicondutores aparece como primeira e importante contribuição, já que a excitação das cargas para a formação do par elétron-buraco depende do *band gap*. Contudo, outros fatores são relevantes e importantes, como a facilidade de transferência das cargas pelos íons ou átomos da superfície do catalizador para os reagentes adsorvidos e também o tempo de vida médio do par elétron-buraco. O primeiro pode ser modificado pela segregação de aditivos na superfície, sendo que estes íons aditivos podem apresentar maior capacidade de receber as cargas da ionização dos semicondutores advindas do *band gap*, formando um eficiente caminho de transferência dessas cargas para os reagentes. Por outro lado, a vida média dos portadores de carga depende do livre caminho médio nos semicondutores, ou seja, quanto maior o livre caminho médio dos portadores de carga, menor será a taxa de recombinação do par elétron-

buraco e maior o seu tempo de vida. Ao mesmo tempo, as interfaces sólido-sólido geradas pela agregação das partículas durante a síntese são regiões de recombinação que podem diminuir a disponibilidade de cargas para as reações e ao mesmo tempo gerar barreiras de potencial elétrico que são responsáveis por impedir a mobilidade dos portadores entre os grãos e, por isso, diminuir o livre caminho médio e o tempo de vida do par elétron-buraco.

Dessa forma, procura-se encontrar íons que segreguem na superfície do catalisador para gerar uma transferência de carga eficiente e, também, que diminuam a barreira de potencial no contorno de grão, aumentando o tempo de vida das cargas. Tanto o ânion iodeto como o cátion nióbio são conhecidos por diminuírem a resistência elétrica do TiO_2 , o que é geralmente atribuído à geração de cargas na banda de condução. Contudo, pouco tem sido investigado nesse sistema a respeito da capacidade que esses íons possuem em modificar a composição das interfaces.

Há um grande interesse no uso de reações de fotocatalise heterogênea para a redução de CO_2 e a formação de moléculas de alto valor comercial, bem como para a fotólise da água. A eficiência dos fotocatalisadores heterogêneos está geralmente relacionada ao comportamento elétrico do semicondutor, especialmente no que diz respeito ao tempo de recombinação do par elétron-buraco e ao potencial eletroquímico das reações. No entanto, nem sempre a etapa crucial na cinética das reações químicas está relacionada apenas à disponibilidade de cargas elétricas. A adsorção das espécies na superfície, a transferência de cargas da superfície para os reagentes, as reações de oxirredução envolvidas no processo e a migração dos portadores de carga dentro do semicondutor, que são responsáveis pelas reações fotocatalíticas, podem ser igualmente importantes no processo. Portanto, o estudo dessas características das interfaces dos nanomateriais é fundamental para a compreensão dessas reações e os limites que cada uma delas pode impor ao processo de fotocatalise.

2 OBJETIVOS

- Avaliar a formação de defeitos e a modificação das interfaces no TiO_2 com a dopagem por iodetos ou íons nióbio;
- Identificar as modificações estruturais, elétricas e fotocatalíticas do TiO_2 dopado por iodetos ou íons nióbio.
- Correlacionar a estrutura de defeitos do TiO_2 dopado com as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e fotocatalíticas do material;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A TERMODINÂMICA DE NANOMATERIAIS

Uma vez que os processos fotocatalíticos estão associados à superfície do fotocatalisador heterogêneo, é importante entender como essa superfície se comporta, de modo que o maior número possível de sítios de reação esteja disponível durante o processo. Nesse sentido, materiais particulados com tamanhos nanométricos são fortes candidatos a fotocatalisadores. Sua alta densidade de interface resultante do tamanho reduzido, em comparação com os materiais *bulk*, pode alterar significativamente algumas propriedades físicas e químicas relacionadas à microestrutura^{14, 15}, como difusão de soluto, solubilidade na rede, dureza ou resistência à fratura¹⁵.

Essas propriedades diferenciadas encontradas em materiais nanoestruturados fazem deles excelentes candidatos em aplicações que materiais tradicionais normalmente não podem ser usados. Frequentemente, essas novas aplicações compreendem a exposição do material a ambientes extremos, exigindo estabilidade estrutural, química e térmica. Porém, os contornos de grão (CG) são interfaces sólido-sólido de alta energia e a alta densidade de contornos de grão pode contribuir para o crescimento do grão, reduzindo a capacidade de aplicação de materiais nanocristalinos nestes ambientes. Portanto, a contribuição da energia de interface de materiais policristalinos nanoestruturados na energia livre de Gibbs total do sistema deve ser considerada. A energia livre total de uma partícula nanocristalina é definida por dois componentes: um referente ao volume do material, ΔG_{bulk} , e outro referente às interfaces do material, $\sum_i \gamma_i \Delta A_i$. Este último é composto por um termo associado à energia da interface, γ_i e a respectiva área de interface, A_i , de forma que os componentes referentes às interfaces são constituídos pelas contribuições das interfaces sólido-sólido e sólido-gás¹⁶ (equação 1).

$$\Delta G_{sist} = \Delta G_{bulk} + \sum_i \gamma_i \Delta A_i \quad (1)$$

A diminuição do termo $\sum_i \gamma_i \Delta A_i$ representa a redução da força motriz para o crescimento do grão, justificando a importância de se entender como alterar a energia de interface e prevenir o crescimento do grão. Termodinamicamente, a força motriz para o crescimento de grãos em óxidos nanoestruturados pode ser reduzida por meio da diminuição da energia das interfaces devido à segregação de dopantes nas interfaces do material¹⁶⁻¹⁹.

Um modelo que relaciona diretamente a segregação de dopantes nas interfaces do material com a diminuição da energia desta interface está representado pela equação 2²⁰⁻²³.

$$\gamma_i = \gamma_{i_0} - \Gamma_i \Delta H_{seg} \quad (2)$$

onde γ_i (J.m⁻²) representa a energia da interface após à segregação do dopante, γ_{i_0} representa a energia da interface da matriz sem aditivo, Γ_i (mol.m⁻²) representa o excesso de superfície do soluto segregado na interface e ΔH_{seg} (J.mol⁻¹) representa a entalpia de segregação na interface. Este modelo pode ser aplicado a sistemas diluídos, ou seja, quando o limite de solubilidade do dopante na interface não é atingido. Caso a concentração de dopante na interface ultrapasse esse limite, pode ocorrer a formação de uma segunda fase, o que alteraria as relações termodinâmicas entre a interface e sua composição química¹⁷.

Este conceito pode ser usado no desenvolvimento de semicondutores com baixas energias de contorno de grão e de superfície, proporcionando melhor controle da nanoestabilidade e das interfaces. Portanto, o controle do tamanho de partículas é possível durante a síntese de óxidos nanoestruturados a partir da segregação de dopantes nos contornos de grão. O excesso nos contornos de grão diminui a energia da interface sólido-sólido, como discutido na equação 2. Como consequência da diminuição do termo γ_i (para o contorno de grão esse termo é representado por γ_{CG}), ocorre a diminuição do termo $\sum_i \gamma_i \Delta A_i$ ($\sum_{CG} \gamma_{CG} \Delta A_{CG}$ para o contorno de grão). Um desenvolvimento análogo pode ser feito relacionando o excesso na superfície ao controle dessa interface, sendo uma importante estratégia na manipulação da porosidade do catalisador.

3.2 SEMICONDUTORES

3.2.1 Portadores de cargas em semicondutores policristalinos

De acordo com a capacidade de um material sólido conduzir corrente elétrica, este pode ser classificado como condutor, semicondutor ou isolante elétrico. Os condutores têm a condutividade elétrica mais elevada, enquanto os isolantes possuem a condutividade elétrica menor e os semicondutores têm uma condutividade elétrica intermediária. A principal característica que diferencia esse comportamento é a estrutura de banda eletrônica do material²⁴. Os semicondutores possuem bandas de energia distintas separadas por um *band gap* (E_g), uma

região de energia proibida que o elétron não pode ocupar e que deve ser superada para que o material conduza portadores de carga. Essas bandas de energia são chamadas de banda de valência (BV), o mais alto nível de energia ocupado, e a banda de condução (BC), o mais baixo nível de energia vazio²⁴. Os isolantes se diferenciam dos semicondutores pela largura do *band gap*. Enquanto os isolantes têm um *band gap* relativamente largo (>3 eV), os semicondutores têm um *band gap* mais estreito ($0,5 \text{ eV} < \text{band gap} < 3 \text{ eV}$)²⁴.

Nos semicondutores, para que um elétron ultrapasse o E_g e seja promovido da banda de valência para o estado vazio da banda de condução, deve ocorrer a absorção de energia (geralmente térmica ou luminosa) igual ou maior que a energia do *band gap*. A promoção de um elétron com carga $-e$ para a banda de condução deixará um vazio carregado positivamente na banda de valência, chamado de buraco, com carga $+e$ que pode participar de reações de oxidação, enquanto elétrons excitados podem participar de reações de redução.

O *band gap* dos semicondutores pode ser manipulado pela adição de dopantes no material, o que modifica suas propriedades ópticas e elétricas²⁵. Essa estratégia pode aumentar a condutividade geral do semicondutor, criando níveis de energia entre os limites do *band gap*. Se o dopante tiver uma valência positiva mais alta, este substitui um elemento da rede e se liga aos átomos vizinhos mais próximos, deixando um elétron extra fracamente ligado em um novo estado doador criado dentro do *band gap*, ligeiramente abaixo da BC. Esse tipo de semicondutor é conhecido como semicondutor do tipo n, que tem elétrons como os principais portadores de carga e requer uma energia menor do que o *band gap* para excitar um elétron doador para a BC. Diferentemente, se o dopante tiver uma valência positiva menor, uma ligação química é deixada incompleta, criando um estado aceitador dentro do *band gap*, ligeiramente acima da BV. Este novo nível pode receber um elétron da BV, que requer menor energia para ser excitado e deixa um buraco na BV. Esse tipo de semicondutor é conhecido como semicondutor do tipo p e tem buracos como os principais portadores de carga²⁴. A Figura 2 exibe os mecanismos de excitação eletrônica nas bandas de energia de semicondutores do tipo n e do tipo p.

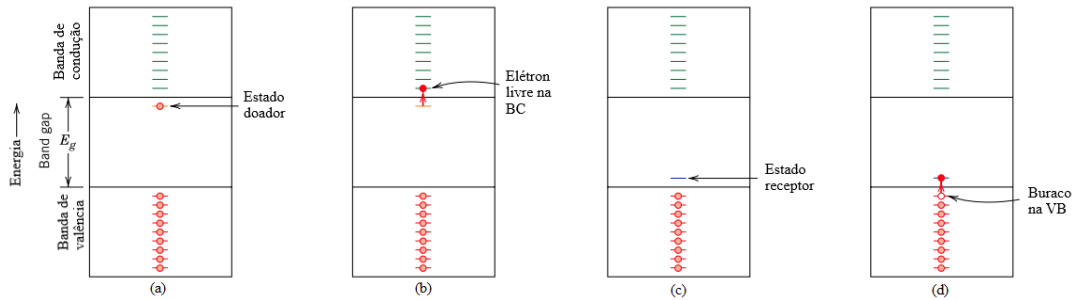


Figura 2 – configuração das bandas de energia para um doador (a), receptor (c) e o respectivo mecanismo de excitação eletrônica (b) e (d). (adaptado de Callister²⁴)

No estudo do comportamento do par elétron-buraco em semicondutores policristalinos, os contornos de grão desempenham um papel particularmente importante no controle da mobilidade dos portadores de carga. Como essas regiões apresentam diversos defeitos cristalográficos como vacâncias, interstícios ou ângulos de ligação distorcidos, estados eletrônicos com níveis de energia dentro do *band gap* podem se formar e atuar como centros de aprisionamento de portadores de carga²⁶. Um modelo usado em varistores é aplicado para descrever esta barreira nos contornos de grão²⁷. Elétrons presos por defeitos nos contornos de grão criam uma camada de carga negativa. Para manter a neutralidade elétrica, uma camada de carga positiva é criada em ambos os lados do contorno de grão, conhecida como camada de depleção. O campo eletrostático criado pela camada de depleção atua como uma barreira no contorno, conhecida como barreira Schottky (DSB, do inglês *Double Schottky Barrier*), impedindo o transporte de elétrons e buracos através do contorno de grão, aumentando o acoplamento e a recombinação de carga^{28, 29}. A segregação de solutos iônicos nos contornos de grão pode alterar o equilíbrio de cargas, aumentando ou diminuindo a condutividade elétrica da interface e, por consequência, do material²⁸.

3.2.2 Defeitos em óxidos: o caso TiO₂

TiO₂ é um óxido semicondutor que possui como principais polimorfos o rutilo, a bruquita e o anatásio. Apesar do rutilo ser reconhecidamente uma fase mais estável do que o anatásio, a mudança na estabilidade termodinâmica que ocorre entre a superfície e o *bulk* no TiO₂ favorece a formação de anatásio quando sua estrutura atinge escalas nanométricas³⁰. Tanto o rutilo como o anatásio possuem estrutura tetragonal com cada átomo de Ti em coordenação com seis átomos de oxigênio, formando um octaedro TiO₆, enquanto cada átomo de oxigênio se encontra em coordenação com três átomos de Ti, conforme exibido no esquema da figura 3.

As estruturas cristalinas do anatásio e do rutilo se diferenciam pelas distorções apresentadas no arranjo dos octaedros TiO_6 e na forma como esses octaedros estão ligados³¹.

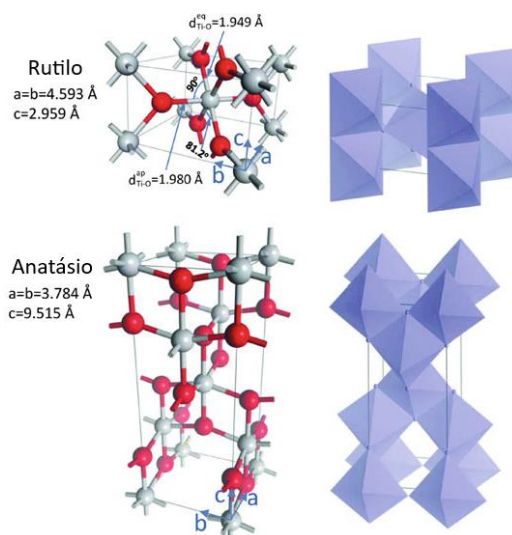


Figura 3 - Estrutura cristalina do rutilo e do anatásio no modelo de esferas (vermelhas oxigênio; cinzas Ti) e octaedros TiO_6 . (Adaptado de Jupille J, Thornton G.³¹)

Embora o rutilo tenha um *band gap* mais estreito do que o anatásio (3,0 eV e 3,2 eV respectivamente), o anatásio é a fase mais atrativa para fotocatalise devido à sua fotoatividade e elevada área de superfície específica comparado ao rutilo³². Além disso, o baixo custo de produção do TiO_2 , alta estabilidade química, elevada atividade fotocatalítica e baixa toxicidade o tornam um excelente fotocatalisador quando comparado a outros semicondutores³³.

Defeitos presentes no TiO_2 têm se mostrado extremamente relevantes em aplicações nas áreas de catálise, fotocatalise e eletrofotocatalise³⁴. Os defeitos no material podem influenciar processos catalíticos através da modificação da estrutura eletrônica do TiO_2 e alteração na forma de interação entre a superfície do catalisador e os reagentes. De acordo com suas dimensões, os defeitos nos sólidos podem ser classificados em quatro tipos: defeitos 0D (defeitos puntiformes), defeitos 1D (defeitos em linha), defeitos 2D (bidimensionais) e defeitos 3D (defeitos volumétricos). Defeitos puntiformes são da dimensão de um único átomo. Podem ser intersticiais, vacâncias (no TiO_2 podem ser vacâncias de Ti ou de O) ou defeitos substitucionais. Os defeitos mais prováveis são os substitucionais e vacâncias, já que a rede é muito compacta e difícil de acomodar íons em seus interstícios. A figura 4 exibe de forma esquemática os possíveis defeitos puntiformes no TiO_2 . Defeitos em linha, também conhecidos como discordâncias, se formam pela inserção de um plano atômico extra entre dois planos atômicos do cristal (discordância em cunha) ou pelo cisalhamento do cristal (discordância em

hélice). Defeitos de interface são os defeitos de empilhamento e contornos de grão, ou seja, com comprimento e largura mensuráveis. Defeitos volumétricos como poros e inclusões são maiores que os demais defeitos, chegando à escala de microns. O interior de nanotubos pode ser considerado um defeito volumétrico³¹.

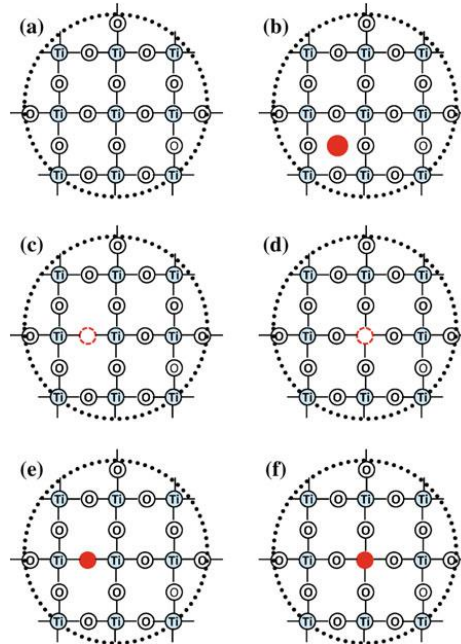


Figura 4 – Tipos de defeitos puntiformes: a) rede do TiO₂ sem defeitos; b) átomo intersticial; c) vacância de oxigênio; d) vacância de Ti; e) átomo substitucional no lugar do O; f) átomo substitucional no lugar do Ti.

(Adaptado de Jupille J, Thornton G³¹)

A interface entre um sólido e o ambiente (gás, líquido ou vácuo) tem o nome de superfície. Átomos na superfície, em geral, possuem número de coordenação menor do que os átomos no *bulk* e toda a superfície pode ser considerada um defeito 2D. Devido à descontinuidade encontrada na superfície, uma configuração energética diferente em relação ao *bulk* faz com que os átomos próximos da superfície geralmente não se encontrem na mesma posição assumida na estrutura cristalina do material, formando novas estruturas. Assim, a superfície é formada por terraços, que são separados por degraus e quinas, como visto na figura 5. Degraus e quinas são defeitos lineares 1D, enquanto nos terraços existem defeitos puntiformes, vacâncias, átomos adsorvidos e *clusters*. A figura 5b mostra uma imagem de microscopia de tunelamento com varredura (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) da superfície (110) do rutilo exposta ao oxigênio e submetida a um tratamento térmico a 393 K³⁵.

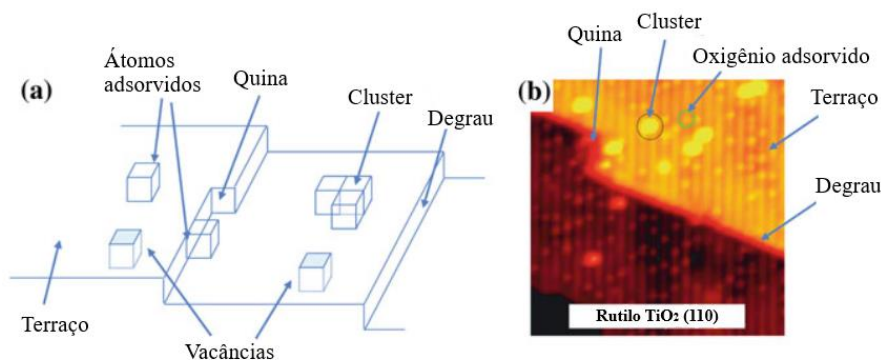


Figura 5 – (a) Diagrama esquemático de defeitos de superfície. (b) Imagem feita por STM (150 por 150 Å) da superfície (110) do rutilo mostrando a adsorção de átomos de O em defeitos. (Adaptado de Jupille J, Thornton G³¹)

Em geral existem quatro defeitos puntiformes mais comuns no TiO_2 : (1) Vacâncias de oxigênio (V_o) - falta de íon oxigênio na rede; (2) Vacâncias de Titânio (V_{Ti}) - o íon Ti está ausente da sua posição na rede; (3) Intersticiais de titânio (Ti_i) - o íon Ti está localizado em um sítio intersticial; e (4) Intersticiais de oxigênio (O_i) - o íon de oxigênio está localizado em um sítio intersticial³⁶. Diversos estudos apontam que as vacâncias de oxigênio são particularmente importantes na modificação do TiO_2 e suas propriedades, juntamente com outros defeitos como átomos intersticiais e cátions utilizados como dopantes que podem substituir o Ti na rede do material. Para se explorar a influência que os defeitos exercem sobre as propriedades eletrônicas do TiO_2 é importante conhecer a estrutura eletrônica desse material. A banda de valência de um cristal de TiO_2 ideal, ou seja, livre de defeitos ou dopantes, é formada por orbitais 2p do oxigênio e 3d do titânio. A banda de condução do TiO_2 é formada principalmente por orbitais 3d do titânio, que estão vazios. A formação de uma vacância de oxigênio deixa dois elétrons em excesso na rede do material. Uma vez que no TiO_2 os sítios de oxigênio possuem coordenação três com o Ti, os dois elétrons em excesso podem ocupar alguns dos três sítios de Ti mais próximos e/ou a vacância, formando um defeito localizado³⁶. Ao migrarem para o Ti, os elétrons ocupam parte dos orbitais 3d vazios e acabam contribuindo para a formação de níveis intermediários de energia^{37, 38}. Este é um exemplo de como a formação de defeitos do tipo Ti^{3+} ou vacâncias podem contribuir com a modificação de propriedades no material. No entanto, a presença de defeitos na rede do material faz com que a correlação da estrutura eletrônica do fotocatalisador com as suas propriedades esteja longe de ser trivial, e sua investigação pode exigir a utilização de técnicas de caracterização avançadas para uma descrição detalhada desse sistema.

3.2.3 Fotocatálise

Quando um semicondutor absorve radiação eletromagnética adequada, como luz ultravioleta (UV) ou luz visível e o par elétron-buraco gerado inicia uma reação química na qual o semicondutor permanece quimicamente inalterado durante e após a reação, o material é considerado um fotocatalisador. Para que a reação fotocatalítica ocorra, os portadores de carga devem migrar para a interface semicondutor/eletrólito, onde os elétrons reduzirão os receptores de elétrons e os buracos irão oxidar os doadores de elétrons na BC e BV, respectivamente. No entanto, a reação de recombinação do par elétron-buraco pode ocorrer antes da reação redox, limitando a eficiência fotocatalítica do sistema. Para contornar essa desvantagem, várias estratégias vêm sendo estudadas e aplicadas no desenvolvimento de diferentes configurações de reatores, suportes para o fotocatalisador e na modificação do catalisador³⁹.

Os fatores mais relevantes que alteram a eficiência do sistema fotocatalítico são: a quantidade de luz transmitida pelo meio de reação que atinge a superfície fotocatalítica, a quantidade de luz absorvida pelo fotocatalisador, a eficiência da separação de cargas e o transporte de massa dos reagentes. Ao encurtar o caminho da luz no meio de reação, é possível reduzir a perda de energia por absorção indesejada de luz e aumentar o número de fótons que atingem a superfície do fotocatalisador. A alteração no desenho dos reatores também pode facilitar o transporte de massa, como visto em sistemas com um ou dois compartimentos, tornando o contato entre o fotocatalisador e o meio reacional homogêneo³⁴.

A modificação da microestrutura, composição química e morfologia do fotocatalisador são abordagens que visam aumentar a eficiência da luz absorvida pelo material, estreitando o *band gap* e incluindo níveis extras de energia entre as bandas. Modificações também são feitas procurando impedir a recombinação do par elétron-buraco e separando essas cargas com maior eficiência. A formação de uma heterojunção entre dois semicondutores permite que os portadores de cargas fotogerados migrem em direções opostas ou iguais, dependendo principalmente do *band gap* dos semicondutores e da posição do seu nível de Fermi, o que irá influenciar a recombinação das cargas. As propriedades elétricas e ópticas de semicondutores também podem ser modificadas pela adição de íons dopantes. Esses dopantes podem ocupar sítios intersticiais, substitucionais, formar soluções sólidas na rede ou segregar nas interfaces do material (contornos de grão e superfície), modificando seu *band gap* e a atividade dos sítios de adsorção da superfície⁴⁰.

Em semicondutores usados como fotocatalisadores, uma melhoria desejável é o aumento da condutividade elétrica através da modificação do contorno de grão. Normalmente,

um aumento na condutividade elétrica de semicondutores dopados está associado a um aumento na concentração de portadores de carga²⁴. No entanto, medidas de espectroscopia de impedância em ZnO dopado com Cl⁻ sugerem que a segregação de dopantes nos contornos de grão leva a um aumento na condutividade elétrica do material, bem como a uma diminuição na altura da barreira de potencial elétrico e na energia de ativação para condução, mostrando uma relação entre segregação e propriedades elétricas²⁸. Outro estudo⁴¹ mostrou que a segregação de elétrons e defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, podem melhorar o transporte de cargas ao longo dos contornos de grão do rutilo. Portanto, espera-se que os contornos de grão, quando dopados, atuem como atalhos para o transporte de carga enquanto a condutividade elétrica de espécies policristalinas tende a aumentar com a densidade dos contornos de grão.

Esses resultados indicam que o forte gradiente de concentração de elétrons através do contorno de grão do TiO₂ e a possibilidade de aumentar a condutividade elétrica de contornos de grãos pela adição de dopantes em semicondutores podem ter um efeito significativo na separação do par elétron-buraco induzida pela luz, levando à aplicação dessa classe de materiais ao desenvolvimento de fotoreatores que utilizem o TiO₂ para a produção de moléculas orgânicas.

3.2.4 TiO₂ usado como fotocatalisador

A fotoredução do CO₂ é um processo fortemente influenciado pelas etapas de adsorção do gás na superfície do fotocatalisador, ativação do CO₂ e dissociação da ligação C-O. Embora todas as etapas de reação sejam importantes, a etapa de ativação do CO₂ através da transferência de um elétron do semicondutor tem recebido ênfase na literatura. Essa etapa depende da interação do CO₂ com sítios de adsorção da superfície (por exemplo, defeitos). Ao receber um elétron fotogerado, o CO₂ adsorvido na superfície, de estrutura linear, passa ao estado CO₂⁻, de estrutura angular, na qual a ligação C-O possui a tendência de ser quebrada⁴². Assim, a espécie CO₂⁻ é um importante intermediário na produção de moléculas orgânicas a partir de CO₂, luz solar e água. Os mecanismos de formação dessa espécie e a cinética das reações químicas das quais participa devem ser discutidas para se aumentar a eficiência das reações de redução fotocatalítica⁴³. A figura 6 exibe um esquema de uma reação fotocatalítica sob luz. O termo $h\nu$ representa a energia do fóton incidente, na qual h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton.

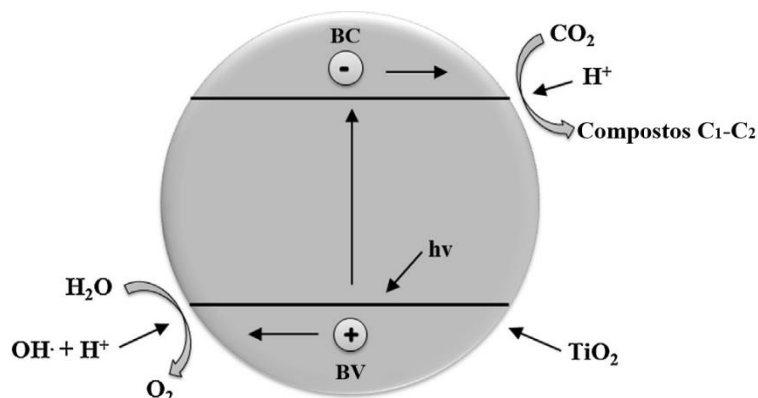
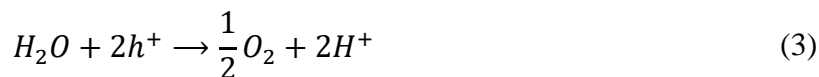


Figura 6 - Esquema ilustrativo de uma reação de fotocatalise utilizando-se o TiO_2 como catalisador e o CO_2 e H_2O como reagentes. (Adaptado de Ola & Maroto-Valer⁴⁰)

A reação de quebra da água em H_2 e O_2 é uma reação endotérmica que utiliza mais de um elétron para acontecer. De um ponto de vista termodinâmico, esse é um processo energeticamente desfavorável que necessita uma variação de energia de 237 kJ/mol^{44} . As equações 3 e 4 representam as duas semirreações de quebra da água: a oxidação da água para formar O_2 e a redução de prótons para formar H_2 , respectivamente:



Quando o TiO_2 é utilizado como fotocatalisador na reação de quebra da molécula de água, ocorre a formação de H_2 e O_2 . A eficiência da reação é limitada pela posição da banda de valência e da banda de condução do fotocatalisador utilizado, de forma que os potenciais de redução e oxidação da água devem estar posicionados dentro do *band gap* do fotocatalisador. Assim, para que a reação fotocatalítica ocorra, o nível mais baixo de energia da banda de condução do fotocatalisador deve ser mais negativa do que o potencial redox do H^+/H_2 ($0,00 \text{ V}$ vs eletrodo normal de hidrogênio NHE) enquanto o nível mais energético da banda de valência deve ser mais positivo do que o potencial redox do $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($1,23 \text{ V}$ vs NHE). Além disso, o *band gap* do fotocatalisador deve estar entre $1,23 \text{ eV}$ e $3,26 \text{ eV}^{44, 45}$. Assim, de um ponto de vista termodinâmico, a reação fotocatalítica de quebra da água deveria ser facilmente alcançada utilizando-se o TiO_2 como fotocatalisador. Porém, por ser uma reação endotérmica, existe uma barreira de energia que deve ser superada para que a reação ocorra. A figura 7 exhibe a posição

das bandas de energia de diversos candidatos a fotocatalisadores para a reação de quebra da molécula da água de acordo com o potencial redox do processo, dentre os quais o TiO_2 apresenta a maior eficiência.

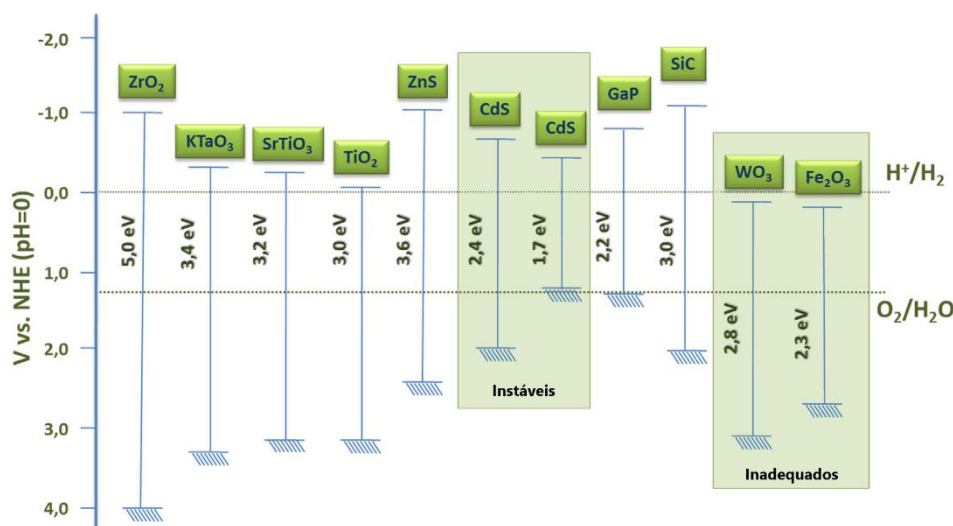


Figura 7 - Posição das bandas de energia de alguns semicondutores em relação ao potencial redox da reação de quebra da molécula da água. (Adaptado de Colón⁴⁴).

As principais razões para a eficiência limitada da redução fotocatalítica de CO_2 com H_2O são as seguintes: (1) a formação de CO_2^- através da transferência de um elétron é demasiadamente desfavorável e possui um potencial de redução de $-1,9\text{ V}$; (2) o elevado poder oxidativo dos buracos fotoexcitados gerando radicais $\cdot\text{OH}$, que podem oxidar as espécies intermediárias e os produtos convertidos do CO_2 ; (3) a rápida velocidade de recombinação do par elétron–buraco no TiO_2 e (4) o limitado espectro de absorção de luz visível devido ao *band gap* largo do TiO_2 . Com o objetivo de superar essas limitações, diferentes estratégias vêm sendo estudadas para se modificar o fotocatalisador. Entre elas é interessante citar a dopagem do TiO_2 com metais nobres⁴⁶, óxidos metálicos⁴⁷ e não-metais⁴⁸, a modificação do suporte em que o TiO_2 é depositado⁴⁹ ou ainda a modificação das fases cristalinas e morfologia do fotocatalisador⁵⁰. Buscando entender as etapas associadas à adsorção, ativação e dessorção de CO_2 e H_2O durante as reações de fotocatalise, bem como os mecanismos envolvidos nesses processos, diversos estudos utilizando cálculos teóricos⁵¹ e técnicas espectroscópicas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier⁵², ressonância paramagnética eletrônica⁵³ e espectroscopia de impedância eletroquímica⁵⁴ têm sido conduzidos.

O estudo das propriedades elétricas de fotocatalisadores está relacionado à transferência de cargas que pode ocorrer pela rede do material, através dos contornos de grão ou mesmo pela

superfície. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica são bastante utilizados na caracterização do TiO_2 aplicado na confecção de sensores de gás, permitindo identificar o tipo de cargas conduzidas pelo material (elétrons ou buracos), a contribuição dos contornos de grão na resistividade total das amostras e o comportamento do semicondutor em diferentes temperaturas e pressões parciais do gás. De forma geral, a impedância medida relaciona-se com a barreira de potencial intergranular do material, ou seja, com a condutividade de cargas que migram de um grão para outro. Esse estudo se torna especialmente importante em materiais nanoestruturados pela elevada densidade de contornos de grão nas amostras, que é um dos principais mecanismos de condução elétrica em semicondutores. A resistência elétrica do contorno de grão varia com a composição das moléculas adsorvidas na superfície do material, caracterizando os sensores de gás, e pode ser ajustada através da dopagem do semicondutor e da presença de defeitos na rede^{55, 56}.

De forma geral, a dopagem é uma estratégia largamente utilizada na criação de defeitos em semicondutores. A dopagem envolve a inserção de um átomo que não faz parte da rede do TiO_2 no material de forma intersticial ou substitucional, podendo induzir novos estados eletrônicos e novas transições eletrônicas que não ocorrem no TiO_2 puro, modificando propriedades ópticas, elétricas, microestruturais ou induzindo defeitos no material. As dopagens podem ser feitas com cátions, ânions ou elétrons (essa última, também conhecida como *self-doped* TiO_2). A dopagem com elétrons gera um desbalanceamento de cargas, que é compensado pela perda de oxigênios, a incorporação de titânios reduzidos na rede do material e a formação de defeitos puntiformes. De forma geral, esses defeitos são responsáveis pela introdução de um estado energético ocupado dentro do *band gap* do TiO_2 , localizado abaixo da banda de condução, relacionado a orbitais $\text{Ti } 3d$ ⁵⁷. A dopagem com cátions é estudada como uma forma de modificar a capacidade de absorção de luz visível no TiO_2 . Esse deslocamento do espectro de absorção é atribuído à excitação de elétrons da banda de valência para níveis de energia vazios intermediários no *band gap* do TiO_2 , criados pelo dopante, ou pela excitação de elétrons de níveis de energia parcialmente preenchidos do dopante para a banda de condução do TiO_2 ⁵⁸. A dopagem com ânions também se baseia no entendimento de que a absorção de luz no TiO_2 passa a acontecer no espectro visível e não apenas no UV. A noção geral é de que ânions que sejam menos eletronegativos do que o oxigênio, quando inseridos de forma substitucional na rede do TiO_2 , irão gerar níveis energéticos intermediários acima da banda de valência do semicondutor, diminuindo a energia necessária para as transições eletrônicas³⁷.

O iodo é um halogênio de número atômico 53 e menos eletronegativo do que o oxigênio. Recentemente, este não metal foi utilizado na dopagem do TiO_2 e foi reportado um

deslocamento no espectro de absorção do TiO_2 em direção ao visível proporcional com a dopagem⁵⁹, aumento na eficiência da redução fotocatalítica do CO_2 com H_2O sob luz visível e UV⁴⁸, maior taxa de degradação fotocatalítica do pigmento *direct blue 199*⁶⁰ e elevada eficiência na decomposição fotocatalítica da acetona gasosa⁶¹. As principais razões sugeridas na literatura para a melhora na atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com iodo são: a provável substituição do Ti^{4+} por I^{5+} na rede do TiO_2 devido aos raios iônicos dos dois íons serem próximos (0,068 nm e 0,062 nm respectivamente), diferente de outros não metais que tendem a substituir o oxigênio na rede do TiO_2 . Devido ao desbalanceamento de cargas, ocorre a geração de Ti^{3+} em sítios superficiais, que podem aprisionar elétrons fotoexcitados e impedir a recombinação de cargas⁶². Além disso, alguns autores sugerem que a repulsão I – O favorece a ocupação da superfície do TiO_2 pelo átomo de iodo, promovendo o aprisionamento de elétrons pelo dopante e facilitando a transferência de elétrons para as espécies adsorvidas na superfície⁵⁹.⁶³. Outro fenômeno atribuído à dopagem por iodo é o aprisionamento de buracos por estados de energia formados pelos orbitais 5p e/ou 5s do I^{5+} e o orbital 2p do oxigênio, causando uma diminuição na capacidade oxidativa do TiO_2 ⁶³. Essa diminuição pode ser benéfica para a reação de fotoredução do CO_2 pois uma das dificuldades enfrentadas durante a formação de moléculas orgânicas por fotocatalise é a oxidação dos produtos intermediários da redução do CO_2 por buracos ou radicais $\text{OH}\cdot$.

A dopagem do TiO_2 com íons metálicos pode promover a modificação do *band gap*, área de superfície, tamanho de cristalito e propriedades ópticas e elétricas do material. O controle dessas propriedades é desejável em fotocatalisadores pois estão relacionadas à atividade fotocatalítica do material, sendo essa uma estratégia para se produzir fotocatalisadores que absorvam radiação em um espectro mais largo, principalmente que se estenda ao espectro visível, ou que tenha seletividade para determinadas reações químicas.

Nb é um metal de transição do quinto período da tabela periódica, de número atômico 41. Esse elemento possui orbitais d incompletos, com distribuição eletrônica $4d^4 5s^1$ em sua camada de valência e possui a capacidade de assumir diferentes estados de oxidação e formar diferentes óxidos, tendo o Nb_2O_5 entre os mais estáveis termodinamicamente. Foi reportado na literatura que a dopagem do TiO_2 por Nb faz com que o fotocatalisador gere o par elétron-buraco a partir da absorção de radiação visível. Essa constatação foi feita através de análises de refletância difusa no UV/Visível, porém não há consenso se essa mudança no espectro de absorção é consequência do estreitamento do *band gap* ou da presença de defeitos Ti^{3+} e grupos peróxidos na superfície do fotocatalisador⁶⁴. A partir de estudos práticos e teóricos⁶⁵, verificou-se que esses defeitos são formados devido à substituição do Ti^{4+} pelo Nb^{5+} na rede do TiO_2 e,

para que se mantenha o balanço de cargas, um defeito puntiforme Ti^{3+} é gerado. A introdução desses defeitos também parece ser responsável pela alteração de propriedades elétricas⁶⁶, na qual elétrons são introduzidos no sistema pela presença de Nb^{5+} (e conseqüente formação de Ti^{3+}). No presente estudo, o semicondutor utilizado é o TiO_2 nanoestruturado. Parte das amostras foram dopadas com I enquanto outra parte foi dopada com Nb. Técnicas de caracterização serão utilizadas para explorar a configuração de defeitos do semicondutor, relacionando os resultados às suas propriedades estruturais, químicas, ópticas e fotocatalíticas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO TiO_2

O método dos precursores poliméricos⁶⁷, derivado do método Pechini⁶⁸, foi utilizado na síntese do TiO_2 . Foram sintetizados dois conjuntos diferentes de amostras: um conjunto dopado com iodo e um conjunto dopado com nióbio. O conjunto dopado com I teve como planejamento obter-se amostras com dopagens nas composições de 0,00, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00, 2,50 e 5,00 % mol de I, enquanto o conjunto dopado com Nb teve como planejamento obter-se amostras nas composições de 0,00, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00, 3,00, 5,00% mol Nb. Esse método é caracterizado pela formação de complexos entre o cátion de interesse e um ácido carboxílico que são misturados a um poli-álcool em uma reação de poliesterificação, produzindo uma resina polimérica. A formação do óxido ocorre durante a pirólise da resina em atmosfera oxidante para eliminação de carbono e outras substâncias voláteis. Uma vez que os cátions se distribuem aleatoriamente pela cadeia polimérica, múltiplos centros de cristalização se formam durante a pirólise, permitindo a produção de materiais nanoestruturados. As principais qualidades deste método são a possibilidade de se produzir grandes quantidades de óxidos cerâmicos com investimentos relativamente baixos e facilidade em se obter um produto homogêneo e com excelente controle de sua estequiometria⁶⁷. O poliéster formado pela reação do ácido cítrico com o etileno glicol possui uma estrutura muito variada com cadeias de tamanhos diferentes, além da reação ocorrer de forma endotérmica. Por esse motivo, durante a pirólise da resina não há combustão e a temperatura de síntese fica controlada pela temperatura do ambiente da síntese. Dessa maneira, a pirólise ocorre de forma gradativa até a oxidação total da resina e a formação dos óxidos sem uma elevação significativa da temperatura do forno de síntese.

Na síntese do TiO_2 o controle da estequiometria é importante para se manter a relação desejada de ácido cítrico/etilenoglicol. No caso de óxidos compostos, como o MgAl_2O_4 , o método dos precursores poliméricos permite o controle da relação de seus cátions, por exemplo, a razão entre Mg e Al.

4.1.1 Preparação do precursor polimérico

A resina polimérica precursora de TiO_2 foi preparada através da mistura de isopropóxido de titânio (19,4 % em massa) e etilenoglicol (45,4 % em massa) a 40 °C sob agitação constante. A mistura teve sua temperatura aumentada para 70 °C e foi feita a adição de ácido cítrico

(35,2 % em massa). Após a dissolução do ácido cítrico, a mistura foi aquecida a 120 °C, temperatura em que a resina passa pela reação de poliesterificação. Após o resfriamento do produto, o rendimento do processo foi calculado por termogravimetria a 900 °C por 5 horas em forno mufla através da razão entre a massa de TiO₂ formado e a massa inicial de resina antes da queima.

4.1.2 Dopagem e calcinação do precursor polimérico

Para se realizar a dopagem da resina foram preparadas duas soluções como fonte do íon dopante: uma solução aquosa de iodeto de amônio 0,10 M e uma solução aquosa de oxalato de nióbio 0,15 M. A concentração de iodo na solução de iodeto foi medida utilizando-se um eletrodo de íon seletivo combinado para medição de iodeto (EIS), enquanto a concentração de nióbio na solução de oxalato de nióbio foi medida por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). As soluções de dopagem foram adicionadas às resinas precursoras de TiO₂ e cada mistura foi homogeneizada sob agitação. A calcinação das resinas poliméricas foi feita em duas etapas sob fluxo de ar atmosférico. A primeira etapa foi realizada a 350 °C por 4 horas, formando um sólido parcialmente livre de carbono. Após maceração em almofariz e pistilo, o sólido passou pela segunda etapa de calcinação, a 350 °C por 15 horas, tempo suficiente para eliminar o carbono residual e estabilizar o tamanho de cristalito⁶⁹. Esse procedimento foi utilizado tanto para as amostras dopadas com I como para as amostras dopadas com Nb. Cada conjunto de amostras (amostras dopadas com I e amostras dopadas com Nb) possui sete amostras que variam o teor de dopante de 0,00% a 5,00% em mol. A amostra com 0,00% em mol foi sintetizada duas vezes, uma durante a síntese das amostras dopadas com I e outra durante a síntese das amostras dopadas com Nb.

As amostras de TiO₂ dopadas serão denominadas ao longo do texto conforme as tabelas 1 e 2:

Tabela 1 – Concentração alvo de I durante a síntese dos fotocatalisadores e a nomenclatura usada para as amostras TiO₂ – I ao longo do texto

Composição [% mol de I]	Denominação
0,00	TiO ₂ 0,00 % I
0,05	TiO ₂ 0,05 % I
0,10	TiO ₂ 0,10 % I
0,50	TiO ₂ 0,50 % I
1,00	TiO ₂ 1,00 % I
2,50	TiO ₂ 2,50 % I
5,00	TiO ₂ 5,00 % I

Tabela 2 – Concentração alvo de Nb durante a síntese dos fotocatalisadores e a nomenclatura usada para as amostras TiO₂ – Nb ao longo do texto

Composição [% mol de Nb]	Denominação
0,00	TiO ₂ 0,00% Nb
0,05	TiO ₂ 0,05% Nb
0,10	TiO ₂ 0,10% Nb
0,50	TiO ₂ 0,50% Nb
1,00	TiO ₂ 1,00% Nb
3,00	TiO ₂ 3,00% Nb
5,00	TiO ₂ 5,00% Nb

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica largamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Ela consiste na incidência de radiação eletromagnética da banda X sobre a matéria e na propriedade que os átomos desse sólido possuem de difratar o feixe de luz incidente. Devido a essa propriedade, diversas informações podem ser obtidas a partir de medidas de DRX, como por exemplo, as fases presentes no material, tensões na rede, parâmetros de rede e tamanho de cristalitos. A identificação de fases é especialmente importante na caracterização do TiO₂ utilizado como fotocatalisador, uma vez que, em diversos sistemas, a fotoatividade do anatásio é mais eficiente em relação ao rutilo⁷⁰. O tamanho de cristalito e as frações volumétricas de cada fase puderam ser calculados pelo método de refinamento de Rietveld. O refinamento utiliza o método dos mínimos quadrados para ajustar os perfis teóricos dos picos de difração a um difratograma experimental obtido durante a análise da amostra, de

forma que o perfil teórico corresponda ao perfil medido e seus parâmetros possam ser calculados.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em difratômetro X'Pert PRO PW 3040/00 Philips utilizando-se tubo de cobre e tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, com passo angular 0,02°, tempo total de coleta de 45 minutos e ângulo de varredura de 10° a 90°. O tamanho de cristalito e fração volumétrica das fases foram calculados aplicando-se o método de refinamento Rietveld no software X'Pert HighScore Plus da Malvern PANalytical. Um padrão de MgAl₂O₄ analisado nas mesmas condições das amostras de TiO₂ foi utilizado como referência durante o refinamento. O perfil de pico utilizado no refinamento dos difratogramas foi descrito pela função Pseudo-Voigt, sem correção de assimetria e os parâmetros FWHM foram refinados utilizando-se a função de Caglioti.

4.2.2 Medida de concentração de iodeto por eletrodo de íon seletivo

Conhecer a composição química dos fotocatalizadores e, principalmente, de suas interfaces, é de extrema importância quando se deseja aprimorar as propriedades fotocatalíticas destes materiais. Como os dopantes têm a tendência de se distribuírem nas interfaces de óxidos em diversos sistemas, foi necessário quantificar a concentração total de iodo nas amostras de TiO₂ e, também, na sua superfície através da técnica de lixiviação seletiva⁷¹. Um eletrodo de íon seletivo (EIS) combinado Hanna HI 4111 para medição de iodeto em soluções aquosas conectado a um medidor de pH Analyser 300M foi utilizado com essa finalidade. O eletrodo é um equipamento potenciométrico e, portanto, o potencial elétrico observado durante a medida é proporcional à concentração de íons na solução, conforme equação de Nernst (equação 5):

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log A \quad (5)$$

na qual E representa o potencial observado, E₀ é um potencial de referência, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, n é a carga do íon, F é a constante de Faraday e A é a atividade de íons na amostra⁷². A equação 5 é linear do tipo $y = ax + b$, portanto é necessário realizar a calibração do eletrodo medindo-se o potencial elétrico de soluções padrão com diferentes concentrações conhecidas do íon de interesse, a fim de se obter experimentalmente as constantes *a* e *b* da equação linear. É importante notar que a força iônica da solução padrão e da amostra deve ser a mesma, uma vez que as constantes *a* e *b* serão usadas

no cálculo da concentração. A força iônica pode ser fixada adicionando-se uma solução de ajuste de força iônica (ISA).

A quantificação da concentração total de iodo nas amostras foi feita dissolvendo-se 100 mg de cada amostra de TiO_2 em 40 ml de solução aquosa de H_2SO_4 de razão volumétrica 1:1 a 110 °C e posteriormente neutralizando a solução em NaOH concentrado para se atingir a faixa de trabalho de pH do eletrodo (2,0 a 13,0). A lixiviação seletiva da superfície foi feita lavando-se 250 mg de cada amostra de TiO_2 dopado com iodo em 2 ml de água destilada em ultrassom por 1 hora e separando-se o sobrenadante do sólido em uma centrífuga de alta rotação a 13000 rpm (18000 força G) por 30 minutos. A calibração do eletrodo para quantificação de iodo nas soluções foi feita com 6 pontos de medida através da diluição de uma solução padrão para iodetos 0,1 M em água deionizada a fim de se preparar soluções padrão de diferentes concentrações conhecidas.

4.2.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) é uma técnica de caracterização baseada na utilização de raios X para identificar os elementos químicos presentes em materiais. Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de elétrons de alta energia, elétrons da amostra podem ser excitados do seu estado fundamental, menos energético, para níveis externos mais energéticos. O decaimento de um elétron de um nível externo novamente para um nível menos energético é acompanhado da emissão de energia na forma de raios X, correspondente à diferença de energia entre os dois níveis. A energia emitida é característica de cada elemento e é detectada permitindo a identificação e, em alguns casos, a quantificação da composição química do material⁷³.

As amostras de TiO_2 dopadas com I foram submetidas à caracterização por EDS para identificação do iodo presente no material em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Inspect F50 FEG com tensão de feixe de 20 kV e resolução de 122,7 eV.

4.2.4 Fluorescência de raios X

Sínteses químicas e processos realizados em laboratório estão sujeitos a desvios que podem influenciar a qualidade do produto da reação. Limpeza de vidraria, homogeneidade e pureza dos reagentes, calibração de instrumentos, metodologia sem reprodutibilidade ou erros operacionais são fontes de variação que devem ser controladas de forma sistemática. Durante a

caracterização das amostras sintetizadas, o emprego de análises químicas é importante para garantir a pureza dos materiais estudados. Neste trabalho utilizou-se a fluorescência de raios X (FRX) para se determinar a composição química do TiO_2 . A interação entre a amostra e um feixe de raios X pode fazer com que elétrons de orbitais atômicos internos, em seu estado fundamental, sejam excitados e ejetados da amostra. O elétron ejetado deixa um nível de energia livre no orbital interno que pode ser ocupado quando um elétron de um orbital externo decai, emitindo um fóton. Esse fóton possui energia menor do que a energia da radiação incidente e é chamado de fóton fluorescente. O fóton fluorescente possui energia característica da transição entre orbitais eletrônicos específicos de determinado átomo e a detecção do fóton permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra⁷⁴.

As amostras foram analisadas por varredura STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em um equipamento Zetium – Malvern Panalytical.

4.2.5 Picnometria a gás

A técnica de picnometria a gás é utilizada para se avaliar a densidade de pós. Esta medida é importante no estudo de fotocatalizadores pois diversas propriedades que podem influenciar a fotoatividade do material se relacionam com a densidade, como por exemplo a morfologia das partículas, área de superfície específica e tamanho de cristalito. Uma vez que a densidade real é definida pela relação entre a massa e o volume ocupado por essa massa, a contribuição volumétrica da porosidade deve ser descontada durante a medida. Além disso, os átomos distribuídos na superfície de sólidos tendem a ocupar posições fora da sua posição de equilíbrio na estrutura do material, de forma que quanto menor o tamanho de partículas, maior a área de superfície específica, o que geralmente impede que a densidade de pós seja a mesma de materiais *bulk*⁷⁵.

Como normalmente partículas sólidas possuem poros e trincas, a densidade real desses materiais é medida utilizando-se um fluido inerte que possa penetrar nesses vazios para medir o volume de sólido com exatidão. O hélio é bastante utilizado neste ensaio por se tratar de um gás nobre, inerte e com moléculas pequenas, permitindo sua penetração em poros micrométricos, enquanto a degaseificação da amostra é necessária para se eliminar impurezas ou umidade da superfície. A degaseificação é feita pela purga da amostra em câmara de vácuo.

A medida de densidade neste trabalho foi feita nas amostras de TiO_2 na forma de pó, por picnometria com gás hélio em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II

1340, com 200 ciclos de purga. A análise foi realizada em alíquota seca em estufa a 105 °C por 12 horas.

4.2.6 Adsorção de N₂

O estudo das interfaces de fotocatalisadores é fundamental quando se pretende aprimorar suas propriedades fotocatalíticas. Neste sentido, a superfície desta classe de materiais tem importante participação nos fenômenos de adsorção de reagentes, absorção de radiação e dessorção de produtos, o que justifica a necessidade de cuidadosa investigação das propriedades relacionadas à área de superfície específica (ASE). A técnica de adsorção de N₂ pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi empregada neste trabalho e parte do princípio de que moléculas de N₂ podem ser adsorvidas na superfície de materiais de elevada ASE, formando algumas camadas atômicas à temperatura do nitrogênio líquido. Sabendo-se a quantidade de gás adsorvido em uma camada atômica da superfície da amostra por uma relação de volume de gás e pressão no sistema, é possível inferir a ASE através da área de seção transversal da molécula de N₂⁷⁶. As medidas de adsorção de N₂ foram realizadas em um equipamento Gemini Micromeritics 2375 Surface Area Analyzer e as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 300°C sob pressão de 100 mmHg.

4.2.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma poderosa e sensível técnica espectroscópica que se baseia na interação entre a radiação eletromagnética e momentos magnéticos eletrônicos do material. Esta técnica é utilizada em diversos campos da física, química e ciência dos materiais por ser capaz de detectar diferentes tipos de grupos paramagnéticos, como metais de transição na forma de íons, radicais livres em gases, sólidos e líquidos ou defeitos puntiformes em materiais⁷⁷.

Quando uma espécie paramagnética (por exemplo um elétron desemparelhado) é posta em um campo magnético externo, B₀, seu momento magnético pode se alinhar a duas orientações: paralela e antiparalela ao sentido de B₀, com energias diferentes devido ao efeito Zeeman. Caso um segundo campo magnético, B₁, oscilando na frequência de micro-ondas seja aplicado na amostra, uma condição de ressonância pode ser satisfeita quando a espécie paramagnética transita entre os dois estados de energia, gerando os sinais de EPR. A diferença entre os dois níveis energéticos (ΔE) é dado pela equação 6, na qual g é um fator adimensional

(fator g), β é o magnéton de Bohr, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação de micro-ondas⁷⁸.

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (6)$$

Em amostras cristalinas, os diferentes valores de fator g que correspondem à orientação cristalográfica são representados por g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} . Para o elétron livre, $g = 2.0023$. Nos radicais, esse valor sofre alterações devido ao campo magnético local induzido pela estrutura molecular ao redor da espécie paramagnética.

As amostras de TiO_2 dopadas com I foram submetidas a medidas de EPR em um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica da Bruker, EMX, à temperatura de 150 K controlada por um sistema Bruker BVT-2000, frequência de micro-onda de 9,498 GHz e intervalo de campo magnético (B_0) medido de 3280 a 3480 Gauss. As medidas das amostras TiO_2 dopadas com Nb foram realizadas a 20 K utilizando-se um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica Varian E-line Century Series acoplado a um Varian E102 *microwave bridge*, frequência de micro-onda de 9,220 GHz e intervalo de campo magnético medido de 3100 a 3550. Todas as medidas foram feitas utilizando-se 100 mg de pó como amostra.

4.2.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada na identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética infravermelha (IR) corresponde à energia necessária para gerar transições energéticas de translação, rotação e vibração de moléculas quando absorvida pelo material. Essas bandas de absorção são características de cada grupo funcional, permitindo assim sua identificação. Ao se trabalhar com fotocatalizadores na forma de pós, é necessário caracterizar a superfície do material para gerar um melhor entendimento dos grupos funcionais adsorvidos. Uma técnica de FTIR que permite esse tipo de análise é a aplicação de refletância difusa (DRIFT) durante a medida. Esta técnica utiliza espelhos côncavos para direcionar o feixe IR espalhado por refletância difusa pela superfície irregular da amostra em um coletor. Dessa forma, a informação obtida é referente à composição química de grupos funcionais adsorvidos na superfície do material, diferentemente de técnicas como absorção e transmissão de IR que fornecem informações majoritariamente do *bulk* das amostras⁷⁹.

As amostras de TiO₂ dopadas com I foram analisadas na forma de pó em um espectrômetro Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) tem como fundamento a irradiação da amostra por uma energia ionizante (raios X) e a medição da energia cinética dos elétrons emitidos pela absorção de fótons. XPS é normalmente considerada uma técnica de caracterização química de superfície pois os fótons de raios X possuem limitada capacidade de penetração nos sólidos, na ordem de 1 a 10 micrômetros. Além disso, os elétrons detectados durante a medição possuem energia cinética relativamente baixa, da ordem de 1 keV, sendo emitidos de camadas atômicas com profundidade de 5 nm ou menos. Devido ao caminho livre médio de elétrons em sólidos ser relativamente pequeno, elétrons emitidos de camadas atômicas mais profundas são reabsorvidos pelo material. Uma vez medida, a energia cinética se relaciona com a energia de ligação do elétron emitido, permitindo a identificação do estado químico do material analisado⁸⁰.

As amostras de TiO₂ dopadas com I foram analisadas em um sistema modular de Ultra Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV Surface Analysis System) equipado com XPS. Foi utilizada a linha Al K α ($h\nu = 1254.6$ eV) como fonte de ionização. A composição em porcentagem atômica da camada da superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos espectros corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield, com uma precisão de ± 5 %. Os espectros foram deconvoluídos utilizando função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70 %) e Lorentzianas (30 %). As amostras de TiO₂ dopadas com Nb foram analisadas em um equipamento Kratos Axis Ultra, utilizando-se linha Al K α operado em 225 W. As varreduras foram feitas utilizando-se energia de passagem de 160, 40 e 20 eV.

4.2.10 Espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de raios X é uma técnica que utiliza a absorção (espectroscopia de absorção de raios X – XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) ou a emissão (espectroscopia de emissão de raios X – XES, do inglês *X-ray emission spectroscopy*) de raios X pela matéria para estudar transições eletrônicas. O XAS investiga as transições do estado fundamental do elétron para o estado excitado, enquanto o XES investiga o processo de

decaimento do elétron de um estado excitado. Ambos os métodos fazem uso de fontes de luz síncrotron no estudo da natureza química dos átomos e do sítio em que esses átomos se encontram no material, acessando uma ampla faixa de energias de raios X. Essas técnicas podem ser usadas em diferentes campos de estudo, que variam da química inorgânica a bioquímica, incluindo o estudo da fotossíntese a partir de diferentes abordagens, como medidas dependentes do tempo, trabalhando em conjunto com técnicas como difração de raios X, espectroscopia UV/Visível ou espectroscopia FTIR/Raman⁸¹. Este trabalho utilizou apenas o XAS, razão pela qual o XES não será explorado aqui.

No XAS, um feixe de raios X, que pode ser composto por faixas de energia distintas, é focado em uma amostra de interesse. Alguns fótons de raios X são absorvidos pela amostra, levando à excitação ou ejeção de elétrons dos estados fundamentais do átomo (*core electrons*). Para excitar um elétron do estado fundamental, a energia do fóton deve ser igual ou maior que a energia de ligação deste nível energético. As transições dos estados eletrônicos fundamentais para os estados excitados (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO*) são chamadas de XANES (do inglês *X-ray absorption near-edge structure*), enquanto a ejeção de um elétron dos estados eletrônicos fundamentais para o *continuum* é chamada de EXAFS (do inglês *extended X-ray absorption fine structure*). Embora ambos os métodos sejam usados para se obter informações estruturais da matéria, o XANES pode fornecer informações sobre a estrutura eletrônica e simetria do local do elemento de interesse, enquanto a região do EXAFS é afetada por eventos de espalhamento de elétrons excitados que ocorrem a partir de átomos vizinhos, fornecendo informações sobre a estrutura geométrica local ao redor do elemento de interesse⁸².

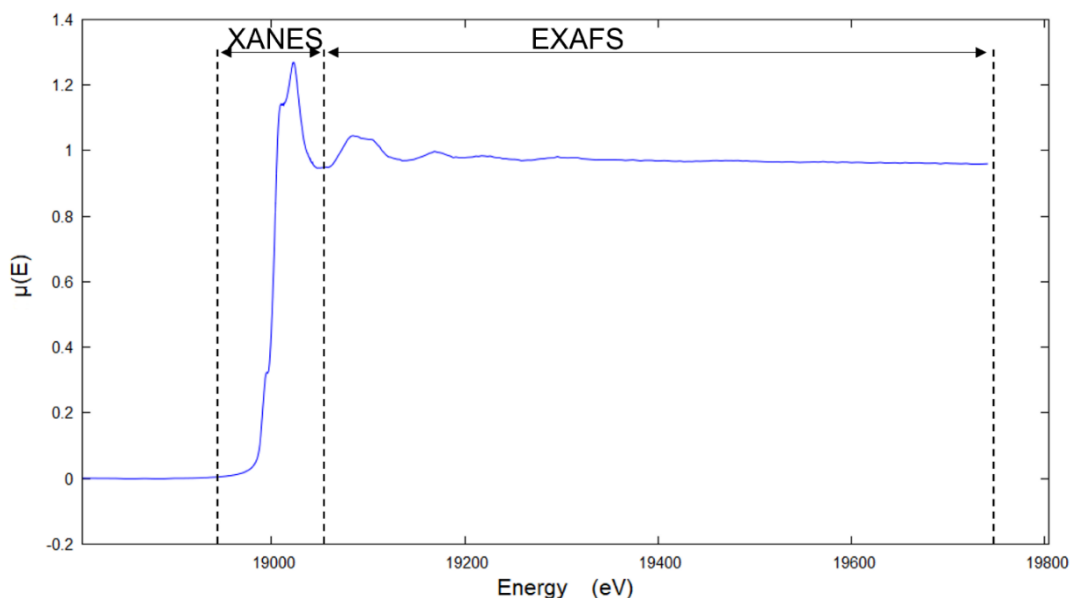


Figura 8. Figura esquemática das regiões XANES e EXAFS estudadas na espectroscopia de absorção de raios X

A Figura 8 apresenta o coeficiente de absorção de energia, $\mu(E)$, em função da energia incidida na amostra e exibe um aumento acentuado na absorção de raios X a uma certa energia, próximo de 19000 eV. Este aumento acentuado é chamado de borda de absorção, ou *edge*. A borda de absorção e outras características como ombros e picos que podem aparecer perto da borda de absorção fazem parte da região XANES. De forma equivalente, as oscilações presentes nas energias acima da borda de absorção fazem parte da região EXAFS. A absorção de raios X pode ser quantificada medindo a intensidade do feixe que passa pela amostra (método de transmissão) ou medindo o sinal de fluorescência gerado durante o relaxamento de um elétron excitado para um estado de energia mais baixo (contagem de fluorescência – FY, do inglês *fluorescence yield*). A quantificação do número médio de elétrons emitidos pela amostra em relação ao número de elétrons incidentes a uma determinada energia é conhecida como contagem de elétrons (EY, do inglês *electron yield*) e pode ser usada para analisar as camadas atômicas mais superficiais de uma amostra. A escolha de cada método dependerá de fatores como a condutividade elétrica do material, a natureza dos átomos presentes na amostra e a geometria da amostra⁸². Para se extrair mais informações dessa região, o EXAFS é estudado em termos do comportamento ondulatório do fotoelétron gerado no processo de absorção. Por causa disso é comum fazer a conversão da energia do raio X para número de onda do fotoelétron, k , definida conforme equação 7:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (7)$$

No qual m é a massa do elétron, E_0 é a energia da borda de absorção e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

Portanto, é possível definir uma função que represente as diferentes oscilações acima da borda de absorção, $\chi(k)$, conhecida como equação EXAFS (equação 8). Essas diferentes oscilações são resultado do espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor de raios X (ainda considerando-se o comportamento ondulatório do fotoelétron).

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (8)$$

No qual $f(k)$ e $\delta(k)$ são propriedades de espalhamento dos átomos vizinhos ao átomo excitado, N é o número de coordenação do átomo excitado, R é a distância entre o átomo excitado e o átomo vizinho, e σ^2 é um fator relacionado à desordem local, também conhecido como fator de Debye–Waller. Utilizando a equação 8, é possível utilizar cálculos para se ajustar uma curva teórica a uma curva experimental de absorção de raios X para se encontrar o valor dos parâmetros N , R e σ^2 .

As oscilações da região EXAFS são sutis para serem observadas em um gráfico de E vs. $\mu(E)$ e difíceis de interpretar pela equação 8, uma vez que $\chi(k)$ é uma somatória de funções senoidais geradas por fenômenos de espalhamento, com diferentes frequências, amplitudes e fases. Por isso, é utilizada uma transformada de Fourier para se decompor $\chi(k)$ em várias constituintes. O resultado da transformada de Fourier possui relação com as camadas atômicas ao redor do átomo excitado e é descrita como “espaço R ”⁸³.

A possibilidade de se aplicar o XAS para medir diretamente propriedades estruturais da matéria, permite o uso desta técnica em materiais ordenados e desordenados. Como os materiais nanoestruturados, em relação aos materiais *bulk*, apresentam desvios em suas propriedades devido aos tamanhos reduzidos de cristalitos e ao aumento da área de interface⁸⁴, entender sua estrutura atômica é um requisito fundamental para controlar suas propriedades. Além disso, o XAS é sensível ao elemento analisado e permite o estudo de sistemas diluídos, sendo bastante explorado na área de nanomateriais, principalmente na tentativa de se determinar a coordenação de íons em materiais nanoestruturados e a estrutura dos contornos de grão⁸⁵.

XAS foi realizado no *Stanford Synchrotron Radiation Lightsource* (SSRL) em Stanford, EUA. As amostras foram medidas na forma de pó. Os espectros na região do Nb *K-edge* foram obtidos em modo de contagem de fluorescência com um detector de estado sólido de Ge. Na região XANES as varreduras foram feitas em passos de 10 eV antes da borda de absorção e 0,3 eV na borda de absorção. Na região EXAFS foi utilizado passos em k de 0,05 Å^{-1} (5 s/passos). A escala de energia foi calibrada através da medida simultânea de uma folha de Nb metálico. Não houve nenhum sinal de dano das amostras pela exposição à radiação, o que permitiu a medida de diversas varreduras para cada uma das amostras para se melhorar o sinal do espectro. Nas mesmas condições das amostras foi medido um padrão de Nb₂O₅ diluído em nitrato de boro a 0,5% molar. Os dados de XANES e EXAFS foram processados utilizando-se os softwares Athena/Artemis⁸⁶

4.2.11 Colorimetria

Propriedades ópticas de fotocatalizadores, como a cor, podem ser alteradas por defeitos em sua estrutura ou modificações de composição química⁸⁷ e por isso podem ser relacionadas com a fotoatividade desses materiais. Uma forma de se medir a cor de substâncias é através de técnicas de colorimetria que, nesse trabalho, foi aplicada pelo sistema CIE $L^*a^*b^*$. O sistema CIE $L^*a^*b^*$ utiliza três variáveis independentes em um espaço de cor para especificar uma combinação de cores. Neste espaço de cores, o eixo a^* representa as variações de cor entre o vermelho e o verde, no qual valores positivos apontam na direção da cor vermelha e valores negativos na direção da cor verde. Analogamente, valores positivos de b^* apontam na direção da cor amarela e valores negativos apontam na direção da cor azul. L^* se relaciona com a luminosidade, no qual $L^* = 0$ representa a cor preta (ausência de reflexão) e $L^* = 100$ representa a cor branca (reflexão total)⁸⁸. Uma representação esquemática do espaço de cores CIE $L^*a^*b^*$ é exibido na figura 9.

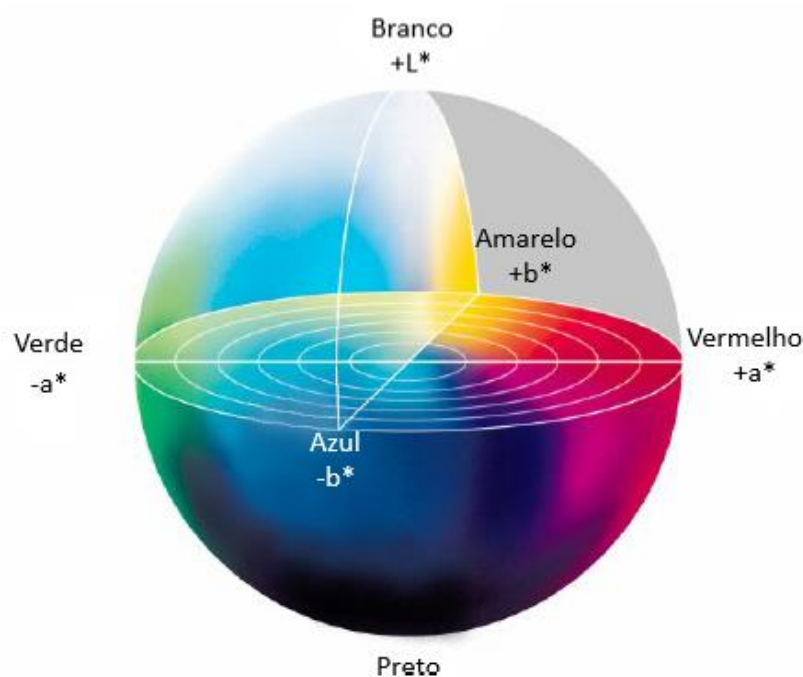


Figura 9 – Diagrama esquemático do espaço de cores CIE $L^*a^*b^*$

Os pós de TiO_2 foram prensados em uma matriz retangular de 20 mm x 50 mm utilizando-se uma prensa hidráulica Carver sob pressão aproximada de 0,3 ton/cm². As medidas de colorimetria foram feitas nas amostras prensadas utilizando-se um equipamento MiniScan XE Plus pelo sistema CIE $L^*a^*b^*$ e iluminante padrão D65.

4.2.12 Espectroscopia de refletância difusa no Ultravioleta – Visível

Por ser um semicondutor de *band gap* largo, o TiO₂ absorve radiação UV durante sua aplicação como fotocatalisador. Em alguns casos ele passa a absorver também no espectro eletromagnético visível, o que pode tornar as reações de fotocatalise mais eficientes por se tratar de uma radiação de menor energia. A interação da radiação com a matéria gera uma série de fenômenos ópticos de acordo com as propriedades da substância estudada. A luz incidente em um material pode ser transmitida, absorvida, espalhada, difratada ou refletida pela matéria, que pode ser classificada como transparente, translúcida ou opaca àquela radiação. A espectroscopia de transmissão é uma técnica utilizada para se medir as propriedades da interação da luz com a matéria em substâncias transparentes e translúcidas, permitindo que a capacidade de absorção de radiação também seja estudada. Porém, ao se estudar amostras de baixa transparência, suspensões coloidais com elevado índice de espalhamento de luz ou mesmo substâncias opacas, a espectroscopia de transmissão se torna inadequada, sendo mais apropriada a utilização da espectroscopia de refletância. Nessa técnica, ao invés de se medir o fluxo de luz sendo transmitido pelo meio, mede-se a quantidade de luz refletida pela superfície da amostra, obtendo-se o resultado como uma relação (R %) entre a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação refletida pelo meio⁸⁹.

Portanto, o objetivo desta análise é se obter o espectro de refletância das amostras de TiO₂ para se investigar sua interação com a radiação UV-Vis. Uma estimativa da energia de *band gap* de semicondutores amorfos pode ser obtida pelo modelo de Tauc, que se baseia na premissa de que o coeficiente de absorção α pode ser expresso pela equação a seguir (equação 9)⁹⁰:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (9)$$

na qual h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do *band gap* e B é uma constante. γ é um fator que depende da natureza da transição do elétron, assumindo valores $1/2$ ou 2 para semicondutores diretos ou indiretos, respectivamente⁹¹.

Segundo a teoria de Kubelka e Munk⁹², o espectro de refletância difusa medido pode ser convertido em um espectro de absorção ($F(R_\infty)$), conforme equação 10:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (10)$$

na qual $R_{\infty} = \frac{R_{Amostra}}{R_{Padrão}}$ representa a refletância de uma espécie infinitamente espessa, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. Substituindo α por $F(R_{\infty})$ na equação 9, obtém-se a equação 11:

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (11)$$

A figura 10 mostra os espectros de refletância difusa do TiO₂ traçados contra a energia do fóton absorvido. Na figura 10, o intercepto do eixo x com o ajuste linear da região de incremento de absorção de luz representa a estimativa da energia do *band gap*. Essa metodologia se aplica a semicondutores que não absorvem fótons em níveis de energia intermediários dentro do *band gap*. Porém em semicondutores cristalinos, nanoestruturados, dopados e com defeitos no *bulk* ou superfície, essa estimativa pode ter distorções, sendo necessário se realizar uma modificação na metodologia. Essa modificação está exibida na figura 10b, na qual a estimativa do *band gap* é feita na projeção do intercepto do ajuste linear com a linha base no eixo x⁹¹.

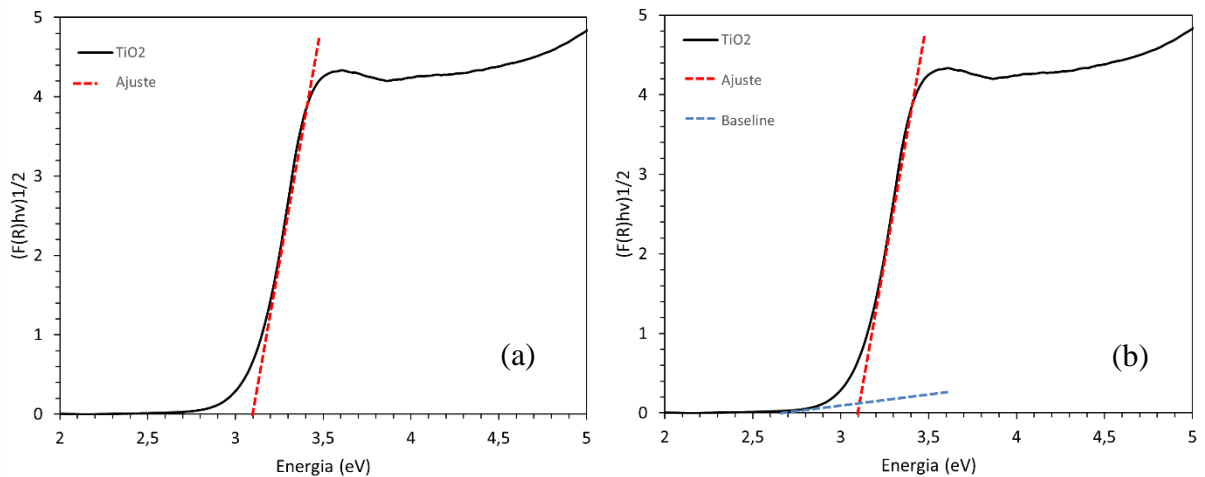


Figura 10. Espectros de refletância difusa exibindo a metodologia de estimativa do *band gap*

As amostras de TiO₂ dopadas com I foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR *Shimadzu, UV-3600i Plus* com esfera integradora, enquanto as amostras de TiO₂

foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR *Shimadzu, SolidSpec-3700* com esfera integradora. Como padrão foi utilizado BaSO₄.

4.2.13 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Fotocatálise é um processo eletroquímico, pois envolve o transporte de cargas (elétrons ou buracos) que participam de reações químicas de oxirredução. Portanto, é importante se estudar o comportamento dessas cargas no material. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite a determinação da cinética de processos químicos e avaliação da resposta elétrica de sistemas químicos através de medidas de grandezas elétricas em função da frequência sob um potencial elétrico de amplitude constante.

A medida de impedância eletroquímica é feita através de uma varredura em diferentes frequências de corrente alternada, obtendo-se as contribuições da resistência elétrica (Z' , eixo das abscissas, real) e reatância (Z'' , eixo das ordenadas, imaginário)⁹³. Uma vez que a microestrutura do material está diretamente ligada à condutividade da amostra⁹⁴, é possível relacionar os resultados de EIE com a condutividade intragranular e dos contornos de grão²⁷.

Medidas de impedância foram feitas nas amostras de TiO₂ dopadas com iodo nas composições de 0,00 %, 1,00 % e 5,00 % em mol utilizando-se um equipamento SI 1260 / Gain-Phase Analyzer (Solartron) acoplado a um forno com controle de atmosfera. O equipamento foi configurado para utilizar frequências variando de 1 Hz a 3×10^7 Hz e tensão de amplitude de 500 mV. As medidas de impedância feitas nas amostras TiO₂ dopadas com Nb foram realizadas em uma célula eletroquímica, com a frequência variando de 0,01 Hz a 1×10^6 Hz e tensão de amplitude de 500 mV. A preparação das amostras foi feita através da prensagem dos pós com 3 toneladas por cm² formando pastilhas cilíndricas de 11,2 mm de diâmetro por 0,8 mm de espessura, aproximadamente. As pastilhas foram pré-sinterizadas a 360 °C por 1 hora (10 °C acima da temperatura de calcinação utilizada na síntese dos pós) para aumentar a resistência mecânica das pastilhas através da consolidação dos contornos de grão, porém procurando evitar ao máximo uma alteração microestrutural que impossibilite a interpretação correta dos resultados. As pastilhas de TiO₂ dopadas com iodo foram inseridas no forno do equipamento de impedância e a temperatura foi aumentada durante o ensaio até 125 °C. As pastilhas de TiO₂ dopadas com Nb foram medidas à temperatura ambiente.

4.2.14 Fotoatividade

Acetaminofeno (ACT) ou paracetamol, é um fármaco cuja presença no ambiente vem se tornando comum em consequência do seu uso indiscriminado como analgésico. Devido ao elevado número de estudos que mostram a possibilidade de se tratar essa substância por fotodegradação antes que ela chegue ao meio ambiente, o ACT é frequentemente usado como marcador padrão da cinética de reações fotocatalíticas.

É consenso na literatura que a degradação fotocatalítica do ACT ocorre através de reações de oxidação. Apesar de nem todas as etapas de reação ou intermediários formados terem sido elucidadas, entende-se que esse processo é dominado pela presença do radical $\bullet\text{OH}$ ⁹⁵. Moctezuma *et al.*, através de análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), propôs um mecanismo no qual ocorre a competição entre três reações iniciais de oxidação/hidroxilação, todas envolvendo o ataque do radical $\bullet\text{OH}$ no anel aromático do ACT, resultando na orto, meta ou parahidroxilação⁹⁶.

Nesse trabalho a fotodegradação do ACT foi estudado a partir de uma suspensão aquosa de TiO_2 preparada com 8 ml de uma solução 5 ppm de ACT e 10 mg de amostra. A suspensão foi iluminada por radiação UV ($\lambda = 370$ nm), irradiância média de $4,46 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e mantida sob agitação em um agitador magnético à temperatura ambiente por 30 minutos com o objetivo de se alcançar um equilíbrio de adsorção e dessorção de moléculas na superfície do TiO_2 . Durante todo o ensaio a iluminação UV era a única fonte de luz dentro da sala, eliminando qualquer tipo de interferência de outros tipos de luz na cinética de reação. Alíquotas da suspensão foram coletadas a cada 15 minutos e filtradas para eliminar qualquer tipo de contaminação pelas partículas sólidas do fotocatalisador. A concentração de ACT nas alíquotas foi medida por HPLC em um cromatógrafo Shimadzu UFLC LC 20 AD.

A representação dos resultados foi feita utilizando-se a equação 12. Esta equação pode ser aplicada ao se assumir que (1) a cinética de reação de fotocatalise segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, (2) a concentração de ACT no reator é baixa, menor do que 0,5 mM (neste trabalho a concentração inicial de ACT foi de 0,03 mM) e (3) o reator fotoquímico se comporta como um reator ideal. Assim, é possível obter uma constante cinética de pseudo primeira ordem (k_{pp0}) da fotodegradação do ACT⁹⁷.

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -k_{pp0}t \quad (12)$$

na qual $C(t)$ é a concentração de ACT medida durante a reação em um instante t e C_0 é a concentração inicial de ACT na suspensão. Por se tratar de uma equação linear, a constante cinética k_{pp0} pode ser obtida através do cálculo do coeficiente angular da projeção $\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right)$ vs. t .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TiO₂ – I

5.1.1 Caracterização estrutural

A Figura 11 mostra o difratograma de raios X obtido para as amostras de TiO₂ dopadas com iodo. O pequeno pico de rutilo em torno de $2\theta = 27^\circ$ é quase indetectável e não pôde ser utilizado para quantificar o volume das fases, sendo possível afirmar que todas as amostras são compostas por anatásio (> 99 %). Os picos largos do anatásio são característicos de materiais nanoestruturados, e os tamanhos dos cristalitos são mostrados na tabela 3. A síntese do TiO₂ na presença de diferentes concentrações do dopante teve pouca influência nos tamanhos dos cristalitos e não afetou as quantidades das fases.

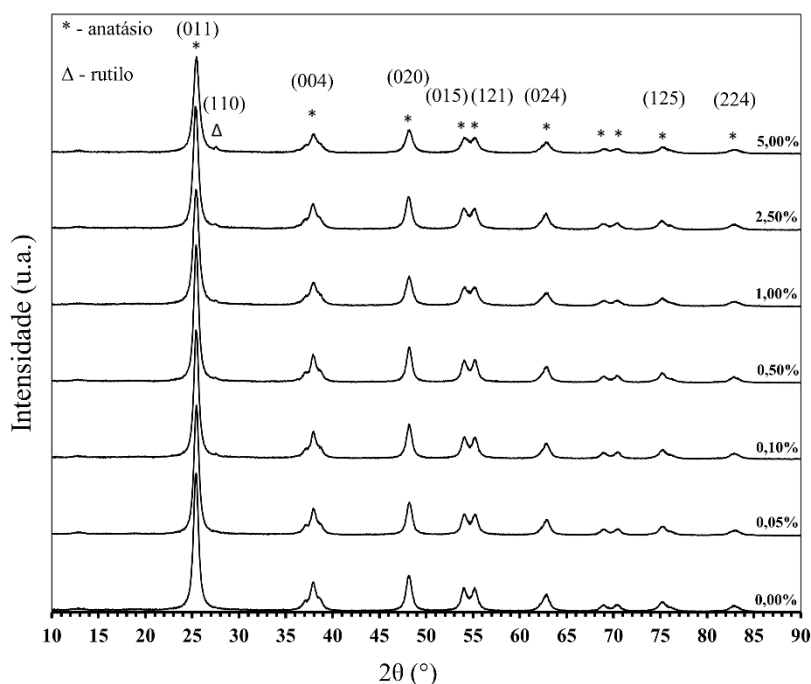


Figura 11. Difratograma de raios X das amostras de TiO₂ dopadas com I

A tabela 3 mostra o tamanho do cristalito, área de superfície específica (ASE), densidade, área de contorno de grão (ACG) e a razão entre a área de contorno de grão e a área de superfície específica das amostras. Os valores de tamanho de cristalito (D) e picnometria (ρ) foram usados para calcular a área de contorno de grão combinando as equações 13 (área de

superfície total – AST) e 14, assumindo que todas as partículas são tetracaidecaédricas e que cada contorno de grão é compartilhado por dois cristalitos.

$$AST = \frac{7.1}{\rho D} \quad (13)$$

$$ACG = \frac{AST - ASE}{2} \quad (14)$$

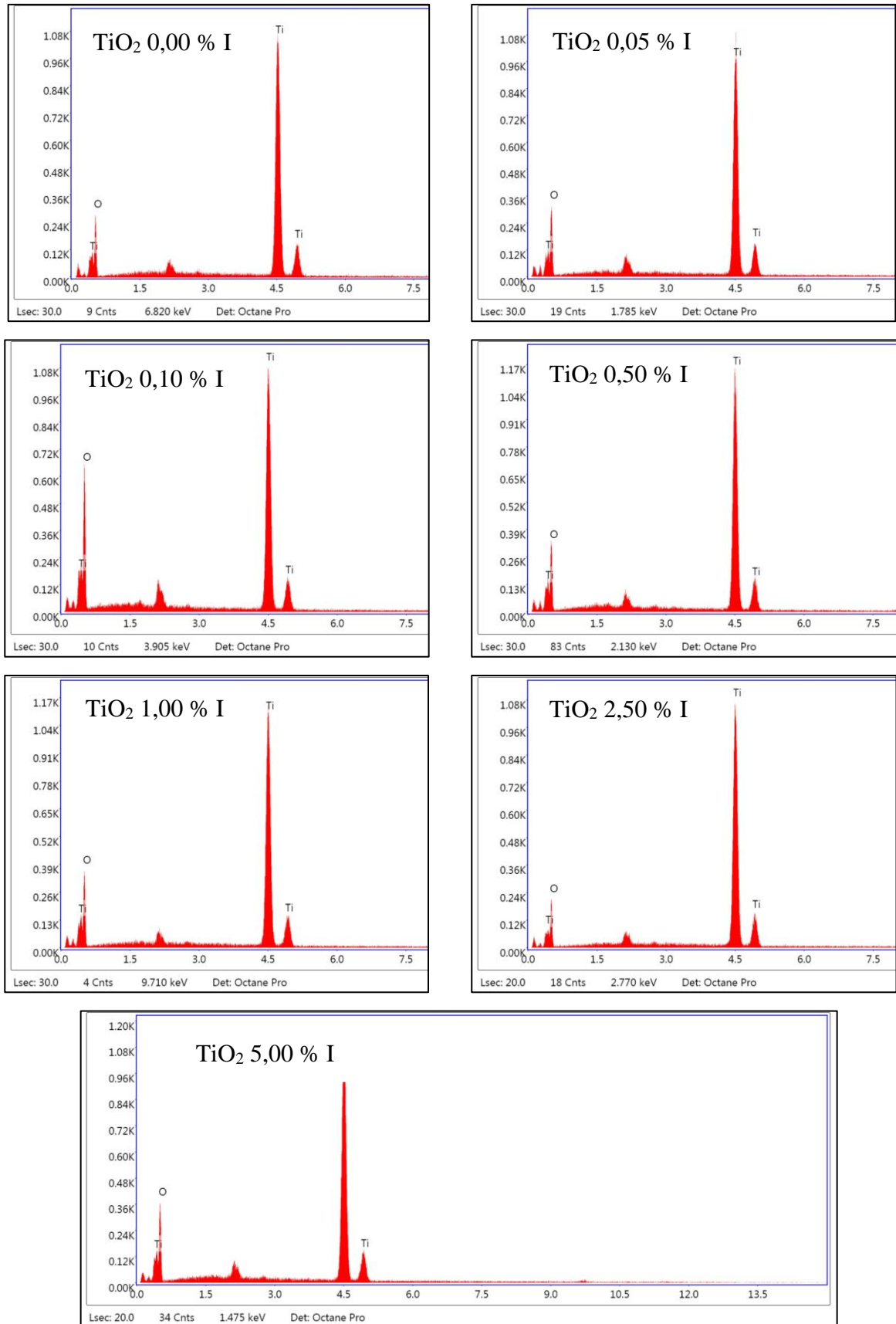
A razão entre a área de contorno de grão e a área de superfície específica aumenta para amostras dopadas em comparação com o anatásio puro, especialmente para as amostras TiO₂ 1,00 % I e TiO₂ 5,00 % I. Este resultado mostra que as interfaces são afetadas pela concentração do dopante. As amostras de menor dopagem, entre 0,00 % mol e 0,50 % mol, possuem valores de ACG/ASE próximos, entre 0,70 e 0,78, mostrando que em concentrações baixas o dopante possui pouca ou nenhuma influência na estabilidade relativa das interfaces. Porém, com a saturação de dopantes na rede do material, evidências de mudanças na estabilidade das interfaces começam a surgir, como na amostra dopada com 5,00 % mol, que possui um valor de ACG/ASE de 1,33. Essa mudança pode ser atribuída à segregação, principalmente no contorno de grão, estabilizando essa interface em relação à superfície¹⁷.

Tabela 3 – Valores de tamanho de cristalito, área de superfície específica, densidade, área de contorno de grão e relação ACG/ASE das amostras de anatásio dopadas com iodo mostrando a influência da composição química

Dopagem	Tamanho de cristalito [nm]	Área de superfície específica [m ² /g]	Densidade [g/cm ³]	Área de contorno de grão [m ² /g]	ACG/ASE
0,00%	13,5 ± 0,1	60,9 ± 0,1	3,444 ± 0,004	46,1 ± 0,3	0,76
0,05%	13,7 ± 0,1	58,5 ± 0,1	3,465 ± 0,006	45,6 ± 0,4	0,78
0,10%	14,1 ± 0,1	57,3 ± 0,1	3,469 ± 0,007	44,1 ± 0,4	0,77
0,50%	14,7 ± 0,1	57,5 ± 0,1	3,487 ± 0,008	40,5 ± 0,3	0,70
1,00%	11,7 ± 0,1	62,6 ± 0,1	3,446 ± 0,007	56,9 ± 0,4	0,91
2,50%	12,9 ± 0,1	57,9 ± 0,1	3,505 ± 0,013	49,3 ± 0,4	0,85
5,00%	11,3 ± 0,1	49,9 ± 0,1	3,432 ± 0,005	66,3 ± 0,5	1,33

5.1.2 Caracterização química

Análises químicas foram realizadas nas amostras de TiO₂ não dopadas e dopadas para investigar sua composição. A análise de EDS não revelou picos de iodo no TiO₂ puro e nem no TiO₂ dopado (3,9 keV, figura 12). O pico em 2,1 keV aparece devido ao recobrimento de Au para a análise. Para confirmar que o dopante não estava presente nas amostras, foi feito o uso de um eletrodo de íon seletivo para iodeto em uma segunda análise química. Primeiramente, as amostras de TiO₂ dopadas foram solubilizadas em uma solução aquosa de ácido sulfúrico 50,0% em volume e neutralizadas com hidróxido de sódio para atingir a faixa de trabalho de pH do EIS. Não foi detectada a presença de iodeto. Para se verificar a presença de iodetos na superfície dos pós, as amostras foram lixiviadas pelo processo de lixiviação seletiva⁷¹ e o sobrenadante foi analisado por EIS. Não foi detectada a presença de iodo no sobrenadante, confirmando os resultados de EDS. Possivelmente, o iodeto de amônio que foi utilizado como solução dopante durante a síntese dissocia-se em amônia e ácido iodídrico, um forte agente redutor que evapora a 127 °C e é eliminado do sistema durante o processo de calcinação⁹⁸. Possivelmente, o iodeto ainda está presente no sistema durante a cristalização do TiO₂ e evapora durante o crescimento de grão, podendo ter alguma participação na estabilização dos contornos de grão para as amostras com alto teor de iodetos, principalmente a amostra TiO₂ 5,00% I, que possui relação ACG/ASE de 1,33.

Figura 12 - Análise de EDS das amostras de TiO₂ puro e dopado com iodo

5.1.3 Caracterização física

As medidas de cor exibidas na figura 13 mostram que a coloração das amostras muda com a dopagem, mesmo que os dopantes não estejam presentes nos materiais. O sistema CIE $L^*a^*b^*$ mostra uma tendência para uma cor alaranjada (a^* e b^* positivos) e uma tonalidade mais escura (diminuição de L^*) com o aumento da dopagem. A mudança da cor da amostra é uma evidência clara de que os pós de TiO_2 contêm defeitos gerados pela síntese do material na presença de iodo⁹⁹. Existem vários mecanismos de mudança de cor que podem influenciar as propriedades ópticas dos materiais, sendo três mecanismos os mais importantes em óxidos: mudança de cor a partir da transferência de carga entre íons e defeitos, mudança de cor devido à excitação de defeitos formados nas bandas de energia em semicondutores, com a introdução de um nível energético intermediário doador ou aceitador de cargas no *band gap* por defeitos, e a presença de centros de cor gerados pela transferência de elétrons da rede do semicondutor para defeitos na superfície⁸⁷. Portanto, a investigação do *band gap* das amostras pode ser uma ferramenta útil na elucidação de qual, ou quais mecanismos de cor estão ativos no material.

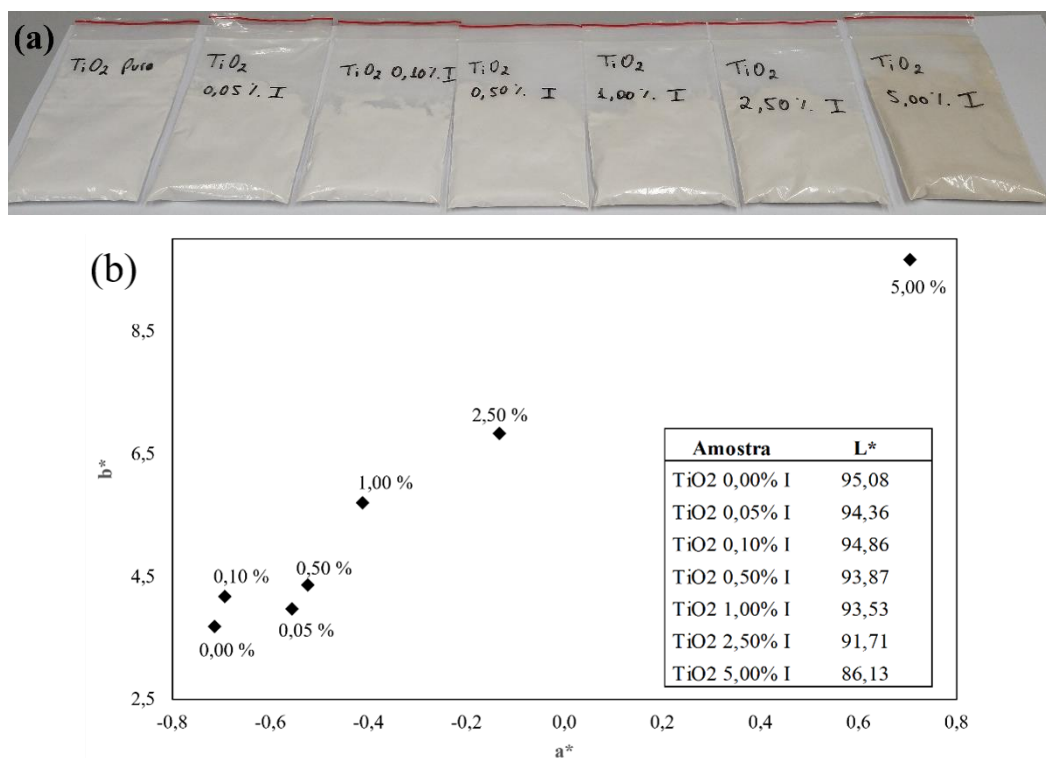


Figura 13 – (a) Modificação de cor nas amostras e (b) sistema de representação de cores CIE $L^*a^*b^*$ mostrando a mudança de cor nas amostras de TiO_2 dopadas com I

A figura 14 exibe os espectros de refletância difusa no UV-Vis. Como esperado para o anatásio, as amostras apresentam baixa refletância no UV, entre 5,0 e 3,2 eV, e apresentam elevada refletância no visível, a partir dos 3,1 eV. Porém, com a dopagem, a refletância diminui no espectro visível em comprimentos de onda próximos ao violeta e azul, principalmente para as amostras TiO₂ 1,00 % I, TiO₂ 2,50 % I e TiO₂ 5,00 % I. Isso significa que as amostras absorvem luz nestes comprimentos de onda, o que se manifesta no material como uma variação de cor que vai do branco ao laranja/amarelo, por serem as cores complementares do violeta/azul, confirmando os resultados de colorimetria. Interessante notar que os defeitos parecem estar associados aos íons iodetos, mas sem que a presença destes tenha sido identificada.

A aplicação da função de Kubelka-Munk no modelo de Tauc para os espectros de refletância difusa permite que seja estimado o *band gap* das amostras, que estão exibidos na tabela 4. Os valores de *band gap* apresentados variam pouco entre si e são próximos do valor teórico para o anatásio puro (3,20 eV), o que sugere que a dopagem não influencia significativamente o *gap* de energia das amostras e, portanto, o mecanismo de mudança de cor que influencia o espectro de absorção da figura 14 não envolve o estreitamento dos níveis energéticos ou a criação de níveis de energia intermediários. Para que a amostra TiO₂ 5,00 % I obtivesse uma cor alaranjada, seu *band gap* deveria ser de aproximadamente 2,6 eV, e não 3,07 eV. Possivelmente os defeitos na superfície que estão atuando como sítio de adsorção estão também gerando centros de cor. Centros de cor ocorrem no material quando uma espécie geradora de buracos, A, coexiste com uma espécie receptora de elétrons, B. Ao absorver energia, a espécie geradora de buracos irá ejetar um elétron para a espécie receptora de elétrons, por exemplo, uma vacância de oxigênio, formando um centro A⁺ e um centro B⁻, também conhecidos como *F-center* (F, F⁺, F⁺⁺ e Ti³⁺). Para que essa transição eletrônica ocorra, é necessária a absorção de luz, muitas vezes no espectro visível, o que faz um material incolor obter cor.⁸⁷ O trabalho de Serpone¹⁰⁰ sugere, pela revisão da literatura, que a absorção de luz visível pelo TiO₂ dopado não ocorre pelo estreitamento do *band gap* ou criação de níveis energéticos intermediários, mas sim pela geração de defeitos que atuam como centros de cor, absorvendo o espectro visível. Apesar disso, a manipulação do *band gap* através da dopagem é um fenômeno conhecido, porém que exige uma elevada quantidade de dopante, o que pode modificar drasticamente a composição química do fotocatalisador, inclusive formando novas fases.

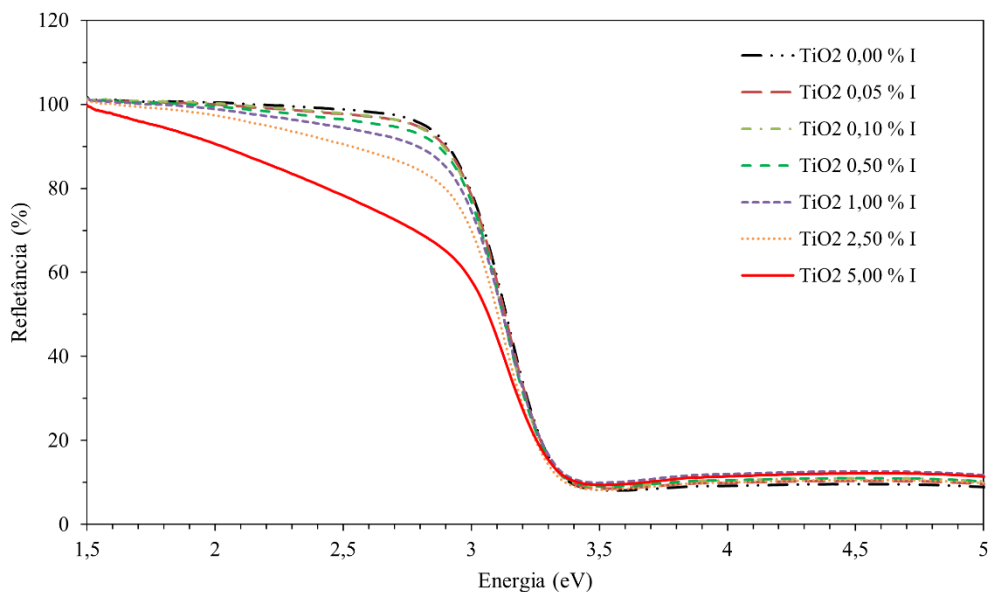


Figura 14 – Espectros de refletância difusa mostrando a diminuição da refletância com a dopagem

Tabela 4 – Estimativas do *band gap* das amostras de TiO₂ obtidas pelo método de Tauc

Amostra	Band gap (eV)
TiO ₂ 0,00 % I	3,11 ± 0,03
TiO ₂ 0,05 % I	3,10 ± 0,03
TiO ₂ 0,10 % I	3,09 ± 0,03
TiO ₂ 0,50 % I	3,08 ± 0,03
TiO ₂ 1,00 % I	3,09 ± 0,03
TiO ₂ 2,50 % I	3,08 ± 0,03
TiO ₂ 5,00 % I	3,07 ± 0,03

Apesar de existirem vários mecanismos de cor que podem modificar as propriedades ópticas do TiO₂, a maioria dos estudos atribuem a mudança de cor do rutilo e do anatásio a níveis energéticos intermediários no *band gap* do material, criados por defeitos, vacâncias ou espécies reduzidas como o Ti³⁺. Em geral, a variação na coloração do TiO₂ relaciona-se com a concentração de defeitos, fazendo com que esse óxido passe da cor branca ao azul, amarelo, verde, marrom, cinza ou mesmo preto^{36, 99}. Isso mostra que o estudo de defeitos em fotocatalisadores é extremamente importante, porém sua relação com as propriedades do material e os mecanismos envolvidos na criação de defeitos não é trivial, não havendo consenso na literatura a respeito de sua influência sobre a atividade fotocatalítica.

A investigação da estrutura dos defeitos é necessária para entender as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 . Medidas de EPR foram realizadas para se tentar identificar o tipo de defeito criado nas amostras de fotocatalisador. As vacâncias de oxigênio podem aprisionar elétrons desemparelhados da rede do material, sendo detectáveis por EPR, enquanto os sítios Ti^{3+} são paramagnéticos e, geralmente, estão associados à remoção de átomos de oxigênio da rede. Os valores do tensor g de EPR para Ti^{3+} possuem valor no intervalo entre 1,99-1,96. A figura 15 mostra os espectros de EPR das amostras TiO_2 0,00 % I, TiO_2 1,00 % I e TiO_2 5,00 % I. Valores do tensor g foram identificados como $g_{yy} = 2,0077$ (todas as amostras) e valores adicionais de $g_{xx} = 1,9860$ e $g_{zz} = 2,0238$ para a amostra TiO_2 5,00 % I. Não está claro se esses valores estão associados a vacâncias de oxigênio ou defeitos de Ti^{3+} . Estudos mostram que espécies Ti^{3+} em posições regulares da rede do anatásio geradas pela compensação de uma carga extra transportada por um cátion Nb^{5+} ou um ânion F^- como dopantes geram sinais de EPR axiais em $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} = 1,992$ e $g_{\parallel} = g_{zz} = 1,962$ para espectros obtidos a 10 K e 77 K. O mesmo sinal aparece no anatásio reduzido e tratado termicamente sob vácuo¹⁰¹. Embora o sinal da figura 15 tenha a mesma forma axial em comparação com a literatura, os valores do fator g são ligeiramente diferentes dos relatados. Sinais semelhantes foram observados em anatásio dopado¹⁰¹, anatásio sob irradiação¹⁰² ou após tratamentos térmicos¹⁰³.

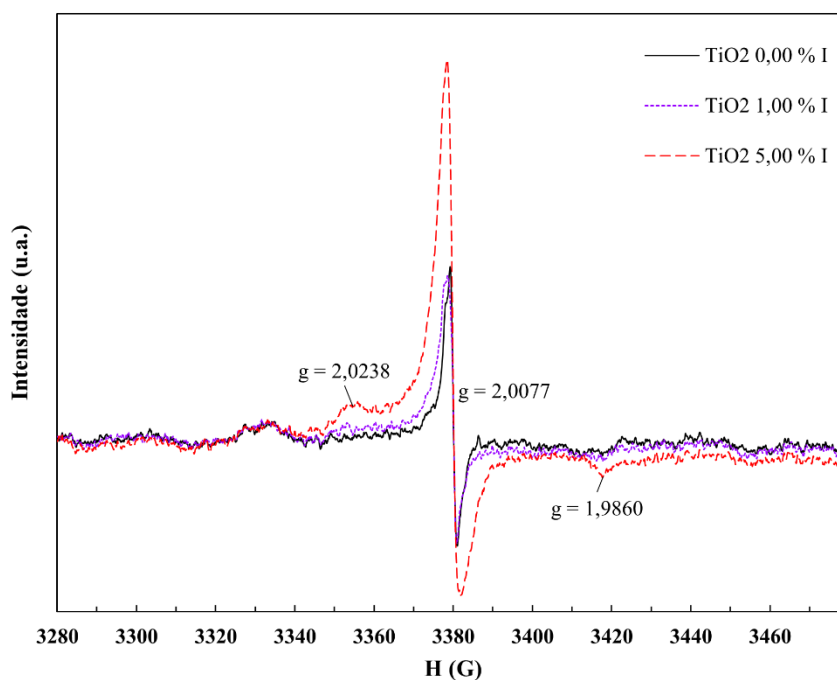


Figura 15 - Espectro de EPR das amostras TiO_2 0,00% I, TiO_2 1,00 % I e TiO_2 5,00 % I

Na maioria dos estudos da literatura, os defeitos são identificados após irradiação de luz UV ou visível. No presente estudo, as medidas de EPR foram realizadas em um porta amostra fechado sem nenhuma iluminação, sugerindo que os defeitos identificados foram gerados durante a síntese devido à evaporação do iodo, e que o processamento das amostras na presença de iodo influencia na formação de defeitos no material. Esta possibilidade está de acordo com a literatura, na qual buracos induzidos por mudança de valência (O^{\cdot}) foram identificados por EPR no anatásio¹⁰². Os buracos aprisionados em um íon O^{2-} têm valores de fator g que variam entre $g = 2,003$ e $g = 2,027$. Os mesmos valores foram obtidos para o anatásio sob iluminação.

Os resultados da literatura mais semelhantes aos obtidos neste trabalho foram encontrados no artigo de Li *et.al.*¹⁰⁴, onde foram medidos valores de fator g de $g_{zz} = 2,023$, $g_{yy} = 2,006$ e $g_{xx} = 1,987$ de um sinal de EPR ortorrômbico para TiO_2 (P25) dopado com N. Este sinal foi atribuído a espécies de O_2^{\cdot} geradas a partir da interação de moléculas de O_2 da atmosfera com os elétrons localizados nas vacâncias de oxigênio da superfície. Embora este sinal não represente diretamente as vacâncias de oxigênio, indica indiretamente a presença desta espécie paramagnética e, provavelmente, a existência de Ti^{3+} na rede do material. A presença de espécies de O_2^{\cdot} na superfície da anatásio é consistente com outros resultados da literatura¹⁰⁵, embora os valores do fator g possam ser ligeiramente diferentes devido à morfologia dos nanocristais. A formação de grupos O_2^{\cdot} na superfície de óxidos redutíveis é possível quando a adsorção de oxigênio ocorre após um tratamento de redução preliminar (por exemplo, redução química). Quando elétrons que ocupam os níveis doadores no *band gap* de um óxido reduzido são excitados para a banda de condução, essas cargas podem ser transferidas para o oxigênio adsorvido em temperaturas tão baixas quanto a temperatura ambiente. A transferência de elétrons para os grupos O_2 da superfície causa uma diminuição de cargas na banda de condução, levando a uma diminuição da condutividade do sólido¹⁰⁶.

Para investigar os estados químicos das amostras, foram realizadas medidas de I 3d, Ti 2p, O 1s e C 1s utilizando-se a técnica de XPS. A análise revelou a presença de Ti, O e C detectados pelas energias de ligação de 458,25 eV, 529,50 eV e 285,00 eV, respectivamente, conforme exibido na figura 16. O espectro de Ti de Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2} estão associados a ligações de TiO_2 . Picos de Ti^{3+} , geralmente detectados em 457,2 eV (Ti 2p_{3/2}) e 462,9 eV (Ti 2p_{1/2})^{48, 60, 107} não foram observados em nenhuma amostra. O principal componente do espectro de oxigênio está relacionado às ligações O-Ti no TiO_2 . Na região de alta energia, foram encontrados grupos hidroxila de superfície e grupos de carbono oxidado. O principal componente do espectro de carbono está relacionado aos grupos de hidrocarbonetos (C-H) na

superfície e outros grupos de carbono oxidado em menor teor. Picos de I 3d não puderam ser detectados, o que confirma os resultados de EDS de que não há iodo presente nas amostras.

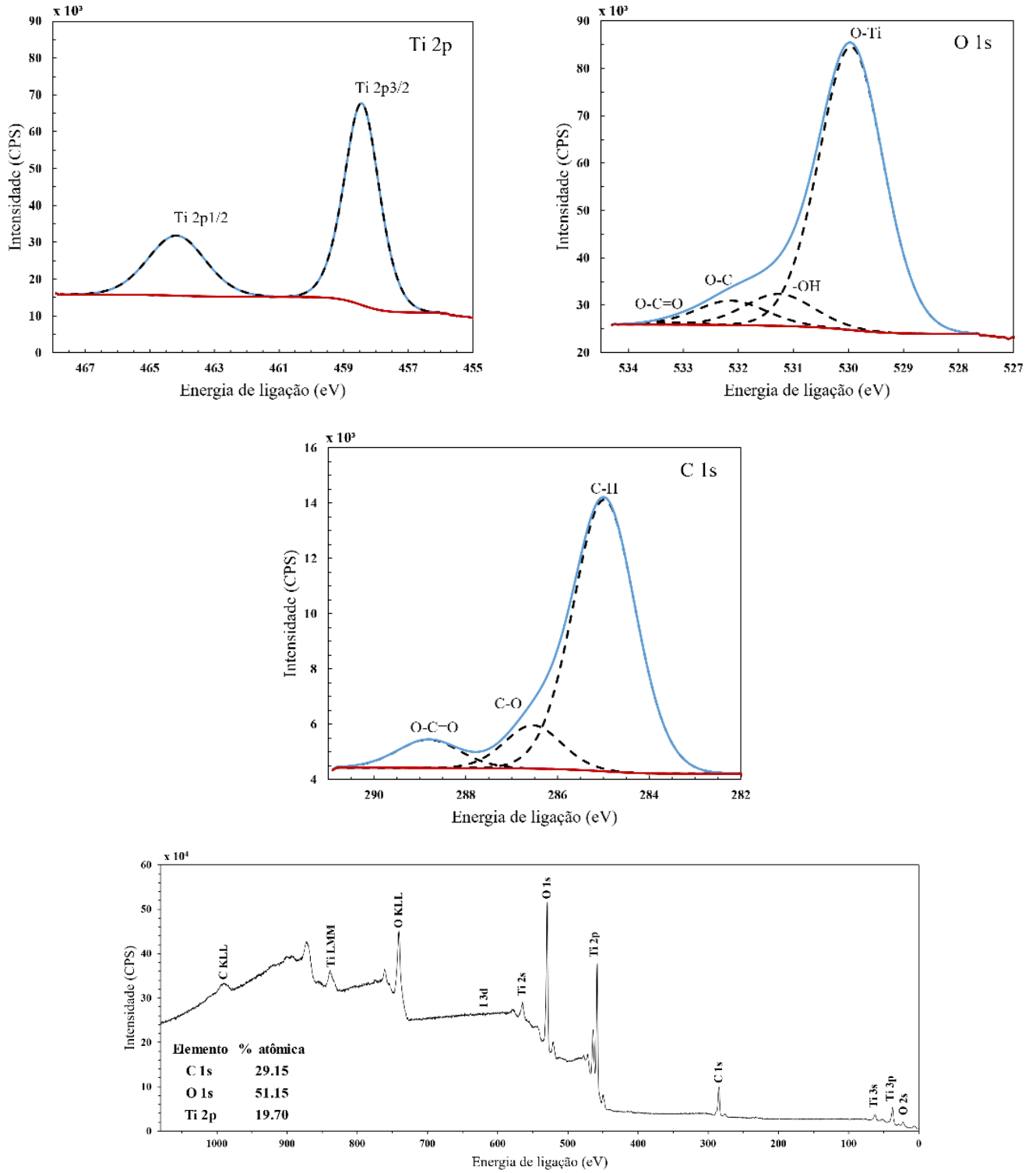


Figura 16 - Espectro de XPS de Ti 2p, O 1s e C 1s para as amostras TiO₂ 5,00 % I. I 3d e Ti³⁺ não foram detectados nas amostras pura e dopadas.

A figura 17 exibe os espectros de FTIR-DRIFT das amostras TiO₂ 0,00 % I a TiO₂ 5,00 % I. Com a dopagem ocorre aumento na intensidade das bandas referentes a grupos carbonila e carbonatos, principalmente em 2350 cm⁻¹ referente ao grupo CO₂ linear, acompanhado de bandas entre 1356 - 1377 cm⁻¹ referentes à adsorção de carbonatos na superfície e 2285 cm⁻¹ referente à adsorção de CO¹⁰⁸⁻¹¹⁰ (tabela 5). Esse resultado sugere a criação de sítios de adsorção com elevada seletividade aos grupos CO e CO₂ com a dopagem, em conformidade com os resultados de XPS que mostram a presença desses grupos na superfície do TiO₂. Embora a adsorção de CO₂ na superfície do TiO₂ seja a primeira etapa necessária para a ocorrência da reação de foto-redução, sua redução para CO₂⁻ não ocorre espontaneamente sem iluminação UV-Vis no sistema estudado neste trabalho e uma investigação mais profunda que relacione os mecanismos de reação, influência da mistura de fases anatásio/rutilo, morfologia de partículas e papel dos defeitos da rede e da superfície do material é necessária para se otimizar as reações fotocatalíticas de produção de moléculas orgânicas. Adicionalmente, observa-se na figura 17 b, na amostra TiO₂ 0,00 % I, a presença de três bandas em 3630, 3660 e 3690 cm⁻¹ características de grupos hidroxilas livres, nas quais a banda 3690 cm⁻¹ pode ser atribuída a grupos OH ligados a sítios Ti⁴⁺ e a banda 3630 cm⁻¹ a grupos OH em ponte¹¹¹. A presença de diferentes bandas de vibração nessa região pode indicar uma superfície heterogênea nas amostras de TiO₂, o que sugere não só a presença de defeitos na superfície, mas também diferentes planos expostos ou sítios ativos, como degraus, terraços e quinas¹¹⁰. Já na amostra TiO₂ 5,00 % I, as três bandas da região 3600 – 3700 cm⁻¹ diminuem, indicando que grupos CO podem, possivelmente, interagir com os grupos OH adsorvidos, ou que ocorre a adsorção preferencial de grupos CO nos sítios ativos.

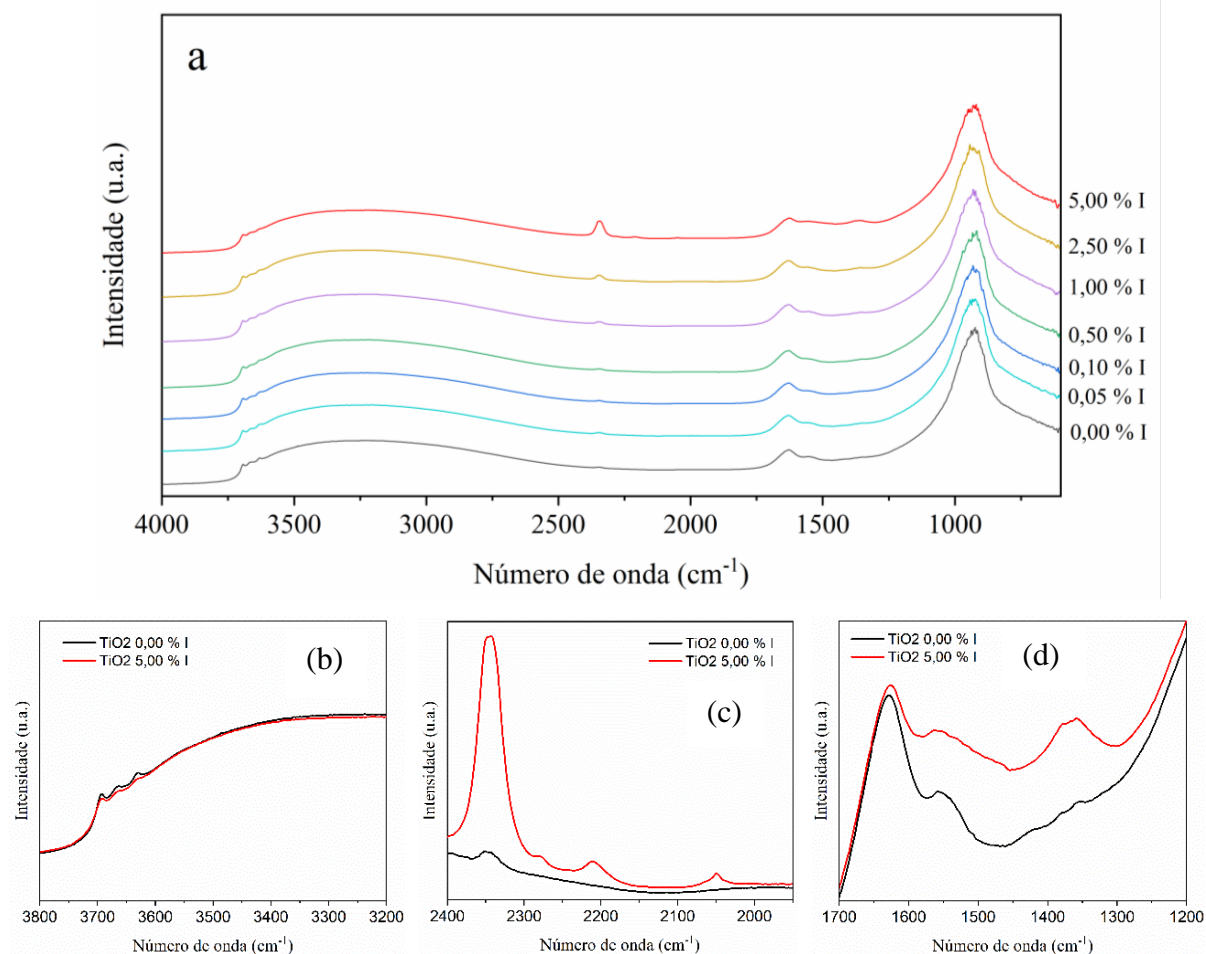


Figura 17 - Espectro FTIR-DRIFT das amostras TiO_2 pura e dopadas. A amostra TiO_2 5,00% I apresenta um aumento na intensidade de bandas referentes a grupos carbonila e carbonatos, principalmente em 2350 cm^{-1} e entre 1356 e 1377 cm^{-1} , respectivamente

Tabela 5 – Espécies identificadas nos espectros DRIFT das amostras de fotocatalisador e suas bandas de vibração

Espécie	ν (cm^{-1})	Referência
Hidroxilas da água decomposta	3690, 3660, 3630	112
OH da água líquida adsorvida	3700 – 2700	79, 110, 111
O=C=O estiramento simétrico	2350	108–110
C=O estiramento assimétrico	2285	110
C=O estiramento assimétrico	2215	110
H-OH da água líquida adsorvida	1621	79
b- CO_3^{2-} bidentado	1556	109–111, 113
Carbonatos	1356 – 1377	108–110, 113
Ti - O	650 - 1100	79

Em contrapartida, estudos teóricos (Teoria do Funcional de Densidade - DFT) e experimentais mostram que os processos de adsorção, ativação e dissociação do CO_2 são significativamente influenciados pela distribuição de defeitos na superfície do TiO_2 e as fases

presentes no material. Esses estudos indicam que os elétrons aprisionados nos defeitos do fotocatalisador podem induzir a formação de CO_2^- e sua subsequente dissociação de CO_2^- em CO no escuro^{50, 114}. Estudos de DRIFT *in situ* também confirmaram que o CO_2 pode ser dissociado espontaneamente em CO nos sistemas Rh/TiO_{2-x} reduzido⁴² e Cu(I)/TiO_{2-x} (P25) com defeitos de superfície⁵², mesmo sem iluminação UV-Vis. Nestes trabalhos, a exposição dos defeitos da superfície do fotocatalisador ao CO_2 levou à formação de espécies CO_2^- que puderam ser detectadas nas bandas de vibração 1673 e 1248 cm^{-1} por DRIFT, ligando-se ao Ti^{4+} da superfície. Isso sugere que o CO_2 pode ser ativado pela migração espontânea dos elétrons em excesso aprisionados em defeitos do tipo Ti^{3+} ou V_o para o CO_2 adsorvido⁴³. As espécies CO_2^- em modo de vibração angular possuem banda DRIFT em 1673 e 1248 cm^{-1} e são adsorvidas em sítios Ti^{3+} da superfície⁵², que não foram identificadas nas amostras de TiO_2 estudadas neste trabalho, sugerindo que neste sistema a redução de CO_2 em CO_2^- não ocorre de forma espontânea.

A figura 18 exhibe os espectros de impedância eletroquímica obtidos a 20° C para as amostras TiO_2 0,00 % I, TiO_2 1,00 % I e TiO_2 5,00 % I. Todas as amostras possuem a mesma porosidade de cerca de 37 %. Cada curva pode ser dividida em duas partes: uma de alta frequência (10 MHz a 42,0 Hz) que caracteriza as propriedades elétricas da amostra e outra de baixa frequência (42,0 Hz a 1,0 Hz) que caracteriza o eletrodo de prata utilizado no recobrimento das pastilhas analisadas. Foi feita a deconvolução e extrapolação das curvas para se encontrar seu intercepto com o eixo real Z_s' , que representa a resistividade das amostras, e observou-se que com a dopagem tanto a capacitância como a resistividade aumentam. Usualmente, o TiO_2 apresenta propriedades de um semicondutor tipo n em temperatura ambiente devido à presença de vacâncias de oxigênio e átomos de titânio intersticiais que fornecem elétrons para a banda de condução¹¹⁵. Mais recentemente mostrou-se que a semicondutividade tipo p a temperatura ambiente pode ser obtida para o TiO_2 não dopado. Essa transição do semicondutor tipo n para tipo p se dá através da formação de vacâncias de titânio (defeito aceitador de elétrons), que podem ser geradas a partir da oxidação do rutilo a temperaturas elevadas (~1000° C)¹¹⁶ e também a partir da síntese solvotérmica do anatásio seguida de calcinação a 470° C¹¹⁷.

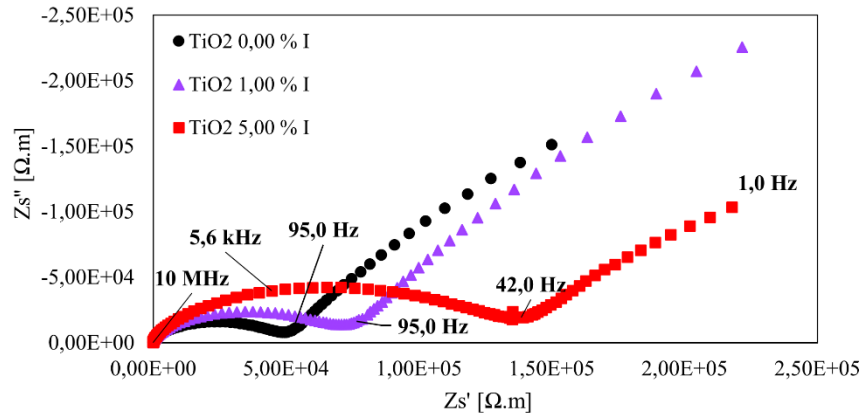


Figura 18. Espectros de impedância eletroquímica mostrando o aumento de resistência elétrica com a dopagem

Semicondutores tipo n apresentam diminuição da resistividade com a dopagem, atribuída à diminuição do *band gap* do TiO_2 e maior facilidade em promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, bem como maior disponibilidade de cargas negativas para serem transportadas pelo material. O comportamento observado nas amostras TiO_2 0,00 % I, TiO_2 1,00 % I e TiO_2 5,00 % I é anômalo para um semicondutor tipo n e se assemelha mais a um semicondutor tipo p, apesar de não haver nenhuma evidência da presença de vacâncias de titânio no material. Sánchez *et al.* observou transição de semicondutor tipo n para tipo p em filmes finos de TiO_2 quando tratados termicamente a 600°C e 400°C , respectivamente¹¹⁸. A observação foi feita a partir do aumento na resistência elétrica e na capacitância das amostras tratadas a 400°C quando expostas a NH_3 sob fluxo de nitrogênio. Esse comportamento foi atribuído à presença de grupos hidroxila na superfície das amostras ou presença de Ti^{3+} na rede do material. Possivelmente, a 400°C o filme fino não esteja completamente oxidado, favorecendo a formação de uma superfície rica em átomos de Ti de baixa coordenação, o que pode facilitar a transferência de elétrons do cátion para a amônia adsorvida, aumentando a resistência elétrica do TiO_2 devido à diminuição de cargas negativas disponíveis para migração. Possivelmente, um fenômeno semelhante esteja ocorrendo nas amostras de anatásio deste trabalho. O aumento da resistividade elétrica observado no fotocatalisador pode ser decorrente da baixa quantidade de cargas elétricas na banda de condução do material, uma vez que grupos O_2^- são gerados na superfície do material a partir da migração de elétrons das vacâncias de oxigênio para grupos O_2 adsorvidos. Esse comportamento também pode ter efeito nas reações de fotocatalise, uma vez que existe a necessidade de cargas estarem disponíveis na banda de condução para que as reações ocorram.

Óxidos de metais de transição são bastante utilizados na confecção de sensores de gás. Fatores como composição química, microestrutura da superfície, temperatura e umidade

influenciam as reações de superfície, que são fundamentais no processo de detecção de gás. Os mecanismos de detecção que causam uma resposta elétrica no material ainda são bastante controversos, mas, em essência, o aprisionamento de elétrons pelos grupos adsorvidos na superfície do sensor é responsável pela variação de condutividade elétrica no dispositivo⁵⁶. Essa resposta é diferente de acordo com a espécie adsorvida. Al-Homoudi *et al.* observou que a resistência elétrica de filmes finos de anatásio TiO₂ diminui com a concentração de CO gasoso, porém quando O₂ é introduzido à mistura gasosa, ocorre um leve aumento na resistência. Esse comportamento é atribuído à retirada de elétrons do material pelo O₂ que, na presença de CO, reage formando CO₂ e injetando o elétron de volta no semicondutor¹¹⁹. Ponce *et al.* verificou que a resistência elétrica dos contornos de grão de filmes finos de anatásio TiO₂ aumenta significativamente quando expostos ao ar, porém diminui quando colocados em vácuo. Possivelmente, a presença de O₂ adsorvido na superfície dos filmes favorece a transferência de elétrons do *bulk* para a superfície, o que faz com que a barreira de potencial elétrico no contorno de grão se torne mais elevada, aumentando a resistência elétrica do material. Em contrapartida, a exposição dos filmes ao vácuo causa dessorção das moléculas de O₂, diminuindo a altura da barreira e facilitando a condução de elétrons⁵⁵.

Uma vez que a adsorção de diferentes espécies na superfície do TiO₂ pode causar comportamentos distintos nas propriedades elétricas do material, é inconclusivo, neste momento, afirmar qual o mecanismo exato que age sobre as amostras estudadas neste trabalho.

Uma outra hipótese para o aumento da resistência elétrica com a dopagem se baseia na presença de defeitos Ti³⁺ segregados nos contornos de grão do material. Os resultados de EPR são evidências da presença de vacâncias de oxigênio na superfície das amostras. Quando vacâncias de oxigênio são geradas, ocorre a formação de espécies Ti³⁺ para manter a neutralidade de cargas. Essas espécies Ti³⁺ não foram identificadas por XPS na superfície do material, portanto estão no *bulk* ou nos contornos de grão. O aumento da área de contorno de grão em relação à área de superfície específica (ACG/ASE - tabela 3) nas amostras dopadas indica a presença de espécies segregadas nos contornos de grão, estabilizando essa interface. Como iodo também não foi identificado durante as análises químicas, possivelmente as espécies segregadas nos contornos são íons Ti³⁺ que recebem um elétron durante a evaporação do I₂. Diversos trabalhos mostram que a segregação de defeitos e elétrons ocorre nos contornos de grão do TiO₂ e contribuem para o aumento da barreira de potencial e da camada de depleção no contorno de grão, influenciando a condutividade do material^{41, 120, 121}.

Por esse motivo, o estudo da fotodegradação do acetaminofeno foi feito com as amostras TiO₂ 0,00 % I, TiO₂ 1,00 % I e TiO₂ 5,00 % I sob radiação UV. A figura 19 exhibe as curvas de

concentração de ACT ao longo do tempo. A dopagem das amostras tem um efeito prejudicial às reações de fotodegradação, visto que a amostra TiO₂ 0,00 % I apresenta constante cinética maior do que as amostras dopadas.

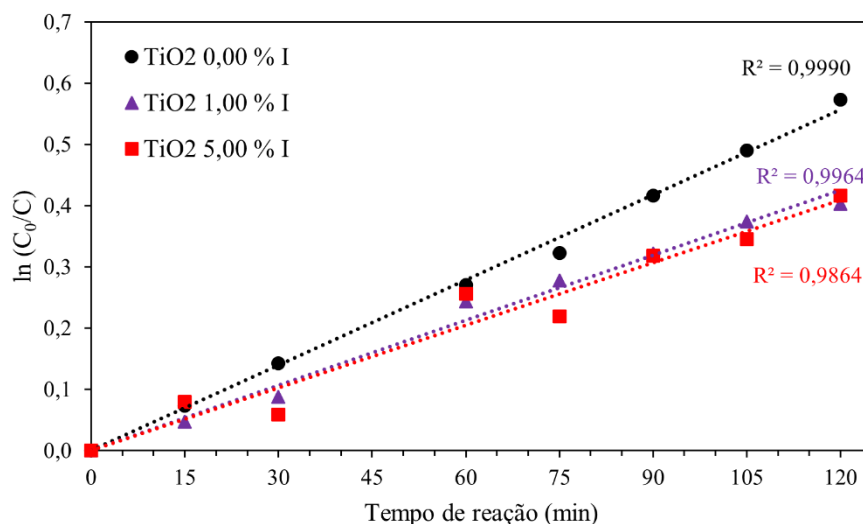


Figura 19. Curvas da cinética de fotodegradação do acetaminofeno

Esse fenômeno pode ser resultante da quantidade de espécies adsorvidas na superfície das amostras dopadas ou ainda resultado da baixa condutividade elétrica do material relacionada aos contornos de grãos. A princípio, a baixa quantidade de elétrons livres na banda de condução não deve prejudicar a cinética de reação, pois a reação de fotodegradação do ACT é uma reação de oxidação na qual os buracos são responsáveis pela oxidação dos reagentes⁹⁶. De qualquer forma, o aumento do número de defeitos do TiO₂ observados pelas medidas de EPR parecem não ter uma relação direta com a formação de defeitos eletrônicos nas bandas de energia como sugerem grande parte dos estudos de catálise utilizando TiO₂.

Em resumo, apesar do dopante não estar presente nos pós, a síntese na presença de iodo favorece a geração de defeitos do tipo Ti³⁺ e vacâncias de oxigênio. A presença de defeitos pode ser verificada pela mudança de cor dos pós, alteração na absorção de radiação UV-Vis e sinais de EPR. Os defeitos, possivelmente, possuem tendência de segregarem tanto na superfície como nos contornos de grão do material. A estabilização dos contornos de grão com a dopagem, evidenciado pelo aumento da relação da área de contorno de grão pela área de superfície específica, sugere que espécies Ti³⁺ segreguem no contorno de grão enquanto sinais de EPR sugerem a presença de vacâncias de oxigênio segregadas na superfície que aumentam a quantidade de CO₂ adsorvido. O Ti³⁺ segregado nos contornos de grão podem causar um aumento da barreira de potencial e da camada de depleção dessa região, dificultando a passagem

de cargas e aumentando a resistência elétrica do material, o que influencia também a eficiência da reação de fotodegradação do acetaminofeno.

5.2 TiO₂ – NB

5.2.1 Caracterização estrutural

A Figura 20 mostra o difratograma de raios X obtido para as amostras de TiO₂ dopadas com Nb. Todas as amostras apresentaram picos relativos ao anatásio, com o surgimento de um pico de rutilo em $2\theta = 27^\circ$ nas amostras 0,05% e 3,00%. A amostra TiO₂ 0,05% Nb possui uma fração volumétrica de 3,8% rutilo e 97,2% anatásio, enquanto a fração volumétrica da amostra TiO₂ 3,00% Nb é de 6,0% rutilo e 94,0% anatásio. Apesar de haver uma relação de sinergia entre o anatásio e o rutilo que contribui para o aumento da atividade fotocatalítica do TiO₂, em materiais com relação anatásio/rutilo maiores do que 80%, a quantidade de rutilo é insuficiente para auxiliar a separação do par elétron-buraco¹²². Portanto, existe uma relação ideal entre as duas fases para que haja um efeito significativo na fotoatividade do material, e as amostras TiO₂ 0,05% Nb e TiO₂ 3,00% Nb possuem relação anatásio/rutilo que as configura abaixo dessa relação ideal, não sendo verificado nenhum efeito nas propriedades fotocatalíticas do material decorrentes da segunda fase. Por outro lado, a dopagem com Nb é capaz de influenciar outras propriedades do material relacionadas à microestrutura e configuração de defeitos. Com o aumento da concentração de Nb, os picos de anatásio no difratograma da figura 20 aparecem largos e menos definidos, característica de difratogramas obtidos em amostras nanoestruturadas, indicando diminuição no tamanho de cristalito do material. Essa evidência foi confirmada pelo cálculo de tamanho de cristalito, como mostra a tabela 6.

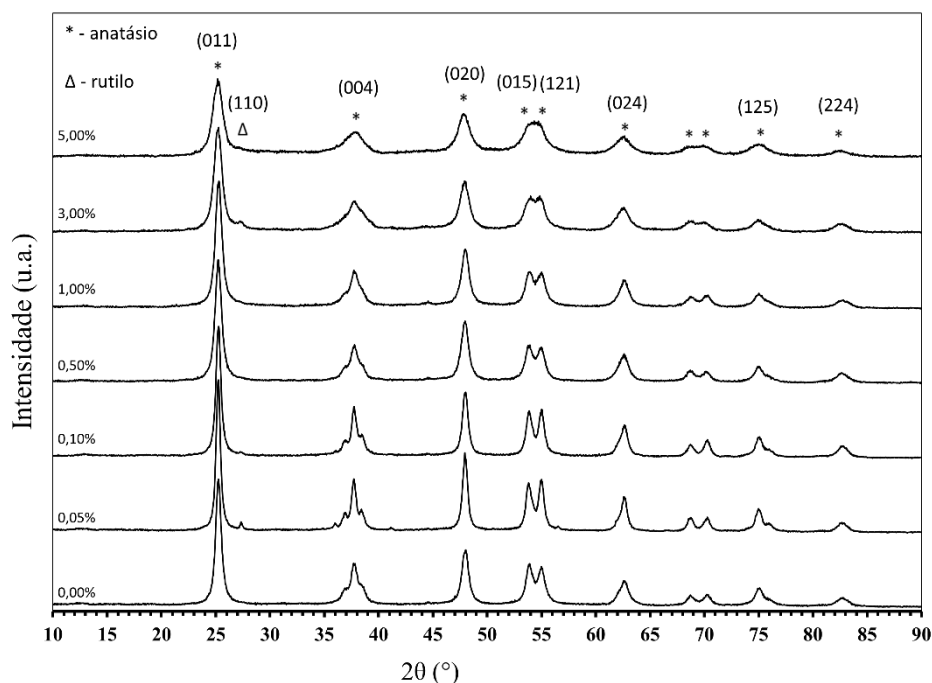


Figura 20. Difratoograma de raios X das amostras de TiO_2 dopadas com Nb.

Tabela 6 - Valores de tamanho de cristalito, área de superfície específica, densidade, área de contorno de grão e relação ACG/ASE das amostras de anatásio dopadas com nióbio

Dopagem [% mol]	Tamanho de cristalito [nm]		Área de superfície específica [m ² /g]	Densidade [g/cm ³]	Área de superfície específica total [m ² /g]	Área de contorno de grão [m ² /g]	$\frac{ACG}{ASE}$
	Anatásio	Rutilo					
0,00	13,7 ± 0,2	0,0 ± 0,0	55,3 ± 0,1	3,453 ± 0,010	150,2 ± 2,0	47,4 ± 0,6	0,9
0,05	18,2 ± 0,3	34,9 ± 5,9	36,3 ± 0,1	3,445 ± 0,011	113,0 ± 1,8	38,3 ± 0,6	1,1
0,10	15,8 ± 0,3	0,0 ± 0,0	41,8 ± 0,1	3,444 ± 0,005	130,7 ± 2,2	44,4 ± 0,8	1,1
0,50	12,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	66,9 ± 0,1	3,293 ± 0,004	180,0 ± 2,1	56,5 ± 0,7	0,8
1,00	11,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0	72,6 ± 0,1	3,171 ± 0,003	189,1 ± 1,9	58,3 ± 0,6	0,8
3,00	9,7 ± 0,1	8,9 ± 1,0	96,1 ± 0,1	3,112 ± 0,007	235,9 ± 2,5	69,9 ± 0,7	0,7
5,00	7,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	124,6 ± 0,1	3,220 ± 0,006	279,9 ± 3,6	77,6 ± 1,0	0,6

A tabela 6 mostra diminuição no tamanho de cristalito do anatásio com a dopagem. Esse é um comportamento esperado devido à segregação de dopantes na superfície e contornos de grão e consequente estabilização destas interfaces. O aumento da área de superfície específica e da área de contorno de grão acompanha a diminuição no tamanho de cristalito. Esses resultados, juntamente com a relação ACG/ASE mostram uma competição entre essas duas interfaces conforme o dopante se distribui na matriz, primeiramente formando uma solução sólida entre o dopante e a matriz do TiO_2 e em seguida se distribuindo nos contornos de grão e

superfície, indicando maior estabilização dos contornos de grão para baixas concentrações de Nb (até 0,10% em mol), porém com maior estabilização da superfície a partir da concentração 0,50% em mol.

A tabela 7 exibe os parâmetros de rede do anatásio em função da dopagem. É observada uma expansão nos parâmetros a e b para dopagens acima de 0,50% Nb, porém com o parâmetro c se mantendo próximo do valor do anatásio sem dopantes. A expansão dos parâmetros a e b concordam com outros trabalhos da literatura que mostram a substituição do Ti^{4+} por Nb^{5+} na rede do material³². Uma vez que o raio iônico do Nb^{5+} é maior do que do Ti^{4+} em coordenações tetraédricas, é esperado que a substituição do Ti^{4+} pelo Nb^{5+} gere deformações na rede do material. Contudo, a diminuição no tamanho de cristalito também pode gerar variações de parâmetros de rede. Esse fenômeno é atribuído a tensões na superfície das partículas que surgem como resultado da diferença de coordenação entre átomos da superfície e do *bulk*, de forma que quanto maior a densidade de interfaces, mais pronunciado se torna esse efeito^{123, 124}.

Tabela 7 – Parâmetros de rede das amostras de TiO_2 dopadas com Nb

Dopagem	Parâmetro de rede a = b [Å]	Parâmetro de rede c [Å]	Relação c/a
0,00%	$3,787 \pm 0,001$	$9,510 \pm 0,002$	$2,511 \pm 0,001$
0,05%	$3,787 \pm 0,001$	$9,514 \pm 0,002$	$2,512 \pm 0,001$
0,10%	$3,787 \pm 0,001$	$9,509 \pm 0,002$	$2,511 \pm 0,001$
0,50%	$3,790 \pm 0,001$	$9,515 \pm 0,002$	$2,510 \pm 0,001$
1,00%	$3,789 \pm 0,001$	$9,512 \pm 0,002$	$2,510 \pm 0,001$
3,00%	$3,794 \pm 0,001$	$9,512 \pm 0,002$	$2,507 \pm 0,001$
5,00%	$3,797 \pm 0,001$	$9,509 \pm 0,004$	$2,504 \pm 0,001$

5.2.2 Caracterização química

A tabela 8 exibe a os resultados de quantificação da composição química feita por FRX nas amostras de TiO_2 dopadas com Nb e na amostra TiO_2 0,00% Nb. A concentração de Nb medida nas amostras ficou próxima do planejado e os resultados serão apresentados em função desta concentração medida. Pode-se observar que todas as amostras possuem impurezas, inclusive a amostra sem dopante. A presença dessas impurezas se dá pela natureza dos reagentes utilizados na síntese, como por exemplo o isopropóxido de titânio, que possui pureza $\geq 97\%$.

Tabela 8 – Composição química das amostras de TiO₂ dopadas com Nb, medida por XRF.

Amostra	TiO ₂ [% mol]	Nb [% mol]	Impurezas [% mol]
TiO ₂ – 0,00	99,85	0,00	0,15
TiO ₂ – 0,05	99,88	0,05	0,07
TiO ₂ – 0,10	99,64	0,10	0,26
TiO ₂ – 0,50	99,49	0,48	0,03
TiO ₂ – 1,00	98,86	1,07	0,07
TiO ₂ – 3,00	96,85	3,07	0,08
TiO ₂ – 5,00	94,83	5,12	0,05

5.2.3 Caracterização física

A figura 21 exibe as medidas de cor feitas nas amostras dopadas com Nb. O TiO₂ apresenta uma gradual mudança de cor com a dopagem que tende para o verde, atingindo uma variação máxima na amostra TiO₂ 1,00% Nb. Essa variação é representada pelos valores mais negativos de a* na figura 21. As amostras TiO₂ 3,00% Nb e TiO₂ 5,00% Nb apresentam valores maiores de a* e b*, em relação à amostra TiO₂ 1,00% Nb, o que é interpretado como uma variação de cor que tende para o amarelo/laranja e indica absorção de luz no espectro visível. Apesar da mudança de cor mostrar relação com a concentração de dopantes no material, essa propriedade não segue uma tendência linear com a dopagem, exibindo uma variação máxima (até 1,00% Nb) e apresentando uma outra tendência para dopagens maiores. Esse comportamento sugere um efeito diferente do observado nas propriedades microestruturais do material, como o tamanho de cristalito e área de superfície específica, que eram proporcionais à dopagem. Possivelmente as propriedades microestruturais são fortemente influenciadas pela segregação de dopantes e estabilização de interfaces, enquanto outras propriedades são majoritariamente influenciadas por fenômenos ligados a formação de defeitos no material, como a formação de centros de cores e organização local da estrutura atômica do TiO₂. Entre 0,50% e 5,00% observa-se uma forte mudança de cor, principalmente na variável b*, levando a um material com cor mais amarelada. Esse intervalo de concentração é onde ocorre uma forte estabilização das partículas com grande área de superfície específica e de contornos de grãos.

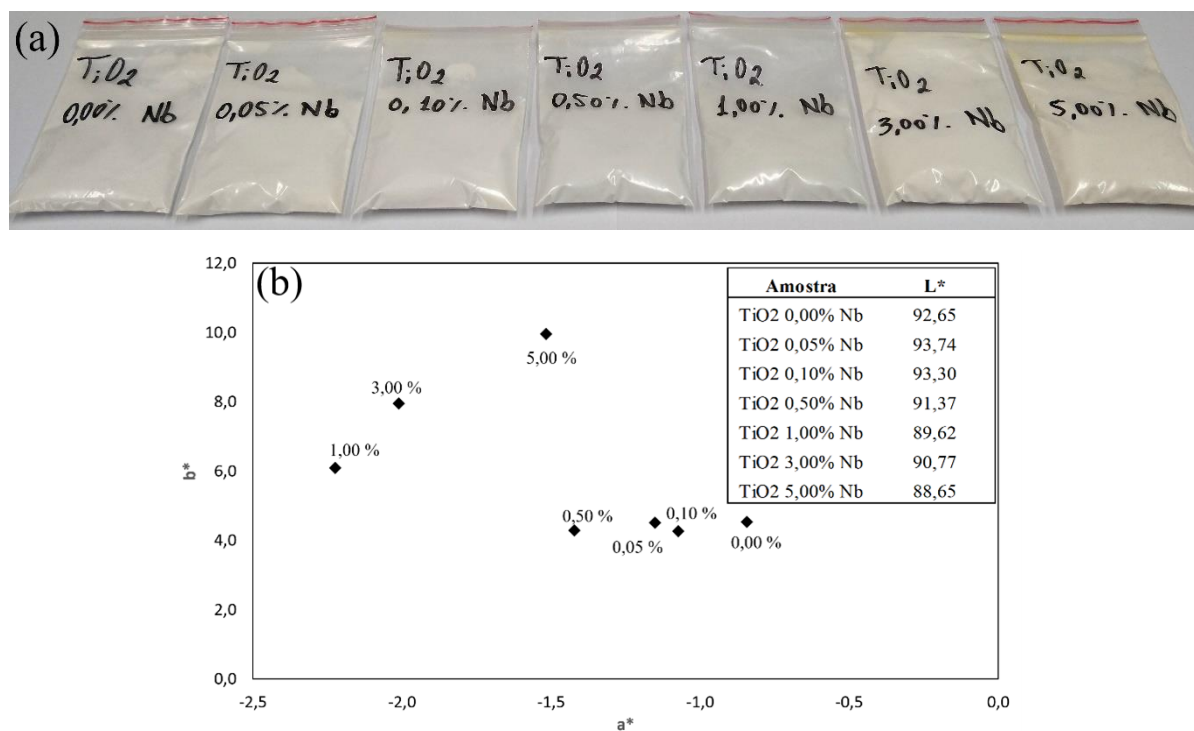


Figura 21 - (a) Modificação de cor nas amostras e (b) sistema de representação de cores CIE L*a*b* mostrando a mudança de cor nas amostras de TiO₂ dopadas com Nb.

A figura 22 exibe os espectros de refletância difusa na região da radiação UV-Visível do conjunto de amostras TiO₂ dopadas com Nb. A refletância na região da radiação UV é a mesma para todas as amostras, próxima dos 7%. Em contrapartida, notam-se diferenças na região do visível (< 3,1 eV). Em 1,5 eV, a amostra TiO₂ 0,00% Nb apresenta refletância em torno de 82%, que passa para 78% nas amostras TiO₂ 0,05% Nb e TiO₂ 0,10% Nb, 74% para a amostra TiO₂ 0,50% Nb, 70% para a amostra TiO₂ 1,00% Nb e voltando a 82% para as amostras TiO₂ 3,00% Nb e TiO₂ 5,00% Nb. Essas observações corroboram com as medidas de cores observadas na seção anterior.

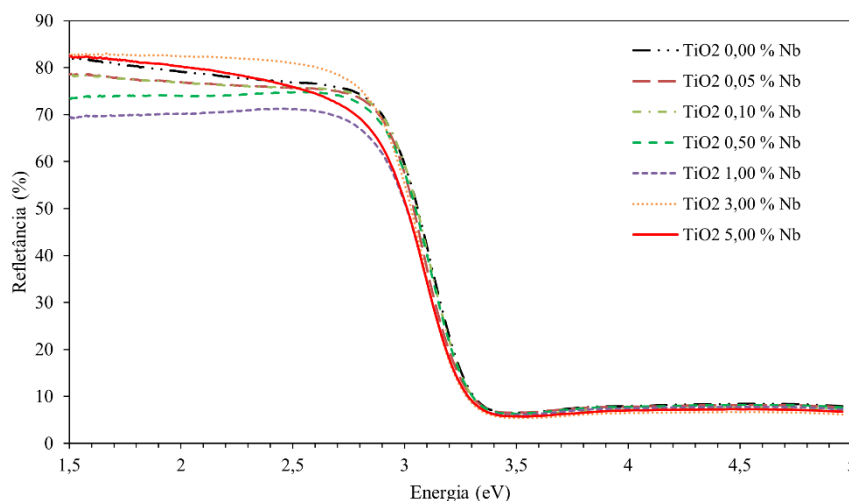


Figura 22. Espectros de refletância difusa no UV-Vis das amostras dopadas com Nb

Assim como para as amostras processadas na presença de I, a função de Kubelka-Munk no modelo de Tauc para os espectros de refletância difusa foi utilizado para se estimar o *band gap* das amostras, que estão exibidos na tabela 9.

Tabela 9 - Estimativas do *band gap* das amostras de TiO₂ dopadas com Nb obtidas pelo método de Tauc

Amostra	Band gap (eV)
TiO ₂ 0,00 % Nb	3,05 ± 0,03
TiO ₂ 0,05 % Nb	3,04 ± 0,03
TiO ₂ 0,10 % Nb	3,08 ± 0,03
TiO ₂ 0,50 % Nb	3,07 ± 0,03
TiO ₂ 1,00 % Nb	3,04 ± 0,03
TiO ₂ 3,00 % Nb	3,04 ± 0,03
TiO ₂ 5,00 % Nb	3,05 ± 0,03

Os valores de *band gap* calculados pelo método de Tauc não mostram uma variação significativa que possa explicar a diferença de refletância das amostras devido ao estreitamento do *band gap*. A tendência exibida na figura 22 segue o comportamento visto nas medidas de cor, e não a tendência vista nas propriedades estruturais do TiO₂, indicando que a absorção de luz visível está diretamente relacionada com a presença de centros de cor no material, que podem estar associados a defeitos positivos ou negativos gerados durante a dopagem. Portanto, diferentes resultados indicam que alguns fenômenos observados no fotocatalisador são governados pela microestrutura do material enquanto outros fenômenos são governados pela

estrutura de defeitos do material, fazendo do estudo da dopagem de óxidos um tema complexo e multidisciplinar.

A figura 23 exibe os espectros de EPR obtidos a 20 K para as amostras de TiO_2 dopadas com Nb. A amostra TiO_2 0,00% Nb apresenta apenas um sinal em $g=2,009$ que pode ser atribuído a espécies relacionadas a oxigênio (centros de aprisionamento de buracos)¹²⁵. Esse sinal pode ser visto na figura 23 (b) em comparação com as amostras dopadas. Todas as amostras dopadas também apresentam o sinal em $g=2,009$, apesar de um segundo sinal em $g_1=1,991$ e $g_2=1,959$ se sobrepor ao sinal em $g=2,009$ devido a sua maior intensidade. O sinal de $g_1=1,991$ e $g_2=1,959$ é associado a sítios de aprisionamento de elétrons na rede do anatásio, coincidindo com sinais de Ti^{3+} na literatura.^{125–129} Esses sinais indicam que o Nb^{5+} substituiu o Ti^{4+} na rede do material, reduzindo o Ti^{4+} para Ti^{3+} . Para efeito de comparação, sinais obtidos em espectros de EPR para o TiO_2 sob diferentes condições de processamento e iluminação estão listados na tabela 10.

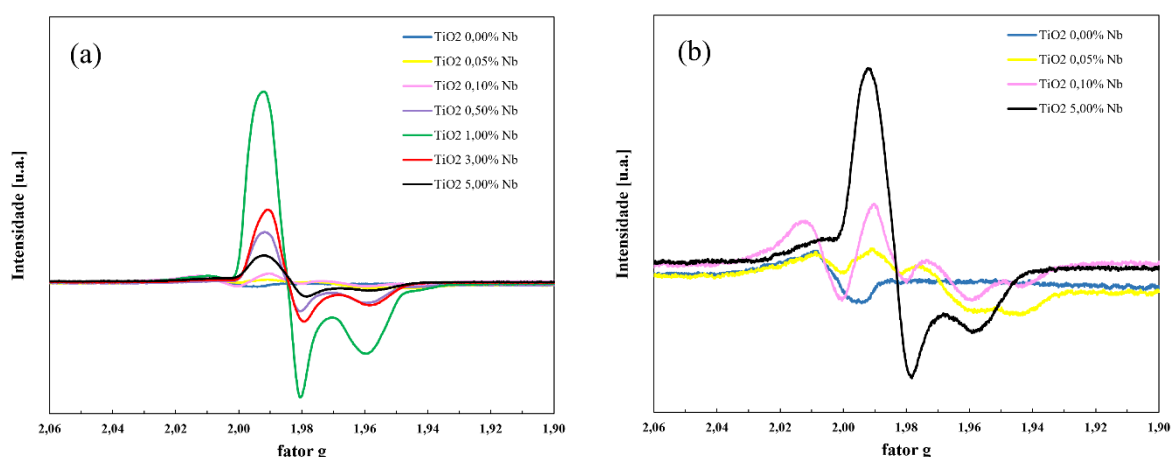


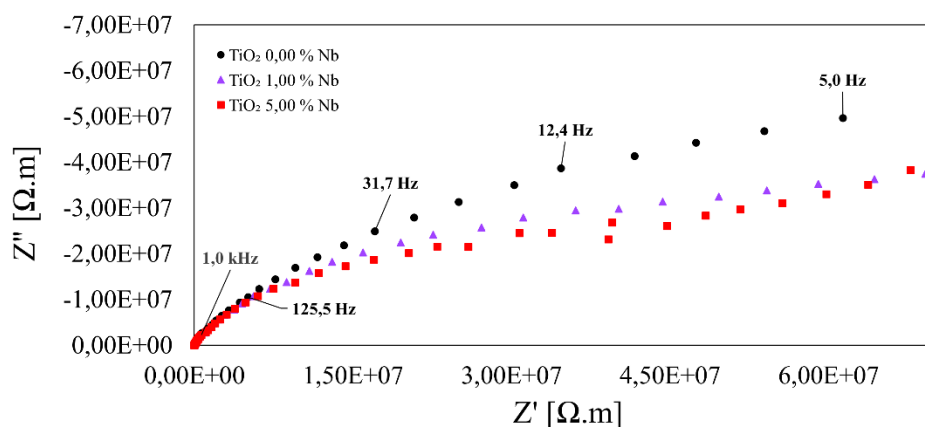
Figura 23. (a) Espectro de EPR das amostras TiO_2 dopadas com Nb. (b) Detalhe da presença dos sinais nas amostras TiO_2 0,00% Nb, TiO_2 0,05% Nb, TiO_2 0,10% Nb e TiO_2 5,00% Nb.

Tabela 10 - Sinais identificados em espectros de EPR para o TiO_2 sob diferentes condições de processamento e iluminação

Espécie	g_1	g_2	g_3
Anatásio hidratado			
Elétrons aprisionados ¹²⁶	1,990	1,990	1,960
Buracos aprisionados ¹²⁶	2,016	2,012	2,002
O_2^- ¹²⁶	2,025	2,009	2,003
Ti^{3+} na rede do TiO_2			
Anatásio dopado com Nb ¹²⁹	1,992	1,992	1,962
Anatásio sob tratamento térmico ¹²⁸	1,992	-	1,961
Centros de aprisionamento de elétrons na superfície ¹²⁵	1,988	-	1,958

A partir da figura 23 também se observa que o sinal em $g_1=1,991$ e $g_2=1,959$ tem a sua intensidade alterada com a dopagem. Esse sinal surge na amostra TiO_2 0,05% Nb e se torna mais intenso, atingindo um máximo na amostra TiO_2 1,00% Nb, com gradual diminuição nas amostras TiO_2 3,00% Nb e TiO_2 5,00% Nb. Esse comportamento segue a tendência vista nas medidas de colorimetria e refletância difusa, sugerindo que a espécie paramagnética observada nas medidas de EPR é a mesma espécie responsável pela geração de centros de cor e absorção de luz visível no TiO_2 . É importante notar que existe uma concentração máxima de Nb no TiO_2 que leva à criação dessa espécie paramagnética. A diminuição do sinal de EPR para as concentrações mais altas de Nb indicam que algum fenômeno relacionado à eliminação dessa espécie paramagnética esteja ocorrendo. Possíveis explicações para esse fenômeno envolvem a redistribuição de defeitos no material ou a formação de diferentes faces nos cristalitos^{130, 131}.

As medidas de impedância exibidas na figura 24 demonstram que para os pós dopados com Nb, diferente das amostras preparadas com iodetos, a condutividade elétrica aumenta de forma significativa. Possivelmente, devido às alterações de composição química dos contornos de grãos resultantes da segregação do nióbio, ocorre a diminuição da barreira de potencial nas interfaces, facilitando a migração de cargas de um cristalito para o outro. Esse resultado concorda com a literatura, que mostra que o TiO_2 dopado com Nb possui grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes a baixas concentrações de Nb^{5+} , mas que apresenta menor resistividade quando a concentração de Nb^{5+} e, conseqüentemente, de Ti^{3+} aumenta¹³². Todas as amostras possuem porosidade semelhante, próxima de 39%.



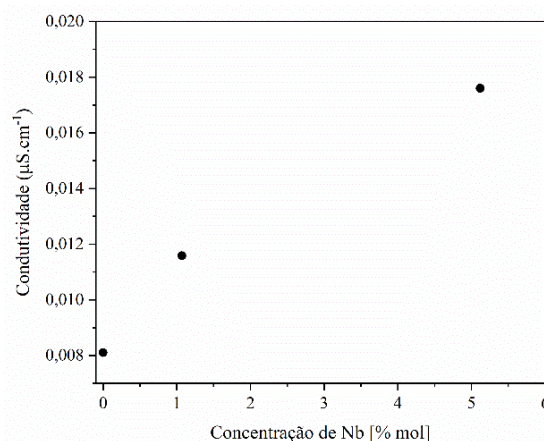


Figura 24. Medidas de impedância das amostras TiO_2 0,00% Nb, 1,00% Nb e 5,00% Nb

A figura 25 exibe os resultados de XPS obtidos para as amostras TiO_2 dopadas com Nb. Em todas as amostras nota-se a presença do par correspondente ao Ti $2p_{1/2}$ em 464,4 eV e Ti $2p_{3/2}$ em 458,7 eV, referente ao Ti^{4+} e a presença do par Ti $2p_{1/2}$ em 461,8 eV e Ti $2p_{3/2}$ em 456,6 eV, referente ao Ti^{3+} . Em todas as amostras analisadas o Ti^{4+} está em maior quantidade do que o Ti^{3+} , inclusive na amostra TiO_2 0,00% Nb. A figura 25(h) mostra a presença do par correspondente ao Nb $3d_{3/2}$ em 209,9 eV e Nb $3d_{5/2}$ em 207,1 eV, referente ao estado de oxidação Nb^{5+} para a amostra TiO_2 5,00% Nb¹³³. Para aumentar a resolução das curvas, as amostras TiO_2 0,05% Nb e TiO_2 0,10% Nb foram analisadas com energia de passagem de 40 eV devido à baixa concentração de Nb, enquanto as amostras com maior concentração do dopante foram analisadas com energia de passagem de 20 eV. A presença de Nb^{5+} nos resultados de XPS, em conjunto com a identificação de Ti^{3+} nas análises de EPR reforçam a ideia de que o Nb substitua o Ti^{4+} na rede do material, reduzindo parte dos Ti^{4+} em Ti^{3+} para manter o balanço de cargas.

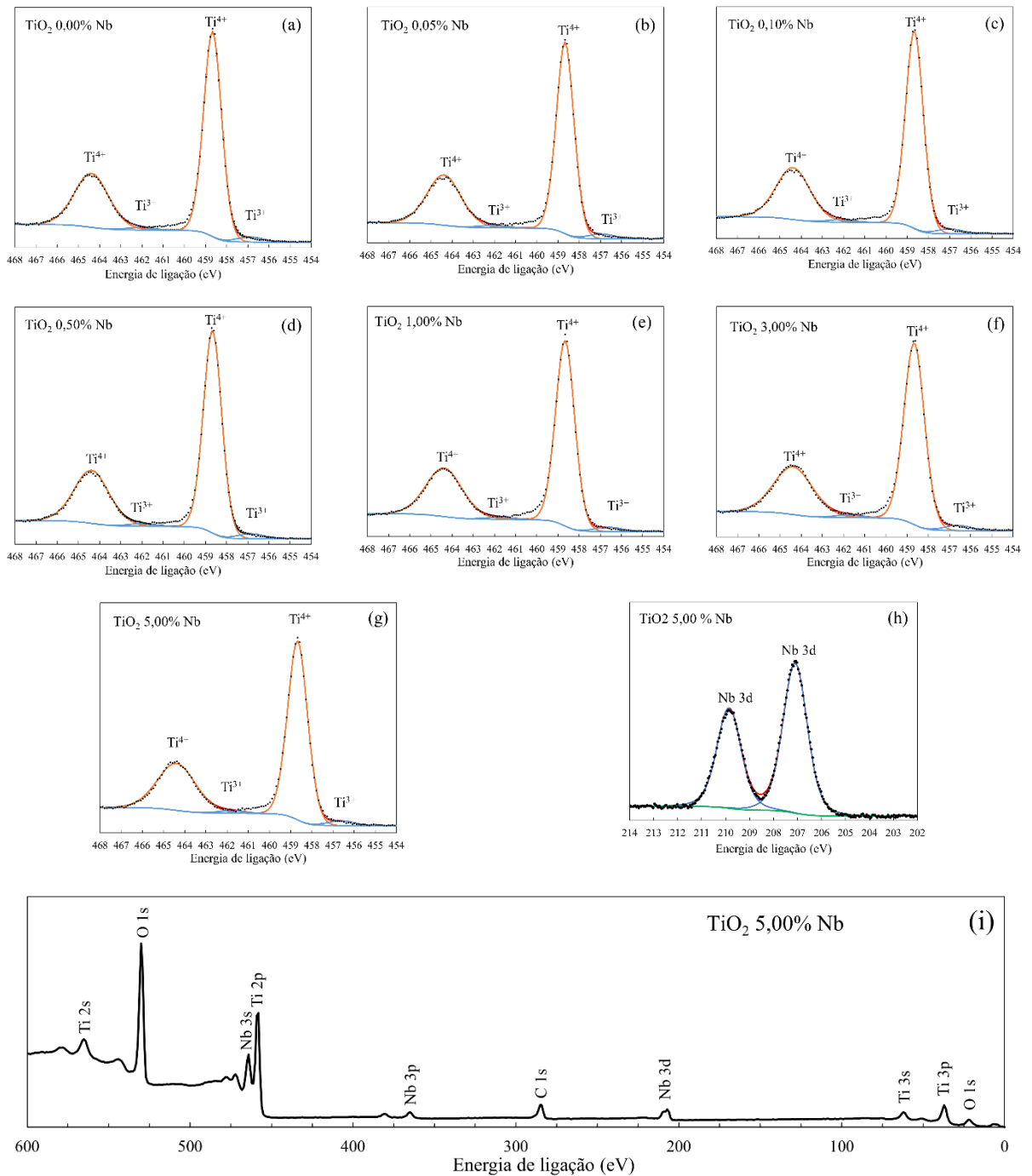


Figura 25. Espectros de XPS mostrando a presença Ti^{4+} , Ti^{3+} e Nb^{5+} nas amostras dopadas com Nb

A figura 26 exibe área dos picos de Nb 3d de todas as amostras em função da concentração de Nb medida. As áreas das curvas dos picos de Nb 3d foram obtidas utilizando-se a área da curva do Ti 2p como um fator de escala. Observa-se uma proporcionalidade entre a concentração de Nb no material e as áreas sob as curvas, mesmo com a área de superfície específica dos materiais dopados aumentando de forma não linear com a dopagem. Isso pode indicar que o limite de solubilidade de Nb no *bulk* do material foi atingido a baixas

concentrações de Nb e a distribuição do dopante na superfície segue a mesma tendência da dopagem.

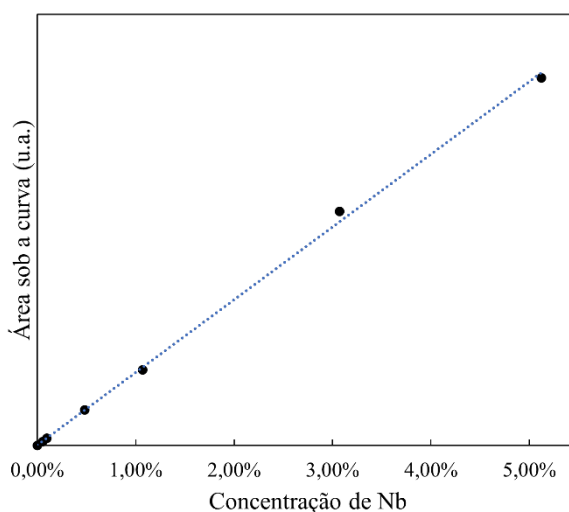


Figura 26. Área sob a curva de XPS do Nb^{5+} em função da concentração de Nb

A figura 27 exibe os espectros XAS normalizados das amostras de TiO_2 dopadas com Nb e o padrão de Nb_2O_5 . Nota-se que a borda de absorção para o Nb *k-edge* das amostras de TiO_2 e do padrão de Nb_2O_5 coincidem na região de 19003 eV, uma região de mais alta energia do que a borda de absorção o Nb *k-edge* do Nb metálico (18985,6 eV¹³⁴), reforçando os resultados de XPS que mostraram a presença de Nb^{5+} nas amostras. A figura 28 mostra com mais detalhes a região XANES. É possível observar uma gradual diminuição na intensidade dos espectros com a dopagem, o que será apresentado a seguir.

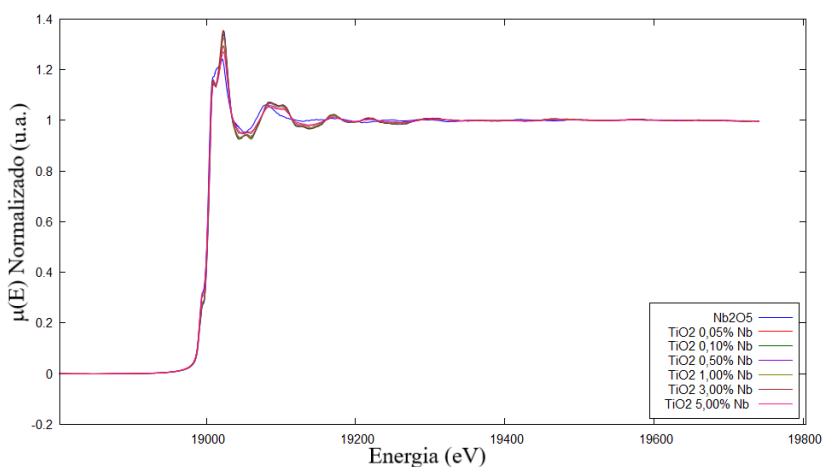


Figura 27. Espectros XAS das amostras TiO_2 dopadas com Nb e o padrão Nb_2O_5

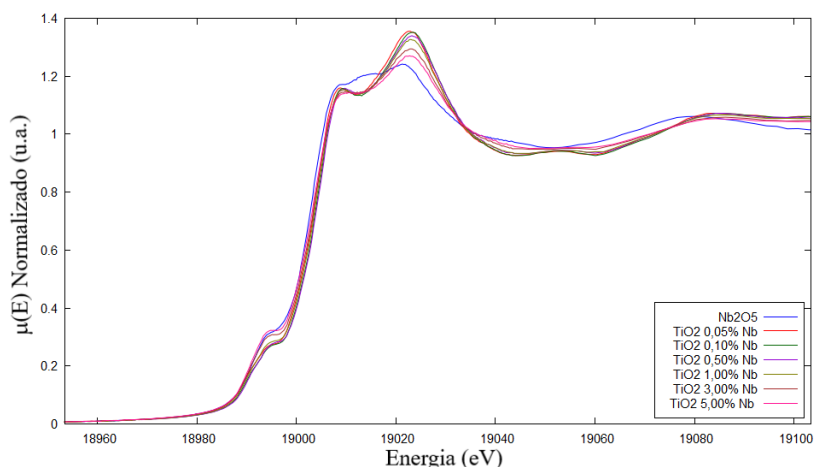


Figura 28. Região XANES dos espectros XAS das amostras TiO_2 dopadas com Nb e o padrão Nb_2O_5

A figura 29 exibe os espectros de transformada de Fourier no espaço real (R) da região EXAFS das amostras TiO_2 dopadas com Nb e do padrão de Nb_2O_5 . As estruturas cristalográficas do anatásio e do Nb_2O_5 utilizadas no tratamento dos dados foram obtidas a partir da *Crystallography Open Database*¹³⁵. A estrutura atômica das amostras de TiO_2 dopadas com Nb foram obtidas substituindo-se um átomo de Ti por um átomo de Nb como elemento absorvente de raios X e assumindo átomos de O e Ti como elementos espalhadores, sem incluir nenhum tipo de interação entre dois ou mais átomos de Nb. A diminuição gradual na intensidade do espectro com a dopagem é um indicativo de que o grau de desordem atômico ao redor do Nb aumenta. O aumento do fator de Debye Waller com a dopagem exibido na tabela 11 para o caminho de espalhamento do O1.1 também indica um aumento na desordem local do átomo de Nb. A figura 30 mostra os ajustes feitos através do pacote Athena/Artemis às curvas obtidas experimentalmente. Foram usados os mesmos parâmetros para o cálculo de todas as curvas ajustadas. Apesar dos ajustes concordarem com os resultados experimentais, nota-se uma piora nos ajustes com a dopagem, indicando que o aumento da concentração de dopante no material, provavelmente leve à distribuição de Nb^{5+} nos contornos de grão e superfície, aumentando o grau de desordem estrutural destes pós.

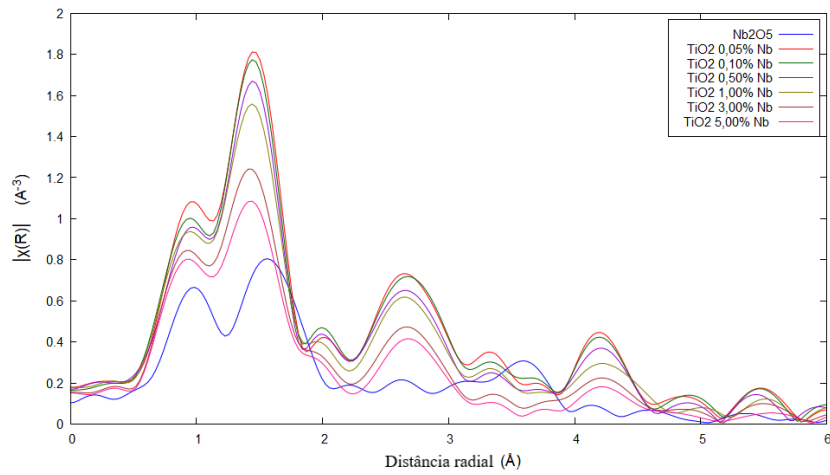


Figura 29. Espectros de transformada de Fourier no espaço real (R) da região EXAFS das amostras TiO₂ dopadas com Nb e do padrão de Nb₂O₅

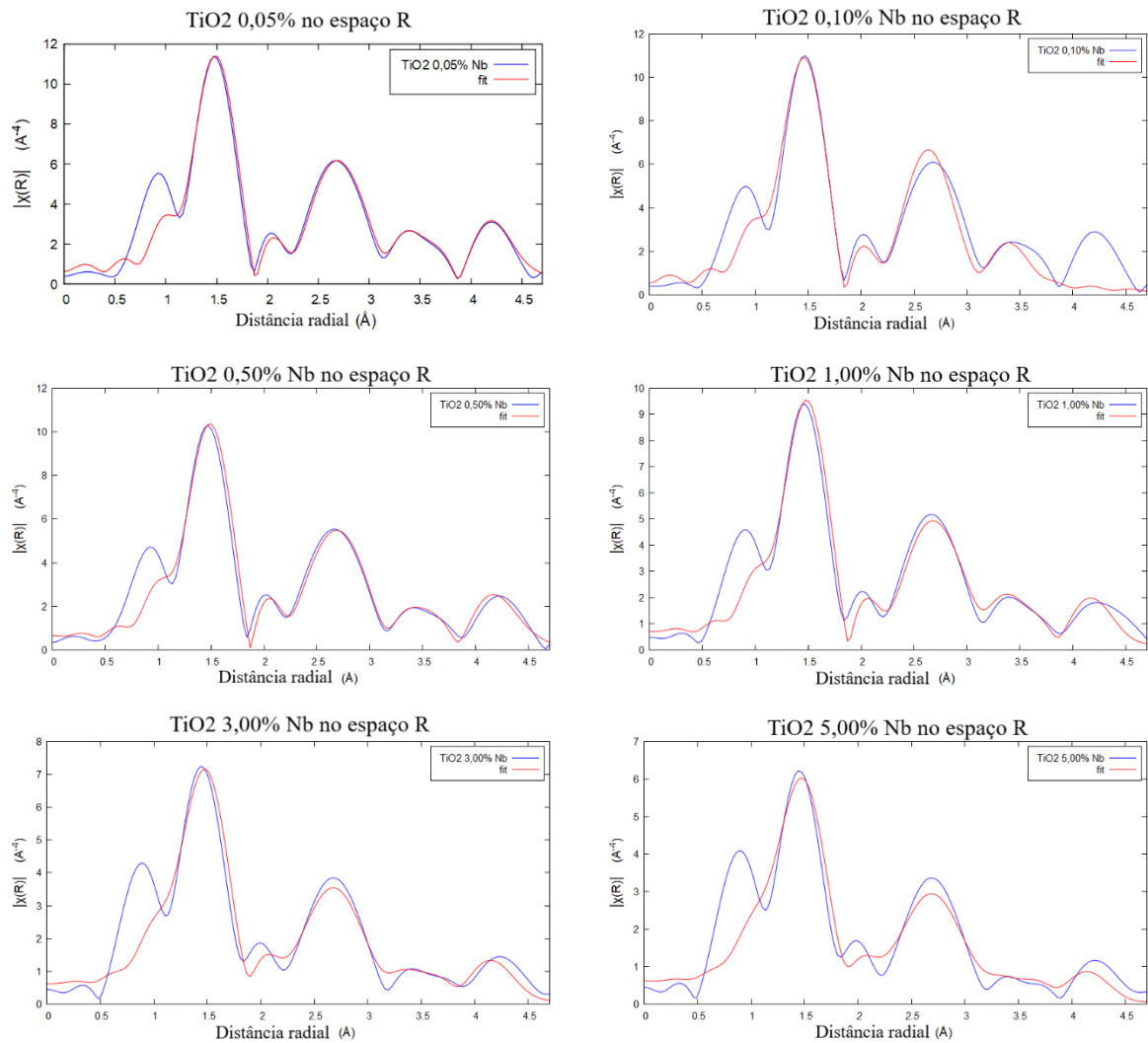


Figura 30. Ajustes calculados em relação aos espectros experimentais obtidos para as amostras TiO₂ dopadas com Nb

Tabela 11 - Fator de Debye Waller das amostras TiO₂ dopadas com Nb para o caminho de espalhamento do O1.1

Amostra	Debye Waller σ^2 [Å ²]
TiO ₂ 0,05% Nb	0,00340 ± 0,00039
TiO ₂ 0,10% Nb	0,00355 ± 0,00052
TiO ₂ 0,50% Nb	0,00413 ± 0,00051
TiO ₂ 1,00% Nb	0,00486 ± 0,00054
TiO ₂ 3,00% Nb	0,00741 ± 0,00059
TiO ₂ 5,00% Nb	0,00912 ± 0,00068

A figura 31 exibe os resultados de fotodegradação do ACT pelas amostras TiO₂ 0,00% Nb, TiO₂ 1,00% Nb, e TiO₂ 5,00% Nb. As amostras de composição 0,00% e 5,00% Nb têm praticamente a mesma capacidade de degradação do ACT, enquanto a amostra TiO₂ 1,00% Nb exibe uma reação de fotodegradação piorada em relação às duas primeiras amostras. Diversos estudos tentam explicar os fenômenos que controlam a atividade e seletividade fotocatalítica do TiO₂ sob diferentes condições de síntese, dopantes e irradiação, sem que haja um consenso na literatura^{136–138}. Alguns fatores citados são a estrutura superficial e faces expostas na superfície¹³⁹, estrutura de bandas energéticas⁶⁵, estrutura de defeitos no *bulk* e superfície⁶⁴. Uma possível explicação para o efeito visto neste trabalho é o papel desempenhado pelos defeitos Ti³⁺ presentes no *bulk* como centros de recombinação de portadores de carga. Os resultados de EPR mostram maior concentração de Ti³⁺ no *bulk* da amostra TiO₂ 1,00% Nb, assim como essa é a amostra com maior diferença na coloração, indicando que a presença desse tipo de defeito pode atuar inibindo a fotodegradação do acetaminofeno.

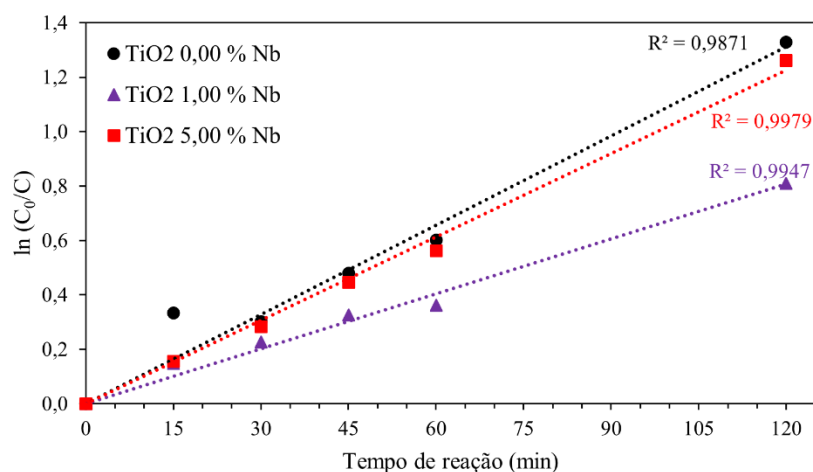


Figura 31. Curvas da cinética de fotodegradação do acetaminofeno

A utilização de dopantes em fotocatalisadores tem efeito tanto em fenômenos relacionados à microestrutura do material como à sua estrutura de defeitos. A presença de Nb^{5+} segregado na superfície e nos contornos de grão dos pós de TiO_2 agem no sentido de controlar a nanoestabilidade dos cristalitos, diminuindo a energia dessas interfaces. A presença de Nb^{5+} nos contornos de grão são ainda responsáveis pelo aumento da condutividade do fotocatalisador. Enquanto este é um fator que aumenta a disponibilidade de cargas no material e conseqüentemente aumenta a atividade fotocatalítica, outros fatores podem dificultar a migração dessas cargas. Defeitos Ti^{3+} no bulk do material podem ser centros de aprisionamento de cargas, que diminuem a quantidade de cargas disponíveis para as reações ou facilitam a recombinação do par elétron-buraco. Além disso, a segregação de Nb^{5+} na superfície do material pode alterar a capacidade de adsorção das moléculas de acetaminofeno pelo fotocatalisador, o que justifica a variação nas curvas de cinética de fotodegradação do acetaminofeno.

6 CONCLUSÕES

A síntese do anatásio TiO_2 na presença de iodetos pelo método Pechini não foi adequada para manter o dopante segregado nas interfaces do semicondutor ou em solução sólida na rede do material, porém permitiu que defeitos na forma de titânio reduzido e vacâncias de oxigênio fossem criados e alterassem as propriedades ópticas e elétricas do fotocatalisador. Os defeitos não puderam ser identificados diretamente, porém foram encontradas evidências indiretas de sua presença ao se investigar os grupos adsorvidos na superfície, mostrando que as técnicas de EPR, XPS e FTIR são complementares e podem ser utilizadas em conjunto no estudo de fotocatalisadores modificados por defeitos. Além disso, a mudança de cor dos pós e a alteração no espectro de absorção UV-Vis das amostras são fortes evidências da presença de defeitos no TiO_2 . Duas hipóteses foram propostas para explicar a baixa eficiência da fotodegradação do acetaminofeno sob luz UV: a primeira hipótese sugere que elétrons da banda de condução gerados durante a excitação eletrônica pela irradiação UV fiquem aprisionados nos grupos adsorvidos na superfície, o que ocasiona uma baixa densidade eletrônica na banda de condução e conseqüentemente uma elevada resistência elétrica do material e menos cargas disponíveis para realizar a reação de degradação. Apesar de plausível, essa hipótese necessita de um estudo mais cuidadoso da reação fotocatalítica, uma vez que a degradação do acetaminofeno é uma reação de oxidação com predominância de radicais $\text{OH}\cdot$. A segunda hipótese, que possui mais evidências experimentais, sugere que os defeitos Ti^{3+} sejam gerados durante a evaporação dos iodetos e segreguem nos contornos de grão durante a nucleação e crescimento dos cristalitos. A formação destes defeitos nos contornos de grão é acompanhada pela formação de vacâncias de oxigênio na superfície que favorece a adsorção de grupos O_2^- . A adsorção de grupos O_2^- na superfície do fotocatalisador pode prejudicar a reação de fotodegradação do acetaminofeno devido à diminuição de sítios disponíveis na superfície para a adsorção de moléculas do padrão, enquanto a segregação de Ti^{3+} nos contornos de grão aumenta a barreira de potencial nos contornos, aumentando a resistividade elétrica do fotocatalisador e dificultando a migração de cargas entre os grãos, também prejudicando a fotodegradação do acetaminofeno.

Este trabalho tem como uma de suas principais contribuições mostrar que o uso de diferentes técnicas de caracterização que se complementam é fundamental para se entender quais propriedades estão sendo afetadas pelos dopantes, observando o sistema como um todo e permitindo a escolha de um método de síntese adequado para se obter as propriedades desejadas para cada aplicação. Enquanto a dopagem do TiO_2 por Nb mostrou-se eficiente para se controlar o tamanho de cristalitos e promover o aumento da condutividade elétrica do material através da

segregação de íons nas interfaces, a formação de defeitos como uma consequência da dopagem mostrou-se um efeito importante que não pode ser negligenciado. A influência da dopagem na microestrutura do fotocatalisador é clara ao se observar a variação no tamanho de cristalitos e área de superfície específica proporcionalmente à quantidade de dopante adicionada na síntese. Porém nem todas as propriedades do fotocatalisador acompanham essa tendência. A intensidade dos sinais de EPR, refletância no UV-Vis e a cor dos pós variam com a dopagem até uma concentração máxima de Nb, a partir da qual as propriedades passam a ter outro comportamento, indicando que essas propriedades não são controladas pela microestrutura do material, mas sim pela sua estrutura de defeitos. Importante notar que as propriedades fotocatalíticas do material têm influência tanto de fatores microestruturais como fatores relacionados à estrutura de defeitos. Esse fato justifica a importância de se investigar a relação entre processamento, estrutura, propriedades e aplicação dos fotocatalisadores de uma forma multidisciplinar, levando em conta que diversas propriedades podem ser modificadas simultaneamente e, portanto, mais de uma variável deve ser estudada.

7 REFERÊNCIAS

1. Balzani V, Credi A, Venturi M. Photochemical conversion of solar energy. *ChemSusChem*. 2008;1(1–2):26–58. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700087>
2. International Energy Agency. Key World Energy Statistics 2020. Paris: 2020
3. Dau H, Fujita E, Sun L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. *ChemSusChem*. 2017;10(22):4228–4235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702106>
4. Voosen P. The realist Vaclav Smil looks to history for the future of energy. What he sees is sobering. *Science (1979)*. 2018;359(6382):1320–1324.
5. Meyer TJ. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Acc Chem Res*. 1989;22(5):163–170. <https://doi.org/10.1021/ic050904r>
6. Robert B. *Advances in Botanical Research - Artificial Photosynthesis*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press; 2016
7. Zhang B, Sun L. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chem Soc Rev*. 2019;48(7):2216–2264. <https://doi.org/10.1039/c8cs00897c>
8. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972;238:37–38.
9. Stülp S, Cardoso JC, de Brito JF, *et al*. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. *Electrocatalysis*. 2017;8(3):279–287. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0367-9>
10. Kay A, Graetzel M. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *J Phys Chem*. 1993;97(23):6272–6277. <https://doi.org/10.1021/j100125a029>
11. Koirala AR, Docao S, Lee SB, Yoon KB. Fate of methanol under one-pot artificial photosynthesis condition with metal-loaded TiO₂ as photocatalysts. *Catal Today*. 2015;243(C):235–250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.056>
12. Qiu J, Zeng G, Ha MA, *et al*. Artificial Photosynthesis on TiO₂-Passivated InP Nanopillars. *Nano Lett*. 2015;15(9):6177–6181. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02511>
13. Inoue T, Fujishima A, Konishi S, Honda K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor . powders Highly

- efficient quantum conversion at chlorophyll a-lecithin mixed monolayer coated electrodes. *Nature*. 1979;277(22):637–638.
14. Gleiter H. Materials with Ultrafine Microstructures: Retrospectives and Perspectives. *Nanostructured Materials*. 1992;1(1):1–19.
 15. Birringer R. Nanocrystalline Materials. *Materials Science and Engineering*. 1989;117:33–43. https://doi.org/10.1007/978-3-642-49261-7_1
 16. Castro RHR. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. *Mater Lett*. 2013;96:45–56. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.007>
 17. Castro RHR, Gouvêa D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016;99(4):1105–1121. <https://doi.org/10.1111/jace.14176>
 18. Gouvêa D, Pereira GJ, Gengembre L, *et al*. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. *Appl Surf Sci*. 2011;257(9):4219–4226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.023>
 19. Bernardes AA, Caliman LB, da Silva AL, Bettini J, Guimarães KL, Gouvea D. Li²O-doped MgAl₂O₄ nanopowders: Energetics of interface segregation. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(4). <https://doi.org/10.1111/jace.16942>
 20. Weissmüller J. Alloy effects in nanostructures. *Nanostructured Materials*. 1993;3(1–6):261–272. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90088-S](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90088-S)
 21. Kirchheim R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences. *Acta Mater*. 2007;55(15):5139–5148. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.033>
 22. Kirchheim R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. *Acta Mater*. 2007;55(15):5129–5138. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.047>
 23. Liu F, Kirchheim R. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation. *J Cryst Growth*. 2004;264(1–3):385–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2003.12.021>
 24. Callister WD, Rethwisch DG. Materials science and engineering: an introduction. 8th ed. John Wiley & Sons; 2010
 25. Cui Y, Zhu JG, Tao HL, *et al*. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors Li(Zn,TM)N with decoupled charge and spin doping (TM: V, Cr,

- Mn, Fe, Co and Ni). *Comput Mater Sci.* 2019;158:260–264. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.11.022>
26. Chowdhury MH, Kabir MZ. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline materials under intrinsic or low doping. *J Phys D Appl Phys.* 2011;44(1). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/1/015102>
27. He J. *Metal Oxide Varistors: From Microstructure to Macro-Characteristics.* Weinheim, Germany: 2019
28. Fortes GM, da Silva AL, Caliman LB, Fonseca FC, Gouvêa D. Interfacial segregation in Cl⁻-doped nano-ZnO polycrystalline semiconductors and its effect on electrical properties. *Ceram Int.* 2021;(January):1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.212>
29. Long R, Liu J, Prezhdo O V. Unravelling the Effects of Grain Boundary and Chemical Doping on Electron-Hole Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite by Time-Domain Atomistic Simulation. *J Am Chem Soc.* 2016;138(11):3884–3890. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00645>
30. Levchenko AA, Li G, Boerio-Goates J, Woodfield BF, Navrotsky A. TiO₂ stability landscape: Polymorphism, surface energy, and bound water energetics. *Chemistry of Materials.* 2006;18(26):6324–6332. <https://doi.org/10.1021/cm061183c>
31. Jupille J, Thornton G, editors. *Defects at Oxide Surfaces.* 1st ed. Switzerland: Springer, Cham; 2015
32. da Silva AL, Hotza D, Castro RHR. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb₂O₅-doped-TiO₂. *Appl Surf Sci.* 2017;393:103–109. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.126>
33. da Silva AL, Dondi M, Raimondo M, Hotza D. Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. *J Eur Ceram Soc.* 2018;38(4):1002–1017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.039>
34. Wang Y, Zu M, Zhou X, Lin H, Peng F, Zhang S. Designing efficient TiO₂-based photoelectrocatalysis systems for chemical engineering and sensing. *Chemical Engineering Journal.* 2020;381:24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122605>
35. Wendt S, Sprunger PT, Lira E, *et al.* The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. *Science (1979).* 2008;320(5884):1755–1759. <https://doi.org/10.1126/science.1159846>

36. Jayashree S, Ashokkumar M. Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications. *Catalysts*. 2018;8(12):1–26. <https://doi.org/10.3390/catal8120601>
37. Henderson MA. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf Sci Rep*. 2011;66(6–7):185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
38. Parrino F, Pomilla FR, Camera-Roda G, Loddo V, Palmisano L. Properties of titanium dioxide. *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*. Elsevier; 2020:13–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00001-8>
39. Ohtani B. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. 1st ed. Elsevier Inc.; 2011 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9>
40. Ola O, Maroto-Valer MM. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015;24:16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
41. Bak T, Chu D, Francis AR, Li W, Nowotny J. Concentration of electrons at grain boundaries in TiO₂ (rutile): Impact on charge transport and reactivity. *Catal Today*. 2014;224:200–208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.039>
42. Raskó J, Solymosi F. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ Catalysts. *Journal of Physical Chemistry*. 1994;98(29):7147–7152. <https://doi.org/10.1021/j100080a009>
43. Liu L, Li Y. Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-based photocatalysts: A review. *Aerosol Air Qual Res*. 2014;14(2):453–469. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.06.0186>
44. Colón G. Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Appl Catal A Gen*. 2016;518:48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>
45. Fajrina N, Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(2):540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>
46. Wang WN, An WJ, Ramalingam B, *et al*. Size and structure matter: Enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals. *J Am Chem Soc*. 2012;134(27):11276–11281. <https://doi.org/10.1021/ja304075b>

47. Liu L, Zhao C, Zhao H, Pitts D, Li Y. Porous microspheres of MgO-patched TiO₂ for CO₂ photoreduction with H₂O vapor: Temperature-dependent activity and stability. *Chemical Communications*. 2013;49(35):3664–3666. <https://doi.org/10.1039/c3cc39054c>
48. Zhang Q, Li Y, Ackerman EA, Gajdardziska-Josifovska M, Li H. Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels. *Appl Catal A Gen*. 2011;400(1–2):195–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.032>
49. Zhao C, Liu L, Zhang Q, Wang J, Li Y. Photocatalytic conversion of CO₂ and H₂O to fuels by nanostructured Ce-TiO₂/SBA-15 composites. *Catal Sci Technol*. 2012;2(12):2558–2568. <https://doi.org/10.1039/c2cy20346d>
50. Liu L, Zhao H, Andino JM, Li Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catal*. 2012;2(8):1817–1828. <https://doi.org/10.1021/cs300273q>
51. Rodriguez MM, Peng X, Liu L, Li Y, Andino JM. A density functional theory and experimental study of CO₂ interaction with brookite TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(37):19755–19764. <https://doi.org/10.1021/jp302342t>
52. Liu L, Zhao C, Li Y. Spontaneous dissociation of CO₂ to CO on defective surface of Cu(I)/TiO₂-x nanoparticles at room temperature. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(14):7904–7912. <https://doi.org/10.1021/jp300932b>
53. Dimitrijevic NM, Vijayan BK, Poluektov OG, *et al*. Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania. *J Am Chem Soc*. 2011;133(11):3964–3971. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>
54. Wang J, Ma J, Zhang Q, *et al*. New heterojunctions of CN/TiO₂ with different band structure as highly efficient catalysts for artificial photosynthesis. *Appl Catal B*. 2021;285:9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119781>
55. Ponce MA, Parra R, Savu R, *et al*. Impedance spectroscopy analysis of TiO₂ thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids. *Sens Actuators B Chem*. 2009;139(2):447–452. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.066>
56. Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D, Gao R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors*. 2010;10(3):2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>

57. Komaguchi K, Maruoka T, Nakano H, Imae I, Ooyama Y, Harima Y. Electron-transfer reaction of oxygen species on TiO₂ nanoparticles induced by Sub-band-gap illumination. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(2):1240–1245. <https://doi.org/10.1021/jp909678e>
58. Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002;63(10):1909–1920. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00177-4)
59. Liu G, Sun C, Yan X, *et al.* Iodine doped anatase TiO₂ photocatalyst with ultra-long visible light response: Correlation between geometric/electronic structures and mechanisms. *J Mater Chem*. 2009;19(18):2822–2829. <https://doi.org/10.1039/b820816f>
60. Saroj S, Singh L, Singh SV. Solution-combustion synthesis of anion (iodine) doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of Direct Blue 199 dye and regeneration of used photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2020;396:112532. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112532>
61. Su W, Zhang Y, Li Z, *et al.* Multivalency iodine doped TiO₂: Preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis. *Langmuir*. 2008;24(7):3422–3428. <https://doi.org/10.1021/la701645y>
62. He Z, Xu X, Song S, *et al.* A visible light-driven titanium dioxide photocatalyst codoped with lanthanum and iodine: An application in the degradation of oxalic acid. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(42):16431–16437. <https://doi.org/10.1021/jp803291c>
63. Tojo S, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. Iodine-doped TiO₂ photocatalysts: Correlation between band structure and mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(38):14948–14954. <https://doi.org/10.1021/jp804985f>
64. Kong L, Wang C, Zheng H, Zhang X, Liu Y. Defect-Induced Yellow Color in Nb-Doped TiO₂ and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(29):16623–16632. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03448>
65. Khan S, Cho H, Kim D, *et al.* Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications. *Appl Catal B*. 2017;206:520–530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.039>

66. Liu X, Kepaptsoglou D, Gao Z, *et al.* Controlling the Thermoelectric Properties of Nb-Doped TiO₂ Ceramics through Engineering Defect Structures. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021;13(48):57326–57340. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c18236>
67. Lessing PA. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. *Ceramic Bulletin*. 1989;68(5):1002–1007.
68. Pechini Maggiorini P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. 3330697. 1967.
69. Miagava J, Rubbens A, Roussel P, Navrotsky A, Castro RHR, Gouvêa D. The Nanocrystalline SnO₂-TiO₂ System - Part I: Structural Features. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016;99(2):631–637. <https://doi.org/10.1111/jace.13790>
70. Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, Kramer A, Sutter E, Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci Rep*. 2015;4:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
71. Gouvêa D, do Rosário DCC, Caliman LB. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO₂ nanopowders by the selective leaching method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100(9):4331–4340. <https://doi.org/10.1111/jace.14973>
72. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons; 2001
73. Mishra RK, Zachariah AK, Thomas S. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Elsevier Inc.; 2017:383–405. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46141-2.00012-2>
74. Jenkins R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2nd ed. John Wiley & Sons; 1999 <https://doi.org/10.1515/9783110501087-005>
75. Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. SPRINGER SCIENCE / BUSINESS MEDIA; 2004 <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>
76. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(2):309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

77. Çolak Ş, Aktürk C. Synthesis and Characterization of Undoped and Doped (Mn, Cu, Co) ZnO Nanoparticles: An EPR Study. 1st ed. In: Shukla AK, ed. *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*, 1st ed. New Delhi: Springer; 2017:29.
78. Weil JA, Bolton JR. *Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*. 2nd ed. Wiley-Interscience; 2007
79. Derrick MR, Stulik D, Landry JM. *Infrared spectroscopy in Conservation Science*. 1st ed. Los Angeles: Getty Conservation Institute; 1999 <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
80. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation; 1992 <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
81. Yano J, Yachandra VK. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynth Res*. 2009;102(2):241–254. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8>
82. Evans J. *X-ray absorption spectroscopy for the chemical and materials sciences*. 1st ed. John Wiley & Sons; 2018
83. Calvin S. *XAFS for Everyone*. Taylor & Francis Group; 2013
84. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater*. 2000;48(1):1–29. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
85. Kuzmin A, Chaboy J. EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale. *IUCrJ*. 2014;1:571–589. <https://doi.org/10.1107/S2052252514021101>
86. Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Radiat*. Vol. 12. 2005:537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
87. Nassau K. *The Physics and Chemistry of Color: The 15 Mechanisms*. 2nd ed. *The Science of Color: Second Edition*, 2nd ed. Elsevier Ltd; 2003:247–280. <https://doi.org/10.1016/B978-044451251-2/50008-8>
88. Schanda J. *Colorimetry: Understanding the CIE System*. Wiley-Interscience; 2007
89. Frei RW, MacNeil JD. *Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problem-Solving*. CRC Press; 2018 <https://doi.org/10.1201/9781351071413>

90. TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi*. 1966;627(15):627–637. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>
91. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018;9(23):6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.8b02892>
92. Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J Opt Soc Am*. 1954;38(5):448–457. <https://doi.org/10.1364/josa.44.000330>
93. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. 1st ed. New York: Springer; 2014 <https://doi.org/10.1016/B978-044452190-3.00010-0>
94. Baram N, Ein-Eli Y. Electrochemical impedance spectroscopy of porous TiO₂ for photocatalytic applications. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(21):9781–9790. <https://doi.org/10.1021/jp911687w>
95. Nasr O, Mohamed O, Al-Shirbini AS, Abdel-Wahab AM. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2019;374:185–193. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.032>
96. Moctezuma E, Leyva E, Aguilar CA, Luna RA, Montalvo C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *J Hazard Mater*. 2012;243:130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
97. Borràs-Ferrís J, Sánchez-Tovar R, Blasco-Tamarit E, Muñoz-Portero MJ, Fernández-Domene RM, García-Antón J. TiO₂ nanostructures for photoelectrocatalytic degradation of acetaminophen. *Nanomaterials*. 2019;9(4):1–13. <https://doi.org/10.3390/nano9040583>
98. Lyday PA, Kaiho T. Iodine and Iodine Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2015;1–13. https://doi.org/10.1002/14356007.a14_381.pub2
99. Janczarek M, Kowalska E. Defective dopant-free tio₂ as an efficient visible light-active photocatalyst. *Catalysts*. 2021;11(8):978. <https://doi.org/10.3390/catal11080978>

100. Serpone N. Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *J Phys Chem B*. 2006;110(48):24287–24293. <https://doi.org/10.1039/b006527g>
101. Livraghi S, Chiesa M, Paganini MC, Giamello E. On the nature of reduced states in titanium dioxide as monitored by electron paramagnetic resonance. I: The anatase case. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(51):25413–25421. <https://doi.org/10.1021/jp5070374>
102. Chiesa M, Paganini MC, Livraghi S, Giamello E. Charge trapping in TiO₂ polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(24):9435–9447. <https://doi.org/10.1039/c3cp50658d>
103. Mohajernia S, Andryskova P, Zoppellaro G, *et al.* Influence of Ti³⁺ defect-type on heterogeneous photocatalytic H₂ evolution activity of TiO₂. *J Mater Chem A Mater*. 2020;8(3):1432–1442. <https://doi.org/10.1039/c9ta10855f>
104. Li Y, Peng YK, Hu L, *et al.* Photocatalytic water splitting by N-TiO₂ on MgO (111) with exceptional quantum efficiencies at elevated temperatures. *Nat Commun*. 2019;10(1):1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12385-1>
105. D'Arienzo M, Carbajo J, Bahamonde A, *et al.* Photogenerated defects in shape-controlled TiO₂ anatase nanocrystals: A probe to evaluate the role of crystal facets in photocatalytic processes. *J Am Chem Soc*. 2011;133(44):17652–17661. <https://doi.org/10.1021/ja204838s>
106. Anpo M, Che M, Fubini B, Garrone E, Giamello E, Paganini MC. Generation of superoxide ions at oxide surfaces. *Top Catal*. 1999;8(3–4):189–198. <https://doi.org/10.1023/a:1019117328935>
107. Xing M, Fang W, Nasir M, Ma Y, Zhang J, Anpo M. Self-doped Ti³⁺-enhanced TiO₂ nanoparticles with a high-performance photocatalysis. *J Catal*. 2013;297:236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.014>
108. Ramis G, Busca G, Lorenzelli V. Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species. *Mater Chem Phys*. 1991;29(1–4):425–435. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(91\)90037-U](https://doi.org/10.1016/0254-0584(91)90037-U)
109. Mino L, Spoto G, Ferrari AM. CO₂ Capture by TiO₂ Anatase Surfaces: A Combined DFT and FTIR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118:25016–25026.

110. Martra G. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour. *Appl Catal A Gen.* 2000;200:275–285.
111. Compagnoni M, Villa A, Bahdori E, *et al.* Surface probing by spectroscopy on titania-supported gold nanoparticles for a photoreductive application. *Catalysts.* 2018;8(12):623. <https://doi.org/10.3390/catal8120623>
112. Nanayakkara CE, Larish WA, Grassian VH. Titanium dioxide nanoparticle surface reactivity with atmospheric gases, CO₂, SO₂, and NO₂: Roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed products. *Journal of Physical Chemistry C.* 2014;118(40):23011–23021. <https://doi.org/10.1021/jp504402z>
113. Mino L, Zecchina A, Martra G, Mario Rossi A, Spoto G. A surface science approach to TiO₂ P25 photocatalysis: An in situ FTIR study of phenol photodegradation at controlled water coverages from sub-monolayer to multilayer. *Appl Catal B.* 2016;196:135–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.029>
114. He H, Zapol P, Curtiss LA. A theoretical study of CO₂ anions on anatase (101) surface. *Journal of Physical Chemistry C.* 2010;114(49):21474–21481. <https://doi.org/10.1021/jp106579b>
115. Nowotny J, Bak T, Nowotny MK, Sheppard LR. Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry. *Int J Hydrogen Energy.* 2007;32(14):2630–2643. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.005>
116. Nowotny MK, Bogdanoff P, Dittrich T, Fiechter S, Fujishima A, Tributsch H. Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature. *Mater Lett.* 2010;64(8):928–930. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.061>
117. Wang S, Pan L, Song JJ, *et al.* Titanium-defected undoped anatase TiO₂ with p-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance. *J Am Chem Soc.* 2015;137(8):2975–2983. <https://doi.org/10.1021/ja512047k>
118. Sánchez M, Rincón ME, Guirado-López RA. Anomalous sensor response of TiO₂ films: Electrochemical impedance spectroscopy and ab Initio studies. *Journal of Physical Chemistry C.* 2009;113(52):21635–21641. <https://doi.org/10.1021/jp9024014>

119. Al-Homoudi IA, Thakur JS, Naik R, Auner GW, Newaz G. Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: Film thickness, substrate and temperature effects. *Appl Surf Sci.* 2007;253(21):8607–8614. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.068>
120. Liao X, Pu Y, Zhu D. Synergistic effect of co-doping of nano-sized ZnO and Nb₂O₅ on the enhanced nonlinear coefficient of TiO₂ varistor with low breakdown voltage. *J Alloys Compd.* 2021;886:9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161170>
121. Peng F, Zhu D, Yan Q, Li Y. Influence of GeO₂ on the microstructure and electrical properties of TiO₂–Nb₂O₅–Ho₂O₃–SiO₂ varistors. *Mater Chem Phys.* 2020;243:8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122638>
122. Su R, Bechstein R, Sjø L, *et al.* How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C.* 2011;115(49):24287–24292. <https://doi.org/10.1021/jp2086768>
123. Kuznetsov AY, Machado R, Gomes LS, *et al.* Size dependence of rutile TiO₂ lattice parameters determined via simultaneous size, strain, and shape modeling. *Appl Phys Lett.* 2009;94(19). <https://doi.org/10.1063/1.3139078>
124. Prieur D, Bonani W, Popa K, *et al.* Size Dependence of Lattice Parameter and Electronic Structure in CeO₂ Nanoparticles. *Inorg Chem.* 2020;59(8):5760–5767. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00506>
125. Kumar CP, Gopal NO, Wang TC, Wong M-S, Ke SC. EPR Investigation of TiO₂ Nanoparticles with Temperature-Dependent Properties. *J Phys Chem B.* 2006;110(11):5223–5229. <https://doi.org/10.1021/jp057053t>
126. Howe RF, Grätzel M. EPR study of hydrated anatase under UV irradiation. *Journal of Physical Chemistry.* 1987;91(14):3906–3909. <https://doi.org/10.1021/j100298a035>
127. Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B.* 2003;107(19):4545–4549. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>
128. Nakaoka Y, Nosaka Y. ESR Investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder. 1997
129. Kiwi J, Suss JT, Szapiru S. EPR SPECTRA OF NIOBIUM-DOPED TiO₂ AND IMPLICATIONS FOR WATER PHOTOCLEAVAGE PROCESSES. *CHEMICAL PHYSICS LETTER.* 1984;106(2):135–138.

130. Dudziak S, Kowalska E, Wang K, *et al.* The interplay between dopant and a surface structure of the photocatalyst – The case study of Nb-doped faceted TiO₂. *Appl Catal B.* 2023;328. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122448>
131. Murzin PD, Rudakova A V., Emeline A V., Bahnemann DW. Effect of the Heterovalent Doping of TiO₂ with Sc³⁺ and Nb⁵⁺ on the Defect Distribution and Photocatalytic Activity. *Catalysts.* 2022;12(5). <https://doi.org/10.3390/catal12050484>
132. Mandal BP, Anithakumari P, Nigam S, Majumder C, Mohapatra M, Tyagi AK. Enhancement of dielectric constant in a niobium doped titania system: An experimental and theoretical study. *New Journal of Chemistry.* 2016;40(11):9526–9536. <https://doi.org/10.1039/c6nj00176a>
133. Manole A V., Dobromir M, Gîrtan M, Mallet R, Rusu G, Luca D. Optical properties of Nb-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Ceram Int.* 2013;39(5):4771–4776. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.066>
134. Bearden JA, Burr AF. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Rev Mod Phys.* 1967;39(1):125–142.
135. Graulis S, Chateigner D, Downs RT, *et al.* Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *J Appl Crystallogr.* 2009;42(4):726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
136. Guo Q, Zhou C, Ma Z, Yang X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials.* 2019;31(50). <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
137. Peiris S, de Silva HB, Ranasinghe KN, Bandara S V., Perera IR. Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society.* 2021;68(5):738–769. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000465>
138. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem Rev.* 2014;114(19):9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
139. Dudziak S, Kowalska E, Wang K, *et al.* The interplay between dopant and a surface structure of the photocatalyst – The case study of Nb-doped faceted TiO₂. *Appl Catal B.* 2023;328. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122448>