

**Henry Gandelman**

Segregação do antimônio na superfície e no contorno de grão do dióxido de titânio e seu efeito na foto reatividade.

**São Paulo**

**2020**

HENRY GANDELMAN

**Segregação do antimônio na superfície e no contorno de grão do dióxido de titânio e seu efeito na foto reatividade.**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**São Paulo**

**2020**

HENRY GANDELMAN

**Segregação do antimônio na superfície e no contorno de grão  
do dióxido de titânio e seu efeito na foto reatividade.**

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
mestre em ciências.

Área de concentração: Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

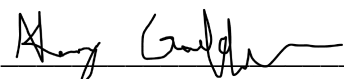
**São Paulo**


**2020**

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

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original sobre responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de Outubro de 2020

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

#### Catálogo-na-publicação

Gandelman, Henry

Segregação do antimônio na superfície e no contorno de grão do dióxido de titânio e seu efeito na foto reatividade / H. Gandelman – versão corr. -- São Paulo,2020.

81 p.

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

1.Segregação 2.TiO<sub>2</sub> 3.Nanomateriais 4.Fotossíntese artificial  
5. Fotocatálise

I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*“Eu só sei que nada sei.”*

— *Frase atribuída a Sócrates.*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Douglas Gouvêa, por me apresentar ao projeto e pela orientação ao longo do desenvolvimento do trabalho. Também agradeço aos colegas do projeto, Gustavo M. Fortes, Lorena B. Caliman, Bruno Ramos, e, principalmente, Andre Luiz da Silva, que tanto me ajudou nas etapas experimentais quanto acompanhou os resultados obtidos e suas análises.

Agradeço à Juliana Alves Luiz Pereira, por sempre me ajudar com o trabalho, com dicas de como prosseguir tanto no laboratório quanto na escrita, além de todo o apoio emocional.

Agradeço às funcionárias da secretaria Tina e Suellen por toda disposição em me ajudar com a burocracia universitária.

Também agradeço à minha família pelo apoio ao longo de todo o projeto.

Por último, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Research Centre for Gas Innovation - RCGI pelo apoio financeiro que possibilitou minha dedicação integral ao projeto.

## Resumo

Com mudanças climáticas ocorrendo no mundo e acordos internacionais sendo selados para tentar revertê-las ou controlá-las, a busca por novas fontes de energia se torna imperativa. Uma dessas fontes é a fotossíntese artificial, que visa replicar o sistema natural que armazena a energia solar em ligações químicas. Diversos sistemas de óxidos semicondutores conseguem realizar as reações necessárias sob irradiação solar, porém a eficiência destes ainda não atingiu níveis que os tornem viáveis. Esse estudo vem, portanto, para explorar o papel do contorno de grão na eficiência desses materiais, pela análise do óxido semiconductor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) dopado com antimônio (Sb). Trabalhos anteriores já revelaram que a dopagem ocorre com o Sb na forma de cátion  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Sb}^{5+}$ , que há segregação superficial e que há melhora na atividade fotocatalítica. O material utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo método de Pechini, com dopagens entre 0,05% e 2% molar, calcinado à  $350^\circ\text{C}$ , além do  $\text{TiO}_2$  puro, para referência. Os difratogramas de raios X mostraram estabilização da fase rutilo com o aumento da dopagem, apesar do anatásio ser a fase principal em todas as amostras. Também foi observada a redução dos tamanhos de cristalito nas amostras com maiores dopagens. Os espectrogramas de infravermelho indicaram a possível anulação de um sítio de adsorção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com o aumento da dopagem, assim como os ensaios de lixiviação superficial mostram segregação do dopante na superfície. O ensaio fotocatalítico mostrou maior degradação para a menor dopagem utilizada, 0,05%Sb, com a reatividade caindo conforme aumentava-se o teor de Sb da amostra.

Palavras-chave:  $\text{TiO}_2$ , Fotossíntese artificial, Nanomateriais, Segregação, Fotocatálise

## Abstract

With climate changes taking place in the world and international agreements being sealed to try to reverse or control them, the search for new energy sources becomes imperative. One such source is synthetic photosynthesis, which aims to replicate the natural system that stores solar energy in chemical bonds. Several semiconductor oxide systems can perform the necessary reactions under solar irradiation, but their efficiency has not yet reached levels that make them viable. This study, therefore, aims to explore the grain boundary influence on these materials' efficiency, by analysing Sb doped-TiO<sub>2</sub>. Previous works have already revealed that Sb doping happens in two forms, Sb<sup>3+</sup> and Sb<sup>5+</sup>, that there is surface segregation and that it enhances photocatalytic activities. The material used in this work was synthesized by the Pechini method, with doping between 0.05 and 2 mol%, calcined at 350 °C, and pure TiO<sub>2</sub>, for reference. X-ray diffratograms have shown stabilization of the rutile phase and smaller crystallite sizes with increased doping, even though anatase is the main phase of all samples. Infrared spectrograms indicate possible poisoning effect, neutralizing a CO<sub>2</sub> adsorption site by Sb doping, and surface lixiviation have shown surface segregation of the doping element. The photocatalytic test has shown an optimal point at 0.05%Sb, with reactivity worsening by additions of Sb beyond this point.

Key words: TiO<sub>2</sub>, Artificial photosynthesis, Nanomaterials, Segregation, Photocatalysis



## Lista de figuras

Figura 1 - Caminho de uma reação exotérmica genérica, com e sem ativador..	17
Figura 2 - Ciclo genérico de uma reação catalisada.....	18
Figura 3 - Bandas eletrônicas de condutores, semicondutores e isolantes. As áreas hachuradas níveis eletrônicos preenchidos, e as áreas em branco, níveis vazios. .....	20
Figura 4 - Separação de carga em um semicondutor ao absorver radiação e os possíveis destinos dos portadores de carga gerados. ....	22
Figura 5 - Potenciais calculados de oxidação (barras vermelhas) e redução (barras pretas) relativos ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), no vácuo, para pH = 0, 298,15K e pressão de 1bar para diversos semicondutores. O potencial redox da água aparece na forma de linhas tracejadas, e a posição das BVs (colunas verdes) e BCs (colunas azuis) foram plotadas também para pH=0.....	24
Figura 6 - Vidro com superfície super-hidrofílica devido a deposição de filme de TiO <sub>2</sub> . No lado esquerdo, o vidro está embaçado, devido ao vapor de água, mas no lado direito, a iluminação UV (1W/cm <sup>2</sup> ) foi ligada e, após 3h, o vapor não mais embaça o vidro. .....	33
Figura 7 - Estrutura do rutilo. Íons de Ti em cinza e de O em vermelho.....	34
Figura 8 - Superfície (110) do rutilo sendo formada pela clivagem do plano, deixando duas estruturas semelhantes. O oxigênio é representado pela cor mais clara e esferas maiores, e o titânio pela cor preta e esferas pequenas. ....	34
Figura 9 - Estrutura do anatásio. Íons de Ti em cinza e de O em vermelho.....	35
Figura 10 - Superfície (101) do anatásio, com os átomos de O em vermelho e de Ti em cinza. Os números de coordenação de cada íon estão indicados, assim como o comprimento de cada ligação. a) Vista frontal e b) vista superior. ....	35
Figura 11 - Etapas da reação de fotocatalise na superfície do TiO <sub>2</sub> pelo modelo ácido-base de Lewis.....	39
Figura 12 – Três béqueres, contendo diferentes alíquotas da mesma amostra, após pirólise. ....	46
Figura 13 - Amostras que apresentaram diferença de coloração após a pirólise, mantiveram a diferença após calcinação à 350°C .....	46

Figura 14 - Representação esquemática dos íons $Sb^{3+}$ segregados no material. .....	51
Figura 15 - Difratogramas de raios X. Os picos marcados pela letra A estão associados à fase anatásio e os pela letra R, rutilo. ....	56
Figura 16 - Área total específica em função da composição molar. ....	59
Figura 17 - Área superficial e de contorno de grão específicas em função da composição molar. ....	60
Figura 18 - Análises XPS das amostras não lixiviadas na região do O 1s e do Sb 3d. ....	62
Figura 19 - Excesso de superfície, calculado após lixiviação por Ácido Cítrico. 63	
Figura 20 - Excesso de contorno de grão, calculado após se assumir uma hipótese de solubilidade no bulk e uma hipótese de que todos íons de Sb que não estão no bulk nem na superfície estão nos contornos de grãos. ....	64
Figura 21 - Espectros de infravermelhos medidos por DRIFT. ....	65
Figura 22 - Espectros de impedância à 200°C ..... 67	
Figura 23 - Concentração relativa de ACT na presença de cada amostra. ....	69
Figura 24 - Reatividade de cada amostra, normalizadas por área superficial de catalisador. ....	69

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composições molares normalizadas.....	55
Tabela 2 - Composições de fases, em porcentagens mássicas, calculadas pelo software HighScore Plus. Entre parênteses, as porcentagens mássicas calculadas manualmente pela equação (11).....	56
Tabela 3 - Tamanhos de cristalito, calculados pelo software HighScore Plus, para as fases anatásio (A) e rutilo (R).....	57
Tabela 4 - Parâmetros de rede e volumes das células calculados para as fases anatásio(A) e rutilo (R). ....	58
Tabela 5 - Tamanhos médios de cristalito, calculados a partir dos tamanhos das fases anatásio e rutilo. ....	59
Tabela 6 - Densidades das amostras, aferidas por picnometria de He. ....	59
Tabela 7 - Relação entre CG e ASE.....	61
Tabela 8 - Composição atômica da superfície, analisada por XPS e normalizada para Ti e Sb, em %at.....	61
Tabela 9 - Quantificação do Sb lixiviado por HCl e Ácido Cítrico (AC) e os excessos de superfície calculados.....	63
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de lixiviação, aferidos por ICP OES.....	64
Tabela 11 - Comprimento e diâmetro das pastilhas utilizadas em ensaios de espectrometria de impedância, as resistências R medidas e as condutividades $\sigma$ calculadas. ....	66

## Lista de Abreviaturas e Siglas

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

CO – Monóxido de carbono

N<sub>2</sub> – Gás nitrogênio

O<sub>2</sub> – Gás oxigênio

O - Oxigênio

Sb – Antimônio

Cu – Cobre

In – Índio

Zn – Zinco

Pb – Chumbo

Ta – Tântalo

Si – Silício

Ge - Germânio

Hg – Mercúrio

He – Hélio

KBr – Brometo de potássio

HCl – Ácido clorídrico

ACT - Acetaminofeno

ASE – Área superficial específica

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada (sigla em inglês)

USP – Universidade de São Paulo

LCT – Laboratório de caracterização tecnológica da Escola politécnica da USP

UNESP – Universidade estadual paulista

IFSC – Instituto de física de São Carlos

IPEN – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares

CCCH – Centro de células de combustível a hidrogênio do IPEN

UV – Ultravioleta

DRX – Difração de raios X

FRX – Fluorescência de raios X

BET – Brunauer, Emmet e Teller

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (sigla em inglês)

DRIFT – Refletância difusa de Infravermelho por transformada de Fourier (sigla em inglês)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

ICP OES – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (sigla em inglês)

eV – Elétron-Volt

K – Kelvin

°C – Graus Celsius

m – Metro

g – Grama

L – Litro

min – Minuto

h – Hora

W – Watt

V – Volt

Pa – Pascal

Hz – Hertz

Å – Angstrom

RPM – Rotações por minuto

G – Energia livre de Gibbs

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\Phi$  – Rendimento quântico

$h^+$  - Buraco

$e^-$  - Elétron

$V_o$  – Vacância de oxigênio

M – Massa molar

$\gamma_i$  - Energia interfacial

$\Gamma_i$  – Excesso na interface

$A_s$  – Área superficial

$H_{seg}$  – Entalpia de segregação

A  $\rightarrow$  R – Transformação de fase cristalina, da fase anatásio para a rutilo

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

## Sumário

1	Introdução .....	14
2	Revisão Bibliográfica .....	16
2.1	Catálise e fotocatálise .....	16
2.1.1	Fotocatalisadores heterogêneos.....	19
2.1.2	Mecanismo de fotocatálise .....	21
2.1.3	Otimização de fotocatalisadores.....	24
2.2	Interfaces e segregação .....	27
2.2.1	Segregação .....	29
2.2.2	Efeitos da segregação na energia de superfície.....	30
2.3	TiO <sub>2</sub> .....	31
2.3.1	Propriedades e síntese .....	33
2.3.2	TiO <sub>2</sub> e a fotocatálise.....	38
2.3.3	TiO <sub>2</sub> dopado com antimônio .....	40
3	Objetivos.....	43
4	Materiais e Métodos.....	44
4.1	Preparação das amostras .....	44
4.1.1	Preparação e caracterização das resinas.....	44
4.1.2	Pirólise das resinas e calcinação dos pós .....	45
4.2	Fluorescência de raios X.....	47
4.3	Difração de raios X.....	47
4.3.1	Cálculo do tamanho de cristalito e seus parâmetros de rede .....	48
4.4	Área superficial específica por adsorção de nitrogênio .....	48
4.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	49
4.6	Lixiviação Superficial.....	50
4.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	51

4.8	Picnometria de Hélio .....	52
4.9	Espectrometria de impedância .....	52
4.10	Fotorreatividade .....	53
5	Resultados e Discussão .....	55
5.1	Composição química das amostras e estrutura cristalina .....	55
5.1.1	Tamanhos de cristalito e parâmetros de rede.....	57
5.2	Área superficial.....	58
5.3	Composição da superfície .....	61
5.4	Adsorção de gases na superfície .....	64
5.5	Espectros de impedância .....	65
5.6	Fotoatividade.....	67
6	Conclusões .....	71
7	Referências.....	72



## 1 Introdução

Desde os primórdios da civilização, a humanidade necessitou de energia para realizar suas obras. Uma grande revolução veio quando a energia da queima de carvão e outros combustíveis fósseis começou a alimentar máquinas a vapor. A primeira que se tem registro é uma bomba a vapor, patenteada por Thomas Savery em 1698. <sup>[1]</sup>

Essa revolução energética esteve contida na revolução industrial, e o consumo energético global vem crescendo desde então. Keay <sup>[2]</sup> mostra que o consumo energético aumentou em mais de 50 vezes entre o início do século XIX e meio o do século XXI, e o consumo de combustíveis fósseis ainda representa mais de 80% desse total. <sup>[2, 3]</sup>

O recente Acordo de Paris <sup>[4]</sup> trouxe novamente à tona o debate sobre mudanças climáticas, que envolve, entre outros tópicos, a emissão de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) pela queima de combustíveis e propostas para reduzi-las.

Uma solução interessante para este dilema é a fotossíntese sintética. Combustíveis como etanol e metanol podem ser sintetizados com o auxílio de um catalisador estimulado por luz solar. <sup>[5-11]</sup> O uso de carbono já presente na atmosfera significa que o ciclo do carbono ficará completo, sem novas emissões antropogênicas. Além disso, a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico aumenta ano a ano e as consequências são sentidas de forma desigual ao redor do globo, mas como a disponibilidade do reagente é abundante, essa solução pode mitigar as desigualdades e ser um estímulo econômico para que haja maior conformidade com os acordos internacionais. <sup>[12, 13]</sup>

Uma busca na plataforma Web of Science revela, para o termo “artificial photosynthesis”, apenas dez respostas para o ano de 1990, porém mais de 400 para 2020. Diversos *reviews* foram escritos sobre o tema, mas não existe um consenso sobre que caminho seguir ou qual material deve ser utilizado para se obter a melhor eficiência. <sup>[8-11, 14, 15]</sup>

Um material que possui características fotocatalíticas bem conhecidas é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e sabe-se que sua eficiência fotocatalítica pode melhorar com o uso de dopantes metálicos. <sup>[16, 17]</sup>

Portanto, este trabalho propõe o estudo do uso de um desses dopantes, o antimônio (Sb), e de sua segregação, tanto na superfície do material quanto em seu contorno de grão. Para tal, foram produzidas partículas nanoestruturadas pelo método dos precursores pomicos, as quais foram caracterizadas por seu tamanho de cristalito, área superficial específica e estrutura cristalina. Também foi avaliada a segregação, através da lixiviação superficial dos cátions segregados e, por último, foi avaliado como essas características se relacionam com as propriedades fotocatalíticas do material, por ensaio de espectrometria de impedância, e ensaio de degradação de Acetaminofeno (ACT) em água deionizada, sob iluminação Ultravioleta (UV). <sup>[18]</sup>

## 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo visa situar o leitor nos principais conceitos que motivaram a escolha deste tema específico de estudo e a escolha das propriedades analisadas do material.

O primeiro tópico, catálise e fotocatalise, introduz os conceitos de catálise e fotocatalise e algumas técnicas utilizadas para se otimizar fotocatalisadores.

O segundo tópico, interfaces e segregação, aborda os conceitos de interfaces, superfície e contorno de grão, e de segregação nestas interfaces, com foco na sua influência na síntese de nanopartículas.

O terceiro tópico, TiO<sub>2</sub>, aborda o material escolhido como base, o dióxido de titânio, e o material escolhido como dopante, o antimônio, além de trazer um levantamento da literatura existente sobre dióxido de titânio dopado com antimônio.

### 2.1 Catálise e fotocatalise

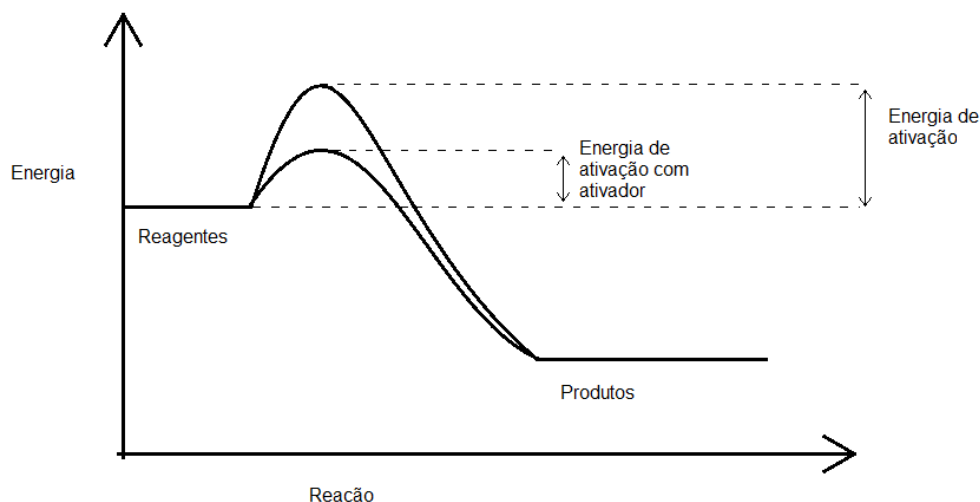
Para que reações químicas ocorram em sistemas equilibrados é necessária uma energia de ativação, para se superar a barreira energética que impede que a reação ocorra espontaneamente. Esse conceito está explícito como  $E_a$  na equação de Arrhenius: <sup>[19]</sup>

$$k = B e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade específica,  $B$  é a constante pré-exponencial,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

A Figura 1 mostra o caminho de uma reação exotérmica genérica. Nela, pode-se observar não apenas a energia de ativação da reação, como também que existe a possibilidade de se diminuir essa energia, utilizando-se um ativador. <sup>[20]</sup>

Figura 1 - Caminho de uma reação exotérmica genérica, com e sem ativador.



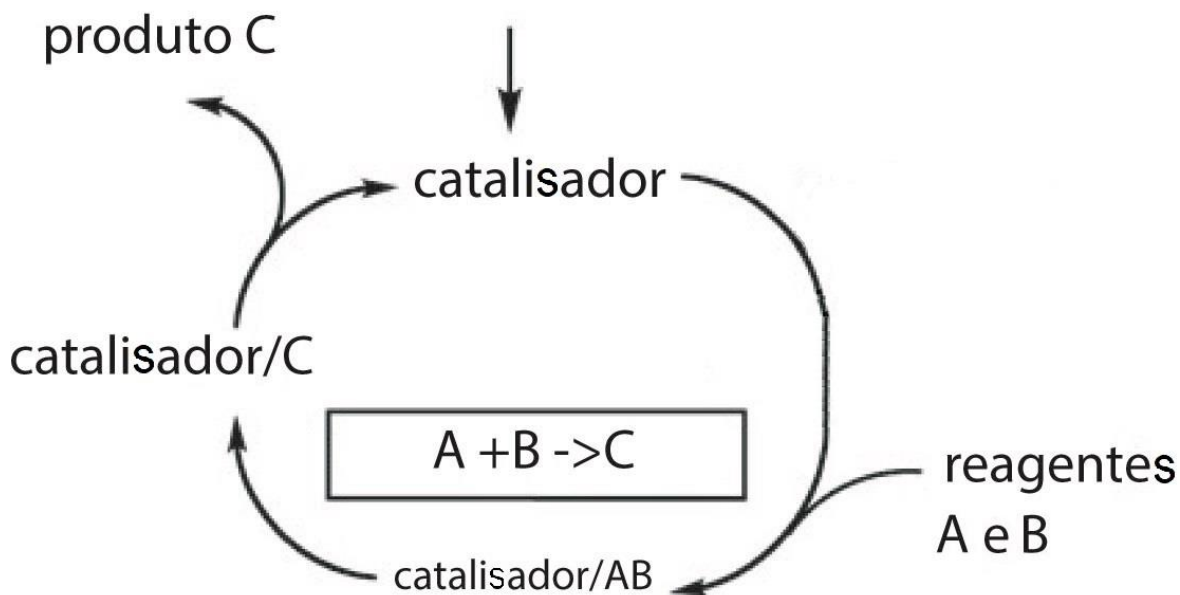
Fonte: Adaptado de Gandelman. [19]

Observando novamente a Figura 1, vê-se que a variação de energia final permanece inalterada pelo ativador, portanto esse recurso pode ser utilizado para se facilitar que uma reação ocorra ou aumentar sua velocidade, mas não para fazer com que uma reação impossível ( $\Delta G > 0$ ) se torne possível. [21, 22]

Essa descrição da reação ativada é similar à do livro de ouro da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para catálise, que a descreve como uma reação que tem sua velocidade aumentada sem que se altere a variação total da energia de Gibbs. A diferença entre o catalisador e o ativador é que o primeiro é necessariamente recuperado ao seu estado original no final na reação, enquanto o ativador é consumido. [22]

Um processo catalisado pode ser descrito genericamente pelo ciclo apresentado na Figura 2. Normalmente, o catalisador forma intermediários ao reagir com um ou mais reagentes, em reações com energia de ativação menores que a da reação original, sem o catalisador. Os intermediários e reagentes então reagem, formando o produto final, que se separa do catalisador, recuperando-o ao seu estado inicial.

Figura 2 - Ciclo genérico de uma reação catalisada.



Fonte: do autor, baseado em Chorkendorff. [23]

Existem diferentes classificações de tipos de catálise, mas a IUPAC os divide em dois grupos principais: heterogênea e homogênea. A catálise é dita homogênea quando catalisador e reagentes estão todos em uma única fase, líquida ou gasosa, e é dita heterogênea quando o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes, de tal forma que a reação se dá na interface entre essas fases ou próxima a ela. [22]

Diversas reações catalisadas são importantes para o nosso dia a dia. Uma importante reação para a qualidade do ar que respiramos é a oxidação do CO para CO<sub>2</sub> nos catalisadores automotivos. Conhecidos como catalisadores de três vias, possuem uma estrutura cerâmica de cordierita em formato de colmeia, para maximizar a área superficial do elemento. Nessa estrutura é depositada alumina de alta área superficial específica, sobre a qual são ancorados metais nobres, como paládio e platina, que são os elementos ativos, e outros aditivos, com diversas funções, como manter o balanço de oxigênio do catalisador ou dar mais estabilidade térmica. O CO que sai do motor do carro

Se liga a esses elementos ativos, oxida à  $\text{CO}_2$ , e se separa do catalisador, restaurando-o ao seu estado inicial. [24]

### 2.1.1 Fotocatalisadores heterogêneos

Entre os tipos de catálise, fotocatalise é a classificação dos processos nos quais o catalisador é ativado por radiação infravermelha, visível ou ultravioleta. [16, 17, 25]

Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor absorve a energia do fóton incidente, definida pela equação (2):

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

onde  $E$  é a energia do fóton,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda do fóton.

Essa energia excita um elétron, produzindo assim um par elétron-buraco, que costuma migrar para a interface, onde reage ou gera sítios ativos para que a reação ocorra. [16, 17, 26]

Para se entender como a fotocatalise ocorre, é necessária uma breve introdução ao funcionamento dos semicondutores.

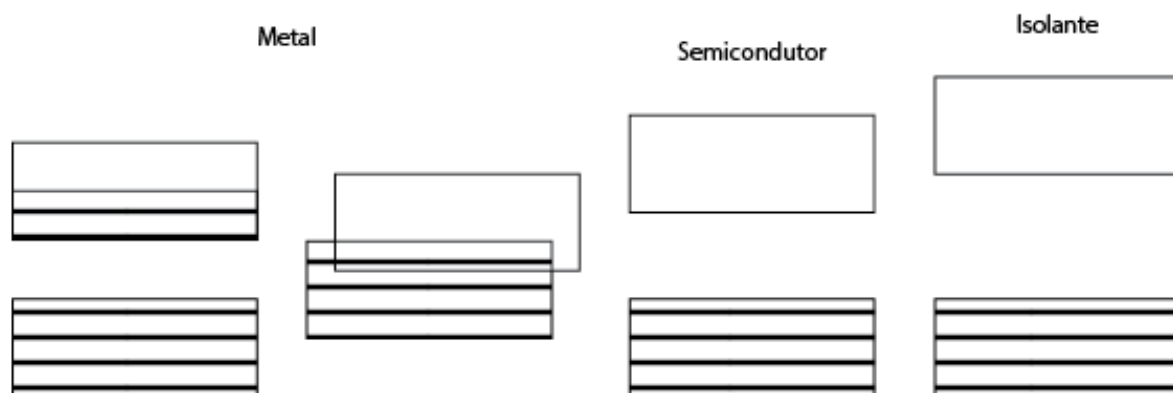
Devido a quantização dos níveis de energia dos elétrons, e do princípio de Pauli de que cada nível só pode ser ocupado por dois elétrons, cada nível de energia terá um número finito de elétrons. Além disso, existem níveis que não podem ter elétrons. Para  $T=0\text{K}$ , os elétrons preencherão os valores de energia até a energia de Fermi,  $E_f$ , e os outros valores estarão desocupados. Para  $T>0$ , os elétrons mais próximos à  $E_f$  irão subir de nível, devido ao acréscimo  $kT$  de energia, onde  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura, em Kelvin. [27]

Em materiais cristalinos, esses níveis de energia que podem possuir elétrons se acumulam, formando bandas. A banda mais alta preenchida é chamada banda de valência (BV) e a seguinte que pode ter elétrons, vazia, banda de condução (BC). Os

níveis onde não pode haver elétrons também se acumulam, formando as bandas proibidas, ou *band gaps*, em inglês, que se situam entre as bandas que podem ter elétrons, criando um espectro de bandas. [27]

Semicondutores são materiais intermediários entre condutores e isolantes. Como mostra a Figura 3, nos condutores, a banda com nível energético mais alto está parcialmente preenchida, o que equivale a dizer que as bandas de valência e condução se sobrepõem. Isso faz com que elétrons consigam transitar facilmente pelo material, pois qualquer acréscimo de energia já os fazem mudar de nível energético. Nos semicondutores e isolantes, há uma banda proibida, o *band gap*, entre a BV e a BC e um elétron só consegue transitar entre elas se o acréscimo de energia que ele receber for superior ao da energia do *band gap*. O valor da energia do *band gap*, portanto, é um fator que influencia a dificuldade do material em conduzir eletricidade. [27] As definições da energia de *band gap* que define um material como isolante ou semicondutor variam, havendo autores que estabelecem como semicondutores os materiais com *band gap* menor que 4 eV ou 5 eV outros que restringem para materiais com banda gap entre 1,5 eV e 3 eV, classificando-os como semicondutores de *gap* pequeno e grande. [27, 28]

Figura 3 - Bandas eletrônicas de condutores, semicondutores e isolantes. As áreas hachuradas níveis eletrônicos preenchidos, e as áreas em branco, níveis vazios.



Fonte: do autor, baseado em Chiang e Callister. [28, 29]

Quando o valor do *band gap* do semiconductor é pequeno o suficiente para que um elétron possa ser facilmente excitado da BV para a BC, como uma excitação térmica à temperatura ambiente, por exemplo, diz-se que esta condução é intrínseca. Essa excitação do elétron para a BC deixa um buraco na BV e esse par de portadores de carga sempre é gerado em conjunto em conduções intrínsecas. [27, 29]

Uma maneira de aumentar a condutividade de semicondutores é pela da adição de dopantes. O dopante pode inserir um nível intermediário próximo a uma das bandas, BV ou BC, de tal forma que a transferência de carga entre esse nível e a banda é menos energético que o *band gap*. Uma condução que ocorre por este mecanismo é chamada de extrínseca. [27, 29]

Quando o nível criado é próximo à BC, este doa elétrons, porém o mesmo número de buracos não é gerado na BV, então há um excesso de cargas negativas na rede cristalina do material, o que faz com que esses semicondutores sejam chamados de tipo *n*. Quando o nível criado é próximo à BV, este aceita elétrons, criando buracos na banda, gerando, analogamente, um excesso de cargas positivas, o que faz com que esses semicondutores sejam classificados como tipo *p*. [27]

Descrições mais completas de semicondutores podem ser encontradas em Swart [30] e Streetman [31].

### 2.1.2 Mecanismo de fotocatalise

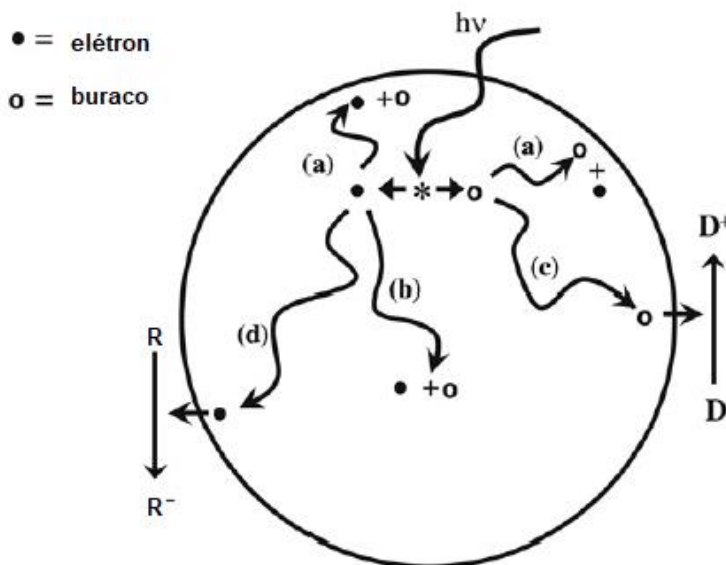
O mecanismo da fotocatalise em semicondutores acontece em alguns passos. O primeiro é a absorção de fótons pelos semicondutores, excitando elétrons da BV para a BC. Essa absorção depende da faixa em que o material absorver energia, ou seja, do seu *band gap*. Em um material que possui *band gap* de 3,9 eV, como o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[32], elétrons só passarão da BV para a BC se a energia do fóton for maior ou igual a esse valor, portanto, apenas radiação com comprimento de onda inferior a aproximadamente 320 nm, o que de acordo com a norma ISO 21348:2007 significa apenas radiação ultravioleta. [33, 34]



Após a excitação do elétron e/ou a criação do buraco, para que a fotocatalise heterogênea ocorra, é necessário que esses portadores de carga migrem para a superfície, para reagirem: o elétron,  $e^-$ , com um receptor, R; e o buraco,  $h^+$ , com um doador, D, conforme Figura 4

Figura 4 (d) e (c).

Figura 4 - Separação de carga em um semiconductor ao absorver radiação e os possíveis destinos dos portadores de carga gerados.



Fonte: Adaptado de Fujishima. [17]

Para que a migração ocorra do interior do material para a superfície, os portadores de carga precisam, em materiais policristalinos, passar pelos contornos de grão. Essas regiões concentram defeitos, principalmente se os grãos estiverem muito desalinhados, e funcionam como barreiras de potencial para a transmissão de carga, diminuindo a condutividade do material. [35, 36]

Durante a movimentação das cargas, estas podem ser aprisionadas, tanto no interior do material, quanto nas interfaces: contornos de grão e superfície. O ideal, para a fotocatalise, é que as cargas sejam aprisionadas na superfície, para estarem disponíveis para reagirem.

Na Figura 4

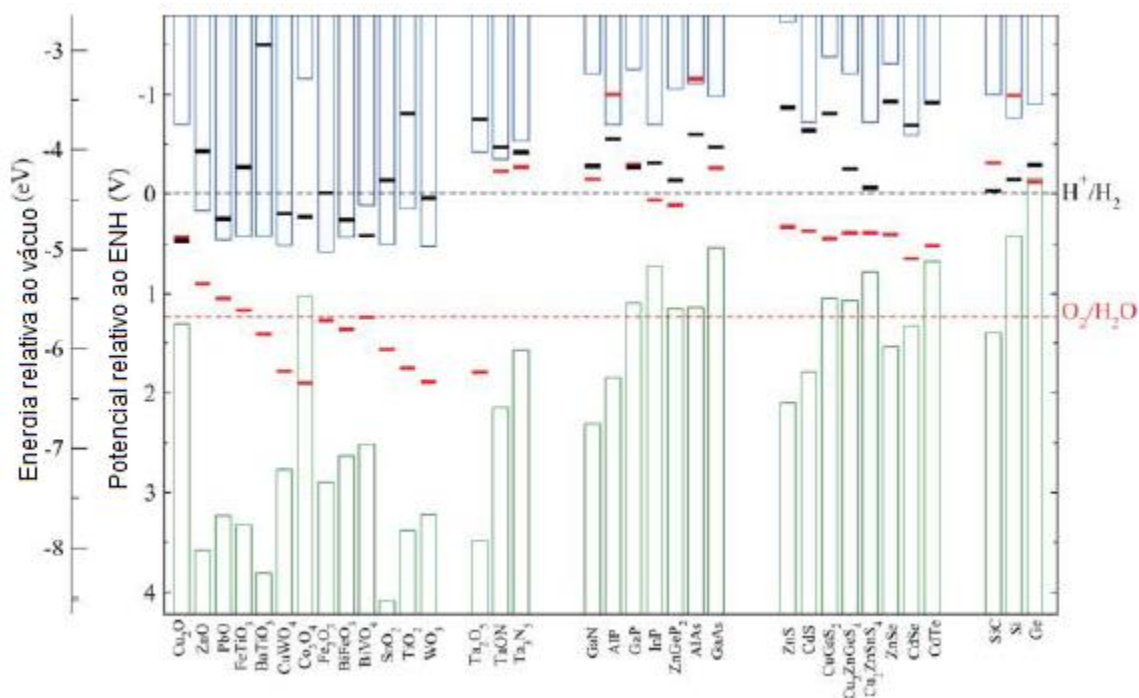
Figura 4, também é possível notar que a migração para a superfície e reação não são as únicas possibilidades para os portadores de carga. Estes podem também se recombinar, tanto no interior do material, caminho (b), quanto na superfície, caminho (a), o que leva a emissão de energia, tanto na forma de calor (não radioativa), quanto na forma de fótons (radioativa). Apesar da emissão radioativa representar a menor parte dos processos de recombinação, é o mais fácil de ser detectado. Esse efeito de emissão luminosa é chamado de fotoluminescência e é usado como parâmetro para medir de forma qualitativa a recombinação de cargas. [16]

Estes possíveis caminhos que os portadores de carga podem tomar são competitivos entre si. Em seu *review* sobre a fotocatalise no  $\text{TiO}_2$ , Fujishima et al. [17] montaram um panorama do tempo que cada um desses processos leva para acontecer. Foi observado que o aprisionamento de cargas acontece na ordem de fs, enquanto a recombinação é um evento mais lento, da ordem de alguns  $\mu\text{s}$ . A transferência na superfície foi o evento com maior variação, pois existem diferentes maneiras de se observar esse fenômeno. A mesma reação,  $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$ , em diferentes catalisadores, variou entre 100 ns e 100  $\mu\text{s}$  para ocorrer. Para os casos em que a reação ocorreu em um tempo mais curto que a recombinação, o fotocatalisador funcionou, pois a fotocatalise venceu a competição. [17]

Por fim, após a separação de cargas e sua migração para a superfície, existe a necessidade de que estas sejam energéticas o suficiente para realizar a reação desejada.

No caso da fotólise da água, por exemplo, é necessário que o elétron consiga reduzir o  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  e o buraco, oxidar o  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{O}_2$ . [33, 34] A Figura 5 mostra os potenciais de oxidação e redução de diversos semicondutores e o potencial das reações parciais da quebra da água, além de também mostrar as posições das BV e BC desses materiais. A partir dessa imagem pode-se concluir que  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , por exemplo, são potenciais fotocatalisadores para a reação, mas Si e Ge, não. [37]

Figura 5 - Potenciais calculados de oxidação (barras vermelhas) e redução (barras pretas) relativos ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), no vácuo, para pH = 0, 298, 15K e pressão de 1bar para diversos semicondutores. O potencial redox da água aparece na forma de linhas tracejadas, e a posição das BVs (colunas verdes) e BCs (colunas azuis) foram plotadas também para pH=0.



Fonte: Adaptado de Chen. [37]

### 2.1.3 Otimização de fotocatalisadores

Quando se fala em eficiência de fotocatalisadores, é necessário um parâmetro que possa comparar diferentes materiais realizando diferentes reações. Esse parâmetro é o rendimento quântico,  $\Phi$ , que é determinado pelo produto da taxa de reação pelo número de fótons absorvidos em um determinado volume e em determinado intervalo temporal, considerando fótons de um comprimento de onda específico. [38]

Alguns dos principais fatores que contribuem para o rendimento quântico são: adsorção do reagente, tamanho de partícula e área superficial, condutividade e *band gap*. [16, 17]

Conforme dito anteriormente, a fotocatalise heterogênea ocorre na interface entre o catalisador, um semiconductor sólido, e uma fase líquida ou gasosa. A reação, portanto, se dá com uma espécie adsorvida na superfície do fotocatalisador.

O livro de ouro da IUPAC define a adsorção como “o aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface entre uma fase condensada e uma líquida devido à ação de forças superficiais. A adsorção também pode ocorrer na interface entre uma fase condensada e uma gasosa.”. [39]

A adsorção se divide em duas grandes classes, adsorção física e adsorção química. A adsorção física é mais fraca, sua energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) chega a, no máximo, 10 kcal/mol e é normalmente sustentada por forças de van der Waals. A adsorção química, por outro lado, possui energias de adsorção que podem superar os 40 kcal/mol, sendo tão forte quanto uma ligação iônica ou covalente. [40–42]

A adsorção química causa uma forte perturbação nos níveis de valência tanto do adsorbato, o gás ou líquido, quanto do adsorvente, o sólido, o que pode alterar a cinética de reação na superfície. [43]

Sorescu et al. [40] estudaram a adsorção de  $CO_2$  na superfície (101) do  $TiO_2$  Anatásio e mostraram que a  $E_{ads}$  possui grande variação de acordo com a estrutura da superfície e com a configuração da molécula adsorvida. Se a superfície for estequiométrica, sem defeitos, a adsorção mais forte que ocorre possui  $E_{ads} = 11$  kcal/mol, por outro lado, se a adsorção ocorrer próxima a uma vacância de oxigênio,  $V_O$ , esse valor chega a 31,1 kcal/mol e se ocorrer próxima a um Ti intersticial, 40,7 kcal/mol. [40]

Além disso, Sorescu et al. [40] também calcularam os caminhos de reação para a ativação do  $CO_2$  adsorvido, mostrando que as energias de ativação para as configurações mais estáveis nas superfícies com  $V_O$  e Ti intersticial são de 20,8 kcal/mol e 17,5 kcal/mol, respectivamente. [40]

O mesmo é válido para outros sistemas, como  $CuO$ ,  $In_2O_3$  ou  $ZnO$ : a adsorção será mais ou menos estável de acordo com o sítio em que se encontra e a forma como a molécula adsorveu. No caso de estar adsorvida em um catalisador heterogêneo, isso influenciará na reação dessa molécula. [44–46]

Por ser um efeito superficial, vale também ressaltar que a segregação superficial também influencia a adsorção. Miagava et al. [47] observaram que a segregação de íons

de Ti na superfície do SnO<sub>2</sub> faz com que a água adsorva de forma molecular, enquanto sem a segregação havia apenas a adsorção de hidroxilas. Gandelman et al. [48] também observaram fenômeno semelhante, a segregação de íons de Zn na superfície do TiO<sub>2</sub> levou a adsorção de CO<sub>2</sub> de um novo modo, diferente do que foi observado no TiO<sub>2</sub> puro.

Desconsiderando a adsorção como uma variável, a área superficial do material irá determinar o número de sítios ativos disponíveis no fotocatalisador. Miagava [49] observou isso para o sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Ao analisar a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Ti, utilizando uma mesma massa definida para as diferentes composições, as amostras que tiveram os melhores resultados foram as com maiores áreas superficiais. Quando o ensaio foi repetido, mas com uma mesma área definida para todas as composições, o resultado se alterou, mostrando que a área superficial era um parâmetro importante para a eficiência fotocatalítica, apesar de não ser o único.

A área superficial de uma partícula está relacionada com seu tamanho. Quanto menor a partícula, maior a área superficial total, que é a soma da área superficial específica com a área do contorno de grão (áreas das interfaces sólido-gás/líquido e sólido-sólido). A diminuição do tamanho de partícula, porém, não necessariamente melhora a eficiência fotocatalítica do material. Koči et al. [50] estudaram o efeito do tamanho de partícula na redução do CO<sub>2</sub> em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, na configuração cristalina de anatásio, e observaram que existe um valor de tamanho de partícula ideal, de 14nm, a partir do qual diminuir ainda mais a partícula é prejudicial para a reação.

A diminuição excessiva do tamanho de partícula gera outros efeitos, além do aumento de área superficial total, como a recombinação de elétrons e buracos, pois a densidade de centros de recombinação aumenta, maior agregação das partículas, o que diminui a área superficial exposta, e aumenta o valor do *band gap*. [50, 51]

A importância do *band gap* já foi discutida nesta dissertação, tanto em sua intensidade, que define se o fóton incidente será absorvido ou não, quanto sua posição, que determina se os portadores de carga terão potencial redutivo e/ou oxidativo para realizar as semirreações necessárias. Portanto, a alteração do *band gap*, seja pela diminuição do nível energético da BC ou pelo aumento da BV, pode ser prejudicial ao fotocatalisador. [33, 34]

A real alteração do *band gap*, porém, não é tão simples de ser constatada. Apesar de ser prevista pela teoria e utilizada em diversos artigos, a medida ótica, estimada a partir da absorção de luz, não necessariamente representa o *band gap* do material, podendo ser alterada pela formação de centros de cor. [52–55]

Por último, a condutividade elétrica do material também influencia sua eficiência fotocatalítica, pois se os portadores de carga tiverem facilidade em migrar para a superfície, menor é a chance de que haja uma recombinação. De modo geral, em materiais policristalinos, tanto os elétrons quanto os buracos gerados no interior do material podem passar por contornos de grão para chegarem à superfície, caso sua condutividade seja maior que a do *bulk* do grão.

Esses contornos podem atuar como barreiras para a passagem de elétrons, prejudicando a condutividade efetiva do semicondutor, o que pode diminuir o tempo para a recombinação e, uma vez que as cargas recombinem, a eficiência do material enquanto fotocatalisador diminui. [56–58]

Um caso interessante onde há a quebra dessa barreira de potencial são os varistores. Formados por matrizes semicondutoras, como o ZnO, os grãos dos varistores possuem alta condutividade, porém seus contornos são barreiras de potencial. A dopagem com íons específicos, que segregam para os contornos de grão, contudo, faz com que, a partir de determinada corrente, haja uma ruptura dessas barreiras, e o material conduza através dos contornos de grão. [59]

Nanopartículas tendem a se aglomerar, portanto a área de contorno de grão pode ser equiparável ou até superior à área superficial específica do material. [48, 60, 61] Isso torna a barreira de potencial do contorno de grão uma variável significativa para a eficiência fotocatalítica.

## 2.2 Interfaces e segregação

As interfaces dos materiais podem ser entendidas como defeitos cristalinos bidimensionais. As superfícies possuem diversas ligações rompidas ou insatisfeitas, que

levam ao surgimento de uma energia de superfície  $\gamma_s$ , que é a energia por unidade de área. [35, 62]

As interfaces internas do material policristalino são os contornos de grão. Normalmente são definidas como as fronteiras bidimensionais entre um grão ou cristal e seus vizinhos e, assim como as superfícies, também possuem uma energia associada, pois seus átomos também possuem número de coordenação inferior aos do *bulk*, chamada de energia de contorno de grão  $\gamma_{CG}$ . [35, 62]

Essas energias contribuem para a energia livre de Gibbs do sistema: [63, 64]

$$G_{sis} = G_{bulk} + \gamma_i A_i \quad (3)$$

onde  $G$  representa a energia livre de Gibbs, tanto do sistema,  $G_{sis}$ , quanto do *bulk*,  $G_{bulk}$ ,  $\gamma_i$  é a energia da interface  $i$ , que pode ser a superfície ou o contorno de grão, e  $A$  é a área da interface  $i$  do material. Vale ressaltar que pode haver mais de um plano exposto no material em cada interface, cada qual com  $\gamma_s$  ou  $\gamma_{CG}$  e área diferente. Mas,  $\gamma_s$  e  $\gamma_{CG}$  podem ser entendidos como a média das energias de cada interface, ponderadas por suas respectivas áreas.

Apesar de por vezes serem simplificadas para estruturas bidimensionais, ambas as interfaces possuem espessura. Essa espessura costuma ser entre duas e cinco distâncias interatômicas, sendo o principal motivo dessa variação o que estiver do outro lado da interface, pois isso fará com que a estrutura seja mais ou menos deformada. Portanto, grãos que possuem ângulos grandes entre suas orientações formarão contornos de alto ângulo, de dezenas de graus, e superfícies em contato com ar serão diferentes de superfícies em contato com água ou um álcool, cada qual podendo ter uma espessura diferente. [35, 62]

Mesmo com essas variáveis, é possível afirmar que dois grãos do mesmo material possuem maior afinidade entre si que com um gás ou líquido, portanto é de se esperar que as energias de superfície sejam maiores que as de contorno de grão. E, ao analisarmos materiais com partículas e cristais grandes, isso se confirma: as energias de superfície e de contorno de grão do Al de 1,1 J/m<sup>2</sup> e 0,6 J/m<sup>2</sup>, respectivamente, e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são de 2,5 J/m<sup>2</sup> e 1,9 J/m<sup>2</sup>, por exemplo. [35]

O estudo das energias superficiais e de contorno de grão se torna particularmente importante para nanomateriais, pois nesse caso, as áreas interfaciais são grandes o suficiente para que a energia livre de Gibbs do sistema seja efetivamente influenciada por  $\gamma_s$  e  $\gamma_i$ .

### 2.2.1 Segregação

Uma consequência da existência da energia superficial é a adsorção de espécies, para completar as ligações incompletas nos átomos superficiais e diminuir o excesso de energia. Isso faz com que haja excesso de uma substância na superfície, que é chamado de excesso de superfície e é definido pelas equações (4) e (5): [63, 65]

$$\Gamma_i = \frac{N_i}{A_s} \quad (4)$$

$$d\gamma = -\Gamma_i d\mu \quad (5)$$

onde  $\Gamma_i$  é o excesso de superfície,  $N_i$  é o número de átomos na superfície,  $A_s$ , a área superficial do material e  $\mu$  o potencial químico.

A partir da equação (4), conclui-se que  $\Gamma_i$  aumenta com a quantidade de gás adsorvido, e, da equação (5), que esse aumento gera uma diminuição da energia de superfície. Mas o excesso de superfície não é gerado apenas pela adsorção, também pode ser o excesso de átomos de um aditivo segregados na superfície: [28]

$$\Gamma_i = -\frac{d\gamma}{d \ln c} \frac{1}{RT} \quad (6)$$

onde  $c$  é a concentração de  $i$  no *bulk*,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

Em sua forma integral, a diminuição da energia de superfície pode ser interpretada como: [66]

$$\Delta\gamma_s = -\Gamma_i(RT \ln(c) + \Delta H_{seg}) \quad (7)$$

com  $\Delta H_{seg}$  sendo a entalpia de segregação que também pode ser dividida em quatro fatores: [67]



$$\Delta H_{seg} = \Delta H_{\gamma} + \Delta H_{\omega} + \Delta H_{\varepsilon} + \Delta H_{\phi} \quad (8)$$

onde  $\Delta H_{\gamma}$  é a contribuição da diferença de energias superficiais entre a fase da matriz e a segregada,  $\Delta H_{\omega}$  é a contribuição da interação química soluto-solvente,  $\Delta H_{\varepsilon}$  é a contribuição gerada pela deformação causada pela diferença dos raios iônicos dos componentes da matriz e do segregado e  $\Delta H_{\phi}$  é a contribuição do potencial eletrostático interno.<sup>[67]</sup>

Para que a segregação ocorra e diminua a energia de superfície, portanto, é necessário que  $RT\ln(c) + \Delta H_{seg}$  seja positivo. Para  $c < 1$ ,  $\ln(c)$  é estritamente negativo, logo, a entalpia de segregação deve ser positiva e maior que o primeiro termo.

### 2.2.2 Efeitos da segregação na energia de superfície

Em materiais que apresentam polimorfismo, como o  $TiO_2$ , por exemplo, a influência da energia superficial na estrutura do material se torna clara. O polimorfo mais comum para este material não nanométrico é o rutilo, pois sua estrutura é a de menor energia ( $G_{bulk}$ ), porém sua energia superficial ( $\gamma_s$ ) possui valores mais elevados que a dos outros polimorfos, anatásio e brookita. Barnard e Zapol<sup>[68]</sup> calcularam os valores de  $\gamma_s = 0,35 \text{ J/m}^2$  para a superfície mais estável da fase anatásio e  $\gamma_s = 0,47 \text{ J/m}^2$  para a da fase rutilo. Portanto, quando o material possuir A grande o suficiente,  $G_{sis}$  será menos significativo que  $\gamma_s$  e uma fase diferente pode ser mais estável.<sup>[68-71]</sup>

Aplicando a equação (3) para a transformação de fase do anatásio para o rutilo, temos:

$$\Delta G_{A \rightarrow R} = \Delta G_{A \rightarrow R}^{bulk} + \gamma_S^A A_A - \gamma_S^R A_R = \Delta G_{A \rightarrow R}^{bulk} + A(\gamma_S^A - \gamma_S^R) \quad (9)$$

A influência da área superficial fica clara, pela equação (9), quanto maior o valor de A, mais determinante se torna a diferença entre  $\gamma_s$  na determinação da fase.

Aplicando a equação (7) à energia de superfície do anatásio,  $\gamma_S^A$ , vê-se que um dopante que segrega irá diminuí-la, o que leva a postergar a reação  $A \rightarrow R$  para áreas menores, pois a área crítica para que a transformação ocorra,  $A_c$ , é proporcional à diferença das energias de superfície, conforme pode-se observar na equação (10):

$$A_c = \frac{\Delta G_{A \rightarrow R}^{bulk}}{(\gamma_S^R - \gamma_S^A)} \quad (10)$$

Por outro lado, se um dopante segregar apenas na superfície do rutilo, apenas  $\gamma_S^R$  irá diminuir, pelo efeito mostrado na equação (7), o que diminuirá a diferença entre  $\gamma_S^R$  e  $\gamma_S^A$ , consequentemente aumentando o valor de  $A_c$ .

Na prática, já foi observada a segregação de Sn como fator de estabilização do rutilo e de Zn e Nb do anatásio. Um diagrama de fases, relacionando a quantidade de  $Nb_2O_5$  e o tamanho de grão com as fases do dióxido de titânio presentes já foi construído. [48, 72, 73]

A segregação não só pode causar ou inibir a transformação de fase, como também pode estimular o crescimento preferencial de uma face específica. O princípio que rege esse fenômeno é o mesmo, a presença do íon dopante em excesso na superfície irá diminuir a energia superficial daquela face e a estabilizar. Imagina-se que esse é o mecanismo por trás da estabilização da face (101) do anatásio no  $TiO_2$  dopado com F durante sua síntese. [74–76]

Analogamente, a segregação também já foi observada no contorno de grão de materiais policristalinos, o que também diminui a energia livre de Gibbs do sistema, equação (3), para uma mesma área total (soma de todas áreas interfaciais), ou aumenta a área total em equilíbrio para um mesmo valor de energia livre. [48, 77]

A área total do sistema está diretamente relacionada ao seu tamanho de grão, portanto, ao aumentar a área total do material, estabiliza-se tamanho de grão menor. Esse efeito foi observado por diversas vezes. [47, 48, 70, 73, 77–81]

## 2.3 $TiO_2$

O titânio é o nono elemento mais comum na crosta terrestre e seu óxido,  $TiO_2$ , é quimicamente estável, possui alto índice de refração, e pode apresentar não-estequiometria. Esta, é causada pela presença de vacâncias de oxigênio associadas à redução do cátion  $Ti^{4+}$ , que possui configuração  $3d^0$ , para  $Ti^{3+}$ , que possui configuração

$3d^1$ , portanto, com um elétron disponível. Essas características o tornam interessante para diversas aplicações. [28, 71, 82, 83]

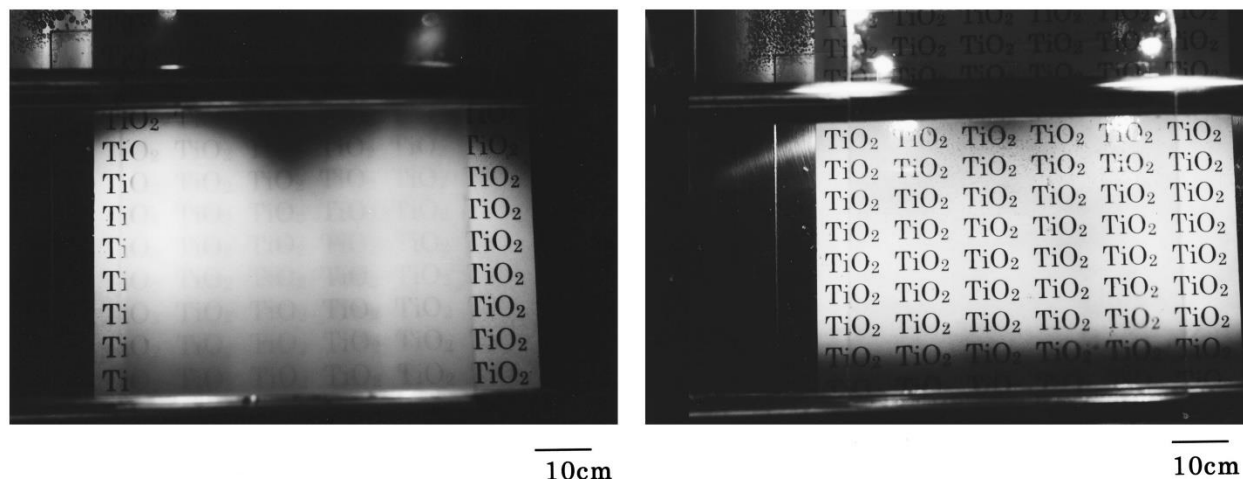
A principal aplicação industrial do  $TiO_2$  é como pigmento, gerando a produção de mais de 6,5 milhões de toneladas deste óxido. O tom de branco do  $TiO_2$  é chamado de “branco puro” e é utilizado em tintas, corantes para alimentos, pasta de dentes, papéis, plásticos, entre outros. [84, 85]

Além disso, devido às suas características semicondutoras, o  $TiO_2$  pode ser utilizado na produção de sensores de gás, com destaque para sua sensibilidade ao oxigênio, e para fins fotocatalíticos. Nestes, o  $TiO_2$  pode tanto ser o próprio catalisador como o suporte onde podem ser depositadas, por exemplo, partículas metálicas de ouro, níquel ou platina, para a catálise de reações como a oxidação do CO ou a degradação de compostos orgânicos. [16, 17, 86, 87]

Nanopartículas de  $TiO_2$  são de grande interesse para algumas dessas aplicações, pois estas possuem alta área superficial específica e propriedades eletrônicas melhoradas. Um exemplo é o estudo na eficiência da degradação de hidroxibenzeno e rodamina B, por nanopartículas de  $TiO_2$ , feito por Iqbal et al. [88] Neste estudo, nanocompósitos entre  $TiO_2$  e óxido de grafeno reduzido (OGr) foi formado. A decomposição dos orgânicos, após 90 min, foi de 80% para as amostras com 5% de OGr, contra 40% para o P25, fotocatalisador industrial de  $TiO_2$ , usado como referência. [88]

Outra aplicação da característica semicondutora do  $TiO_2$  é a formação de superfície super-hidrofílica. Watanabe et al. [89] demonstraram essa propriedade fotoinduzida em vidros recobertos com filmes de 300nm de espessura de  $TiO_2$ . Após irradiação de UV, ocorre a redução de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  e a criação de vacâncias de oxigênio, que induzem a adsorção dissociativa da água. Isso faz com que o ângulo de contato com a água caia para menos de  $5^\circ$ . Nesse caso, a água forma um filme sobre a superfície, ao invés de gotículas, e é o espalhamento da luz gerado pelas gotículas que causa o efeito de embaçamento, portanto é possível ver claramente através do vidro. A Figura 6 demonstra o efeito.

Figura 6 - Vidro com superfície super-hidrofílica devido a deposição de filme de  $\text{TiO}_2$ . No lado esquerdo, o vidro está embaçado, devido ao vapor de água, mas no lado direito, a iluminação UV ( $1\text{W}/\text{cm}^2$ ) foi ligada e, após 3h, o vapor não mais embaça o vidro.



Fonte: Watanabe et al. [89]

Essa propriedade fotocatalítica também chama a atenção no mercado de pisos cerâmicos. Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  podem ser depositados sobre as peças cerâmicas para dá-las propriedades autolimpantes. A criação de um filme fino de água nesses materiais faria com que sujeiras gordurosas ficassem sobre o filme e fossem facilmente carregadas para fora, por ação gravitacional em uma parede exposta à chuva, por exemplo. Além disso, as características semicondutoras do  $\text{TiO}_2$  também levam a degradação de alguns compostos orgânicos, por fotocatalise. [90]

### 2.3.1 Propriedades e síntese

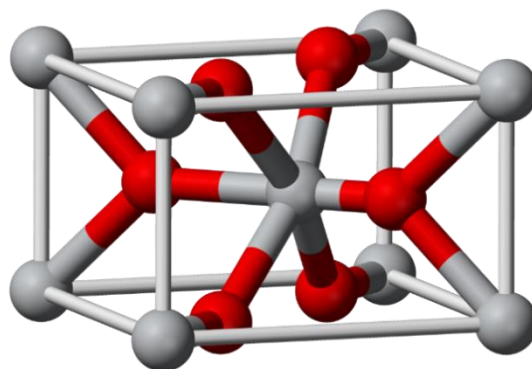
O titânio é o átomo de número atômico 22, o que quer dizer que ao perder 4  $e^-$  ele fica com a configuração eletrônica estável do argônio, portanto seu cátion mais estável é o  $\text{Ti}^{4+}$ , mas como é um elemento de transição, também possui cátions com outros números de oxidação, como  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{2+}$ . [91]

O seu raio atômico (metálico) é de  $1,46\text{Å}$  e o iônico é de  $0,64\text{Å}$ , para o cátion  $\text{Ti}^{4+}$ . O oxigênio possui raio atômico (covalente) de  $0,66\text{Å}$  e raio iônico de  $1,4\text{Å}$ , para o ânion  $\text{O}^{2-}$ . [92]

O  $\text{TiO}_2$  possui três principais polimorfos, o rutilo, que é a fase mais abundante para o material *bulk*, o anatásio, que é a fase mais estável para nanomateriais, e a brookita, que é uma fase intermediária e menos comum. [69–71]

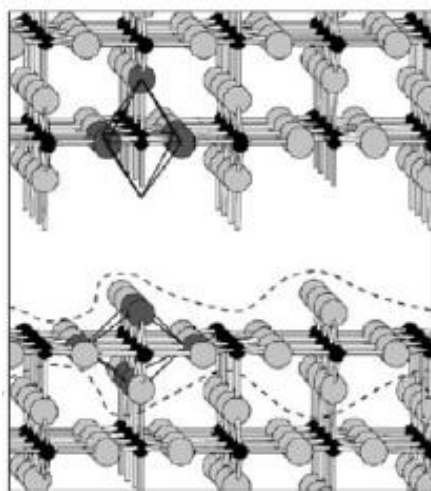
O rutilo possui estrutura tetragonal, com cada titânio ligado a seis oxigênios, conforme Figura 7, densidade teórica de  $4,23 \text{ g/cm}^3$  e possui o plano (110) como superfície mais estável, como mostra a Figura 8. Esse plano possui uma fileira de oxigênios acima da superfície, chamados oxigênios ligantes. [93, 94]

Figura 7 - Estrutura do rutilo. Íons de Ti em cinza e de O em vermelho.



Fonte: Mills [95], imagem gerada no software Accelrys DS Visualizer, com dados de Downs [96] apud Wyckoff [97].

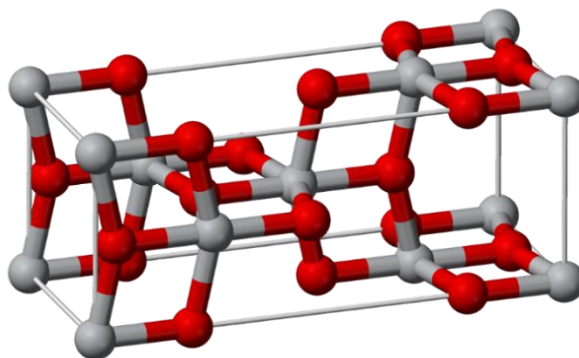
Figura 8 - Superfície (110) do rutilo sendo formada pela clivagem do plano, deixando duas estruturas semelhantes. O oxigênio é representado pela cor mais clara e esferas maiores, e o titânio pela cor preta e esferas pequenas.



Fonte: Adaptado de Diebold. [71]

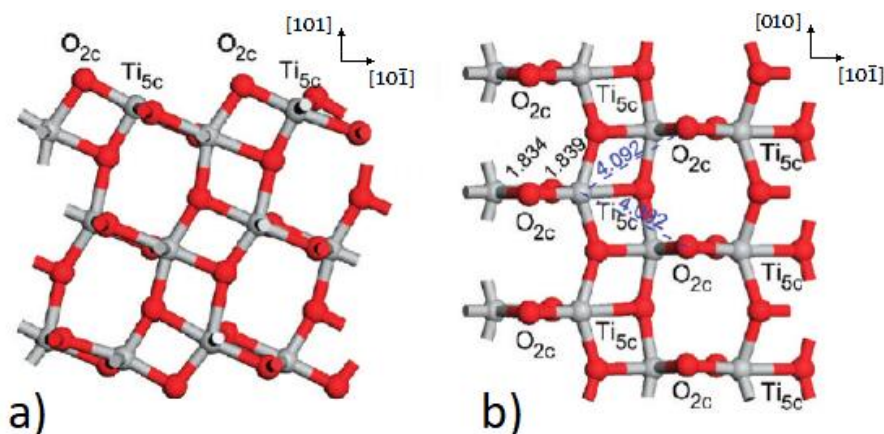
O anatásio também possui estrutura tetragonal, porém sua célula possui parâmetro de rede  $c$  maior que  $a$  do rutilo e parâmetros  $a=b$  menores, conforme mostra a Figura 9. Sua densidade teórica está entre 3,79 e 3,97g/cm<sup>3</sup> e sua superfície mais estável é o plano (101), que também possui fileiras de O ligantes, conforme Figura 10. [98, 99]

Figura 9 - Estrutura do anatásio. Íons de Ti em cinza e de O em vermelho.



Fonte: Mills [100], imagem gerada no software Accelrys DS Visualizer, com dados de Downs [96] apud Wyckoff [97].

Figura 10 - Superfície (101) do anatásio, com os átomos de O em vermelho e de Ti em cinza. Os números de coordenação de cada íon estão indicados, assim como o comprimento de cada ligação. a) Vista frontal e b) vista superior.



Fonte: Adaptado de Aschauer et al. [99]

A fase cristalina costuma ser determinada por ensaios de difração de raios X (DRX). No caso de apenas as fases rutilo e anatásio estarem presentes na mesma amostra, a equação de Spurr e Myers é um método prático para se determinar a distribuição de fases. Esse método compara a intensidade dos picos associados às principais faces de cada fase, conforme mostra a equação (11). Deve-se, porém, lembrar que esta equação é empírica, portanto, depende de alguns fatores experimentais, como as faces (110) e (101) efetivamente serem as principais do rutilo e do anatásio, respectivamente, o que nem sempre ocorre. [84, 101]

$$\frac{W_R}{W_A} = 1,22 \frac{I_R}{I_A} - 0,028 \quad (11)$$

onde  $W_R$  e  $W_A$  são as frações mássicas das fases rutilo e anatásio, respectivamente, e  $I_R$  e  $I_A$  são as intensidades dos picos citados de cada fase,  $2\theta=27,355^\circ$  para o rutilo e  $2\theta=25,176^\circ$  para o anatásio. [84, 101]

Como foi dito anteriormente, a energia superficial,  $\gamma$ , do anatásio é mais baixa que a do rutilo. A energia  $\gamma_A$  foi medida recentemente, obtendo-se um valor de  $0,95\text{J/m}^2$ , enquanto  $\gamma_R$  possui energia mais de duas vezes superior, sendo medida em  $2,2\text{J/m}^2$ . [73, 102]

Essas energias, contudo, não são o único fator que determina qual será a fase predominante no material, a rota de síntese também é importante. Alguns dos métodos mais usados para a síntese de materiais nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  são o método dos precursores poliméricos, sol-gel e coprecipitação.

O método dos precursores poliméricos é baseado no de Pechini [18], consiste em criar um poliéster, a partir da reação entre etilenoglicol e ácido cítrico, com cátions distribuídos ao longo da cadeia. Essa resina polimérica é então queimada ao ar e ocorre a nucleação de nanopartículas de óxidos metálicos. O método foi estudado por Lessing [103], que determinou que diferentes proporções de etilenoglicol e ácido cítrico alteram a forma com que a resina queima, gerando maior ou menor volume, mas mantendo a proporção de cátions metálicos para ácido cítrico. [18, 103]

O método sol-gel consiste em duas etapas. A primeira é a formação de um sol, pela hidrólise e polimerização de sais metálicos inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos. A retirada do solvente e completa polimerização transforma o sol em um gel, que, após calcinação, pode gerar nanomateriais, como partículas ou filmes, de óxidos metálicos. [104, 105]

A precipitação simultânea consiste em se trabalhar com a solubilidade de diferentes óxidos para que se precipite um óxido já dopado, pela mudança de temperatura ou pH da solução, se evaporando o solvente ou ainda adicionando um reagente de precipitação. Um exemplo desse método é a precipitação do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , feita por Da Silva et al. [73], na qual isopropóxido de titânio IV e butóxido de nióbio foram misturados em uma solução homogênea e adicionados a uma solução de hidróxido de amônio, sob agitação, gerando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A coprecipitação não pode ser confundida com uma precipitação simultânea, onde os dois óxidos são precipitados separadamente. [73, 105]

Miagava [49] observou que a alteração da atmosfera do forno durante a síntese pelo método de Pechini, pela adição de HCl, gerou aumento da proporção da fase rutilo na composição das nanopartículas produzidas.

Amostras preparadas pelo método sol-gel, com hidrólise de isopropóxido em água, por Yu et al. [80], e dopadas com F apresentaram a fase brookita para composições entre 0 e 5% de F e apenas anatásio para as amostras com 10% e 20%. Porém, quando Todorova et al. [106] e Yu et al. [107] também utilizaram o método sol-gel, mas com os precursores tetraetil ortotitanato e tetrabutyl titanato, respectivamente, para fazer amostras com as mesmas composições, os resultados foram diferentes. Para Todorova [106], ambas as fases anatásio e rutilo foram encontradas nas composições 10% e 20%F, enquanto para Yu [107], apenas a fase anatásio foi identificada, mesmo na composição 5%F. [80, 106, 107]

Portanto, é importante observar o método de síntese utilizado para a preparação da amostra estudada.



### 2.3.2 TiO<sub>2</sub> e a fotocatalise

Fujishima e Honda <sup>[108]</sup> foram os primeiros a relatar a fotólise da água no TiO<sub>2</sub>, em 1972 e observaram a absorção de luz UV pelo catalisador, o que gerou pares elétron-buraco, com os buracos oxidando O<sup>2-</sup> para O<sub>2</sub> e os elétrons reduzindo H<sup>+</sup> para H<sub>2</sub>. <sup>[108]</sup>

Este pioneiro artigo menciona procedimentos para aumentar a taxa de reação, como adicionar íons Fe<sup>3+</sup> na solução aquosa ou utilizar um eletrodo de Pt. Essas propostas, contudo, não alteram as propriedades do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador, apenas o meio em que a reação ocorre. <sup>[108]</sup>

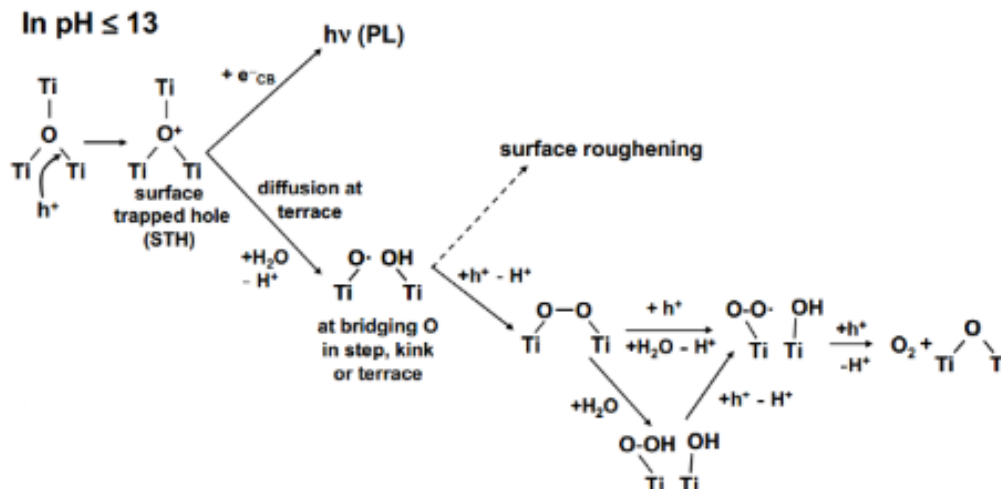
O mecanismo da reação de fotocatalise pelo TiO<sub>2</sub> foi abordado mais profundamente por Hoffmann et al. <sup>[109]</sup>, em 1995. Ele propõe que há uma competição entre a recombinação de cargas e o aprisionamento destas, seguida de uma competição entre a recombinação das cargas aprisionadas e sua transferência para um receptor na interface, de maneira similar ao que já foi exemplificado na

Figura 4. Para Hoffmann, a reação não se dá necessariamente de forma direta entre o TiO<sub>2</sub> e os reagentes, como a água, mas sim entre o TiO<sub>2</sub> e espécies adsorvidas, que podem ser hidroxilas, e, posteriormente, entre essas espécies e os reagentes. <sup>[109]</sup>

Essa explicação abordando a transferência eletrônica tem sido questionada por um modelo alternativo, de ácido-base de Lewis. <sup>[110]</sup> Esse modelo propõe que os buracos são aprisionados na superfície na forma de íons O<sup>+</sup>. Após algumas etapas, apresentadas na Figura 11, em ambiente aquoso básico, peróxidos reativos são formados, quimicamente ligados aos Ti superficiais. São estes oxigênios que possuem o potencial para reação. Na Figura 11, a reação que ocorre é a formação de O<sub>2</sub>. <sup>[110]</sup>

Além de se procurar entender qual o mecanismo da reação de fotocatalise, diversos estudos também vizam otimizar o rendimento dos fotocatalisadores. Como já foi dito, alguns fatores podem otimizar a eficiência de fotocatalisadores heterogêneos. A seguir, serão mostrados alguns estudos sobre fatores estruturais, como área superficial específica (ASE), fase cristalina e plano superficial exposto; estrutura elétrica, tanto na rede do material quanto nas interfaces e, por fim, o uso de dopantes como estratégia para se melhorar as propriedades de semicondutores.

Figura 11 - Etapas da reação de fotocatalise na superfície do  $TiO_2$  pelo modelo ácido-base de Lewis.



Fonte: Adaptado de Nakamura e Yakato. [110]

As influências da ASE e da fase cristalina estão ligadas no caso do  $TiO_2$ , pois a estabilidade das fases está relacionada à ASE, como já foi demonstrado. Em seu *review*, Henderson [16] destaca que, embora o anatásio seja considerada a fase mais fotoativa, esta possui um *band gap* maior que o do rutilo, 3,2 eV contra 3,0 eV, devido ao posicionamento mais elevado da sua BC. Materiais com a fase anatásio costumam ser mais fotoativos pela elevada área superficial, mas estudos que compararam nanopartículas de tamanhos e áreas superficiais semelhantes, demonstraram maior atividade para o rutilo. [16]

Quanto ao plano superficial exposto, sabe-se que diferentes planos podem levar moléculas a adsorverem de forma diferente. Evidências apontam que no plano (101) do anatásio, a água adsorve de maneira molecular, porém, no plano (110) do rutilo, a água se dissocia mais facilmente ao adsorver. [17, 71, 111]

Além da adsorção ocorrer de forma diferente em cada superfície, a estabilização de diferentes faces também pode levar a uma eficiente separação de cargas, como calculado por Selcuk e Selloni [112] para as faces (101) e (001) do anatásio.

Uma rota para se alterar as propriedades citadas é o uso de aditivos que segreguem no material. A segregação pode ser tanto superficial, quanto nos contornos

de grão. Neste trabalho, é proposta a hipótese de que, ao segregar no contorno de grão, o dopante reduz a barreira de potencial e aumenta a condutividade total do material, pois as cargas poderão passar diretamente através dos contornos de grão, funcionando de forma contrária ao efeito varistor.

Além de alterar as propriedades mencionadas, o dopante pode também gerar níveis intermediários no *band gap*, como já foi calculado para o caso do F, que geraria níveis  $Ti^{3+}$ . [113]

Alguns metais já foram utilizados para dopar o  $TiO_2$  com comprovada segregação superficial, como o Mg e o Zn. [48, 70]

Viana et al. [70] observaram a segregação do  $Mg^{2+}$  na superfície do  $TiO_2$  para concentrações molares entre 0 e 5%, utilizando o método lixiviação superficial dos íons segregados. Essa segregação levou à diminuição do tamanho de cristalito, aumentando a área superficial específica do material e a estabilização da fase anatásio. Além disso, também foi detectada adsorção de  $CO_2$  em amostra dopada com 10% de  $Mg^{2+}$  que não estava presente na amostra de  $TiO_2$  pura, evidenciando a modificação superficial. [70]

Após dopagem com  $Zn^{2+}$ , realizada por Gandelman et al. [48], também detectou-se alteração na adsorção superficial de  $CO_2$ . A segregação superficial de  $Zn^{2+}$  foi quantificada, pelo método da lixiviação superficial, apontada como causa para a alteração na adsorção. A segregação também foi relacionada à diminuição de tamanho de cristalito, aumento de área superficial específica e estabilização da fase anatásio. Também foi calculada a segregação no contorno de grão do material e observou-se que, para concentrações molares de  $Zn^{2+}$  acima de 5%, o excesso no contorno de grão é superior ao excesso na superfície. [48]

### 2.3.3 $TiO_2$ dopado com antimônio

O Sb não é um metal, como os outros dopantes citados, mas é um semimetal, pois possui características de não-metais, mas seu cátion  $Sb^{3+}$  possui características metálicas. Seu número atômico é 51, tornando-o vizinho do metal estanho (Sn) na tabela periódica, que já foi utilizado com sucesso como dopante para o  $TiO_2$ . [49, 114, 115]

Devido a sua elevada massa atômica,  $121,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , o Sb pode ser considerado um metal pesado, e a exposição prolongada a esse material pode causar doenças respiratórias, de pele e gastrointestinais. Ainda assim, sua toxicidade não é tão alta quanto a de outros metais pesados, como Pb ou Hg. [115, 116]

Apesar de estar sendo substituído, compostos de antimônio ainda compõem remédios, especialmente os que tratam leishmaniose e esquistossomose, e em maquiagens, na forma de estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), nas quais ele é usado há mais de quatro mil anos. [114, 115]

O Sb possui dois diferentes óxidos, o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , os quais possuem os cátions  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Sb}^{5+}$ , sendo o trióxido o mais comum. Esse óxido possui solubilidade em ácido cítrico, e ambos os óxidos podem ser diluídos em ácido clorídrico, o que é interessante para se realizar a lixiviação superficial, como foi feita nos casos do  $\text{TiO}_2$  dopado com Mg e Zn. [48, 70, 114]

Gulino et al. [117, 118] observaram a segregação do Sb para a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Neste estudo as amostras utilizadas eram pastilhas cerâmicas densas, calcinadas à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 7 dias, e o cátion observado na superfície foi o  $\text{Sb}^{3+}$ . A segregação formou camadas superficiais, nas quais o Sb substituiu o Ti, e, com o aumento do teor de Sb no material, o número de camadas aumentou, até um limite de 5 camadas, em 5% molar de Sb. Nos valores superiores, uma fase amorfa Sb-Ti-O foi formada. Além disso, foi calculado o calor de segregação,  $\Delta H_{\text{seg}} = 2,380 \text{ kJ/mol}$ . [117, 118]

Moon et al. [119] preparam amostras de  $\text{TiO}_2$  dopadas com Sb por precipitação, e as calcinaram em temperaturas entre  $400$  e  $650^\circ\text{C}$ . A segregação não foi medida por Moon, mas a análise das amostras com o aumento da dopagem mostra características que são indícios de que a segregação superficial está ocorrendo. A diminuição do tamanho de partícula e o aumento da área superficial com o aumento da quantidade de Sb estão em acordo com a teoria de estabilização da superfície por segregação superficial aqui apresentada, e a estabilização desses parâmetros, próximo a dopagem de 5% molar é um resultado similar ao de Gulino. A partir deste ponto, com o surgimento de uma fase secundária, passam a existir outros sítios nos quais o Sb pode se encontrar, além da superfície e do contorno de grão e a análise torna-se mais complicada. [117, 119]

Chen et al. <sup>[120]</sup> prepararam nanopartículas por um método hidrotérmico, preparando uma solução alcoólica e mantendo-a em autoclave a 120°C por 16 horas, para mantê-las exclusivamente na fase anatásio. Zimbone et al. <sup>[121]</sup>, por outro lado, trataram as amostras a 1000 °C por 5 dias, para garantir a transformação total de fase para rutilo. Em ambos os casos, a dopagem com Sb melhorou a atividade fotocatalítica dos materiais na degradação de azul de metileno e alaranjado de metila, respectivamente. <sup>[120, 121]</sup>

### 3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar partículas nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com óxidos de Sb;
- Caracterizá-las em relação à ASE, fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e tamanho de partícula;
- Observar e quantificar a segregação dos íons de Sb nas interfaces das partículas.
- Observar a influência da segregação de Sb na condutividade elétrica das amostras.
- Correlacionar essas características com a eficiência fotocatalítica de diferentes composições de amostras.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Preparação das amostras

#### 4.1.1 Preparação e caracterização das resinas

A obtenção do TiO<sub>2</sub> nanoestruturado foi pelo método dos precursores poliméricos [122], baseado no método de Pechini. [18] Foram usados os reagentes Isopropóxido de Titânio IV – 97% (Sigma-Aldrich), Etilenoglicol – 99% (Synth) e Ácido Cítrico Anidro P.A. – 99,5% (Synth). A técnica consiste em criar uma cadeia de poliéster com os íons de Ti ligados a ela de maneira totalmente dispersa, sem aglomerações. A composição usada, em massa, foi de 19,4% de isopropóxido de titânio, 45,4% de etilenoglicol e 35,2% de ácido cítrico. [49]

O etilenoglicol foi adicionado a um béquer e aquecido até 40°C. Foi então adicionado o isopropóxido de titânio, o que tornou a mistura branca e opaca. Após essa etapa, ela foi novamente aquecida, dessa vez até 70°C, e então foi adicionado o ácido cítrico. Durante esta etapa é essencial que a temperatura não ultrapasse os 70°C, caso contrário ocorrem aglomerações brancas. A resina, após ser homogeneizada, foi aquecida até 120°C, temperatura na qual ocorre a poliesterificação da cadeia.

A resina foi caracterizada por meio de uma termogravimetria, para se determinar o seu rendimento. A gravimetria foi realizada em um forno mufla INTI FL-1300 com fluxo de ar, pela queima com dois platôs de temperatura, um de 450°C por 60 minutos, e outro de 900°C por 120 minutos, de cinco amostras (cerca de 2,0g) colocadas simultaneamente no forno. Da relação entre a massa de resina utilizada e a de pó gerada estimou-se o rendimento da resina.

Para as dopagens não foram preparadas outras resinas com os íons dopantes, como é comum ao se utilizar o método de Pechini, pois dificultaria o controle das misturas de resinas necessário para se ter um ajuste fino da composição. Portanto, utilizou-se uma solução de óxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em solução aquosa de ácido cítrico (0,151M), na concentrações de 7,32g/L, de forma semelhante às soluções de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ácido tartárico encontradas na literatura. [123, 124] Após agitação por uma hora, observou-

se a presença de corpo de fundo, portanto a solução foi filtrada e analisada por espectrômetro de emissão óptica (ICP OES), cujo resultado demonstrou concentração 4,913g/L de Sb.

#### 4.1.2 Pirólise das resinas e calcinação dos pós

Para a obtenção dos pós, foram preparadas as amostras a serem queimadas, com a adição da solução sob leve aquecimento e agitação por 20 minutos, em quantidade calculada, pela da equação (12), para que a composição desejada fosse atingida.

$$V_{\text{solução Dop}} = m_{\text{base}} \times M_{\text{TiO}_2}^{-1} \times r \times \frac{\% \text{Dop}}{\% \text{TiO}_2} \times C_{\text{reagente Dop}}^{-1} \times M_{\text{reagente Dop}} \times C_{\text{sol aq}}^{-1} \quad (12)$$

Onde  $V_{\text{solução Dop}}$  é o volume de solução do reagente dopante adicionado à resina,  $m_{\text{base}}$  a massa de resina utilizada,  $M_{\text{TiO}_2}$  a massa molar do  $\text{TiO}_2$ ,  $r$  o rendimento da resina,  $\frac{\% \text{Dop}}{\% \text{TiO}_2}$  a relação entre as porcentagens molares de dopante e de  $\text{TiO}_2$  desejadas,  $C_{\text{reagente Dop}}$  a concentração do reagente do dopante,  $M_{\text{reagente Dop}}$  a massa molar do reagente do dopante e  $C_{\text{sol aq}}$  é a concentração da solução, em g/L.

As resinas passaram por tratamentos térmicos em duas etapas, no mesmo forno mufla que se realizou a gravimetria e também sob fluxo de ar. A primeira etapa foi realizada à 345 °C por 5 horas, para realizar a pirólise da resina. O produto dessa etapa foi desaglomerado manualmente, com pistilo e almofariz, e levado novamente ao forno.

A segunda etapa foi realizada a 350°C, por 15 horas, para calcinar os pós. Ambos os tratamentos térmicos foram realizados

Para a pirólise, foi observado que uma quantidade de 50g de resina, em um béquer de 1L, trouxe o melhor resultado, com produto mais homogêneo, quando comparada à amostras pirolisadas com quantidade menor de resina no béquer. A Figura 12 mostra que a posição dos béqueres dentro do forno também influencia no processo,



pois se um béquer ficar diretamente na direção da entrada de ar, o material permanece com coloração preta, provavelmente devido à uma pirólise incompleta.

A Figura 13 apresenta as duas amostras, após a calcinação. Uma das amostras estava branca após a pirólise, enquanto a outra possuía um tom escurecido, assim como as da Figura 12, e é possível notar que mesmo após a calcinação a amostra escurecida manteve um tom de marrom, provavelmente devido à retenção de carbono.

Outros estudos realizados no laboratório com o mesmo material já demonstraram que a temperatura de 350°C é suficiente para eliminar completamente o carbono do TiO<sub>2</sub> sintetizado por este método.<sup>[125]</sup>

*Figura 12 – Três béqueres, contendo diferentes alíquotas da mesma amostra, após pirólise.*



*Figura 13 - Amostras que apresentaram diferença de coloração após a pirólise, mantiveram a diferença após calcinação à 350°C*



As amostras foram identificadas de acordo com a dopagem, portanto a amostra dopada com 5% de Sb, foi provisoriamente identificada como TiO<sub>2</sub>-5%Sb, até se saber a composição real da amostra.

## 4.2 Fluorescência de raios X

Para determinar a composição química de cada amostra foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X (FRX), no Laboratório de Caracterização Tecnológica LCT Poli/USP.

Essa análise se baseia em irradiar a amostra com elétrons de alta energia, causando ejeção de elétrons de camadas internas dos átomos. Isso faz com que elétrons das camadas externas mais próximas decaiam para esses níveis vagos, emitindo energia na forma de raios X, que possuem energias características da transição eletrônica e do número atômico do átomo que os emitem. As intensidades dessas emissões podem ser relacionadas às suas concentrações na amostra. [126, 127]

Os teores foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium.

## 4.3 Difração de raios X

Para determinar as fases cristalinas presentes nos pós foram realizadas análises por difração de raios X (DRX), no Laboratório de Caracterização Tecnológica LCT Poli/USP.

A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de raios X monocromático, sendo medidas as intensidades dos feixes difratados e seus respectivos ângulos de saída. Com esses dados, é utilizada a lei de Bragg para calcular as distâncias interplanares, com as quais se obtém a estrutura cristalina do material: [29]

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

onde  $n$  é a ordem de difração, números inteiros como 1, 2 ou 3,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d_{hkl}$  é o espaçamento entre os planos cristalinos do material e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X. [29]

Os ensaios foram realizados em um difratômetro Philips X'Pert - MPD, com radiação  $K\alpha$  Cobre ( $\lambda=1,5418\text{nm}$ ), sob tensão entre 45 e 40 kV/mA, com passo de angular de  $0,01^\circ$ , no intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ . O tempo por passo para cada amostra foi de 200s.

Para a análise do difratograma, foi utilizado um padrão de espinélio (aluminato de magnésio) e a análise dos resultados foi feita com auxílio do software X'Pert Highscore Plus.

#### 4.3.1 Cálculo do tamanho de cristalito e seus parâmetros de rede

Utilizando os difratogramas de raios X também foi feita uma análise do tamanho de cristalito e dos parâmetros de rede. Para tal, foi feito um refinamento do difratograma pelo do método de Rietveld <sup>[128]</sup>, que utiliza o método dos mínimos quadrados, com auxílio do software X'Pert Highscore Plus, e calculado o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede, para cada fase cristalina das amostras.

Os tamanhos de cristalito foram calculados aproximando-os para esferoides prolatos, isto é, com parâmetros  $a=b < c$ , onde  $a$  e  $b$  estão associados aos eixos  $x$  e  $y$  e  $c$  ao eixo  $z$ .

#### 4.4 Área superficial específica por adsorção de nitrogênio

O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) <sup>[129]</sup> foi utilizado para determinar a área superficial específica das amostras.

Esse método se baseia na adsorção e dessorção de um gás inerte na superfície da amostra, utilizando a pressão necessária para realizar este ciclo para calcular a área superficial na qual o gás adsorveu.

O equipamento faz a injeção de He no porta-amostra, em seguida evacua esse gás, utilizando esses dados para calcular o volume livre deste. Em seguida, faz uma nova injeção, com  $N_2$ . Assume-se que o He não adsorve em absoluto na amostra e que o  $N_2$  sim, em múltiplas camadas.

Quando a pressão necessária para a expansão do  $N_2$  para o porta-amostra difere da utilizada para a expansão do He, sabe-se que houve adsorção do gás na superfície

da amostra. Com este valor é possível calcular, com a equação de BET, as isotermas de adsorção e, a partir delas, a área superficial na qual houve a adsorção.

Para tal é necessário que não haja nenhuma espécie adsorvida na superfície das amostras antes do ensaio, o que foi garantido por um pré-tratamento das amostras, 50°C abaixo da temperatura de calcinação da amostra e sob vácuo por 24h, numa unidade VacPrep 061, Micrometrics.

Também é necessário para a aplicação da equação de BET que a adsorção ocorra na temperatura de liquefação do gás, portanto o porta-amostras fica imerso em nitrogênio líquido durante o experimento. As medidas foram feitas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micrometrics.

#### 4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para se caracterizar as espécies adsorvidas na superfície da amostra foi realizada uma análise de espectroscopia de infravermelho, a qual auxilia na identificação dos grupos funcionais presentes na superfície da amostra.

Átomos nos sólidos vibram em frequências entre  $10^{12}$  e  $10^{13}$ Hz. Radiação de frequência adequada, como o infravermelho, pode excitar, por absorção, modos vibracionais. Para que isso ocorra, o momento de dipolo associado à vibração deve variar durante o ciclo vibracional, ou seja, não pode ser centrossimétrico. [127]

A espectroscopia de infravermelho tradicional, FTIR na sigla em inglês, consiste em incidir infravermelho através da amostra e analisar sua absorção. Essa absorção é característica do grupo funcional e da vibração deste e de suas ligações. Este pode ter vibrações diferentes, portanto absorve diferentes comprimentos de onda. A análise do espectro gerado, levando isso em conta, mostra os diferentes grupos funcionais presentes na amostra. [127]

Na variação da técnica conhecida como DRIFT, Refletância Difusa de Infravermelho por Transformada de Fourier, o feixe interage diretamente com a superfície do pó, resultando em absorções mais intensas da superfície, ao invés de toda a partícula.

[127 apud 128]

Essa técnica analisa a refletância do feixe, ao invés de sua absorção, e a medida utilizada é a intensidade do feixe refletido para cada comprimento de onda.

Ambas as técnicas foram utilizadas. Para o FTIR foram prensadas pastilhas de cada amostra homogeneizada com KBr, em proporção mássica de 1:100, respectivamente, à 60 MPa.

As medidas foram feitas em equipamento Thermo-Nicolet Magna 560, com varredura entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com passo de 1,9  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.6 Lixiviação Superficial**

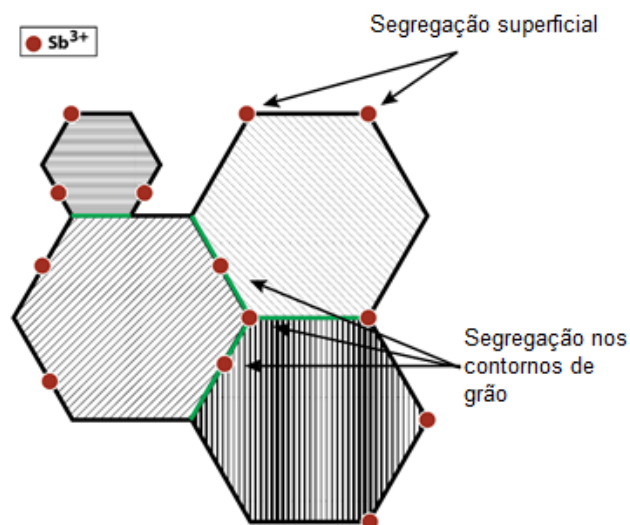
Para estudar as composições das superfícies das amostras foram feitas lixiviações das mesmas, em solução de HCl, 1M e em solução de ácido cítrico, 0,15 M, utilizando-se 100 mg de cada amostra e 2 g de solução, em um agitador de ultrassom por uma hora.

Após esse período as soluções foram levadas à centrífuga por 10 min, a 13 kRPM. Para cada solução foi coletado 1 g de sobrenadante, que foi diluído em 10 g de água destilada.

A lixiviação superficial visa retirar apenas os íons segregados na superfície, conforme demonstrado na Figura 14, e não os segregados nos contornos de grão.

Essas amostras foram, então, analisadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica LCT Poli/USP em um espectrômetro de emissão ótica (ICP OES) da marca Horiba, modelo Ultima Expert.

Figura 14 - Representação esquemática dos íons  $Sb^{3+}$  segregados no material.



#### 4.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Para se analisar as composições das superfícies das amostras foram realizadas espectroscopias de fotoelétrons excitados por raios X, XPS na sigla em inglês, no Laboratório de XPS do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA), no IFSC- USP São Carlos e as análises de quantificação foram realizadas pelo Prof. Dr. Peter Hammer, do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP.

Espectroscopias eletrônicas medem a energia cinética de elétrons emitidos da matéria como consequência de irradiação por energia ionizante ou partículas de alta energia. Ao se utilizar raios-x como energia ionizante, a energia cinética dos elétrons emitidos costuma ser inferior a 1keV, portanto, elétrons emitidos de átomos situados a distâncias superiores de 20~50Å costumam ser reabsorvidos pelo próprio material e não são detectados neste ensaio. Os picos gerados pelos elétrons detectados são característicos dos átomos que os emitiram, podendo ser utilizados também para sua quantificação e para a determinação dos seus estados de oxidação. <sup>[127]</sup>

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNISPECS UHV com pressão base do abaixo de  $5 \times 10^{-7}$  Pa. A linha Mg K $\alpha$  foi utilizada (hv

= 1253,6 eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução de Ti 2p<sub>3/2</sub>, Sb 3d, O 1s e C 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de ±5%. Os espectros foram deconvolvidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,0 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de ±0,1 eV.

#### 4.8 Picnometria de Hélio

Para se definir a densidade do material, fez-se análises por picnometria de hélio no Laboratório de Caracterização Tecnológica LCT Poli/USP.

Essa técnica utiliza a diferença de pressão na expansão de gás Hélio, para que não haja a adsorção na superfície da amostra, para uma câmara de volume conhecido com e sem a amostra. Dessa maneira, através da diferença entre as pressões, calcula-se o volume da amostra, previamente pesada, a partir do qual é determinado a densidade. <sup>[132]</sup>

Para garantir a precisão da medida, foram realizadas 200 purgas, para retirar qualquer espécie adsorvida na superfície do material, e a amostra foi seca em estufa, 105°C, por 12 h.

Os ensaios foram realizados em um equipamento AccuPyc II 1340, Micrometrics.

#### 4.9 Espectrometria de impedância

Para se analisar a condutividade elétrica das amostras, foram realizados ensaios de espectrometria de impedância no Centro de Células de Combustível a Hidrogênio (CCCH), no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Esta técnica consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma determinada faixa de frequências e a medida da corrente resultante, a partir da qual é

obtido um diagrama de impedância, também chamado de diagrama de Nyquist. [127 apud 130]

O ensaio foi realizado em pastilhas de 0,5 g, prensadas à 3 toneladas, em molde cilíndrico de 11,3 mm de diâmetro, resultando em uma pressão de aproximadamente 293 MPa, que passaram por tratamento térmico à 375°C, por 2 h, e receberam uma camada de tinta de prata nas superfícies superior e inferior, resultando em espessura média de 2,2 mm.

O tratamento térmico foi realizado para que houvesse um crescimento dos grãos, a fim de se aumentar o contato entre as partículas das pastilhas, e a prata foi utilizada para se garantir que o contato elétrico entre a pastilha e o equipamento fosse condutor o suficiente para não interferir nas medidas.

Os ensaios foram realizados em analisador de impedância da marca Solartron, à 200°C, em atmosfera seca, com frequências variando entre 0 e  $3 \times 10^7$  Hz e amplitude de corrente alternada de 200 mV.

#### 4.10 Fotorreatividade

A fotorreatividade dos materiais foi avaliada pela conversão de Acetaminofeno (ACT) sob irradiação ultravioleta, utilizando um LED UV-A monocromática em 370 nm, da marca LG, 100W, que proveu irradiância média de  $7 \text{ mW/cm}^2$  nas paredes do reator.

O ACT foi escolhido por ser uma molécula amplamente utilizada, pois é o paracetamol, e que já foi observado como poluente em rios. [134, 135] Além disso, já foi demonstrado que o  $\text{TiO}_2$  é um catalisador efetivo para esta reação. [136, 137]

2,3 mg de ACT foram diluídos em 0,5 L de água deionizada. Como a massa molar do ACT é de 151,163 g/mol, a concentração da solução foi  $3,04 \cdot 10^{-2}$  mmol/L. Alíquotas de 7,0 mL foram transferidas para 5 béqueres, e em cada um foi adicionado ~5 mg de um dos catalisadores.

Cada béquer permaneceu 60 minutos sem iluminação, para que a adsorção do reagente no material atingisse um equilíbrio. A lâmpada de radiação ultravioleta foi então ligada e iluminou as amostras por 120 minutos. Amostras da solução foram retiradas ao



ligar a lâmpada e a cada 30 minutos subsequentes, para se quantificar a concentração de ACT, por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com detecção de UV em 243 nm (Lc20-A, Shimadzu Co.), após eluição através de uma coluna C18 em fluxo isocrático de 0,8 mL/min 1:3 de metanol e água deionizada.

A partir desses dados foram calculadas: a adsorção de cada amostra, a fotoatividade, e a velocidade da reação, supondo uma reação de primeira ordem, como já foi feito na literatura. <sup>[138, 139]</sup>

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Composição química das amostras e estrutura cristalina

A Tabela 1 apresenta as composições molares das amostras, aferidas por FRX, normalizadas.

*Tabela 1 - Composições molares normalizadas.*

<b>Amostra</b>	<b>Ti</b>	<b>Sb</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	100	0
<b>TiO<sub>2</sub>-0,05%Sb</b>	99,95	0,05
<b>TiO<sub>2</sub>-0,1%Sb</b>	99,88	0,12
<b>TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb</b>	99,73	0,27
<b>TiO<sub>2</sub>-2,0%Sb</b>	97,91	2,09

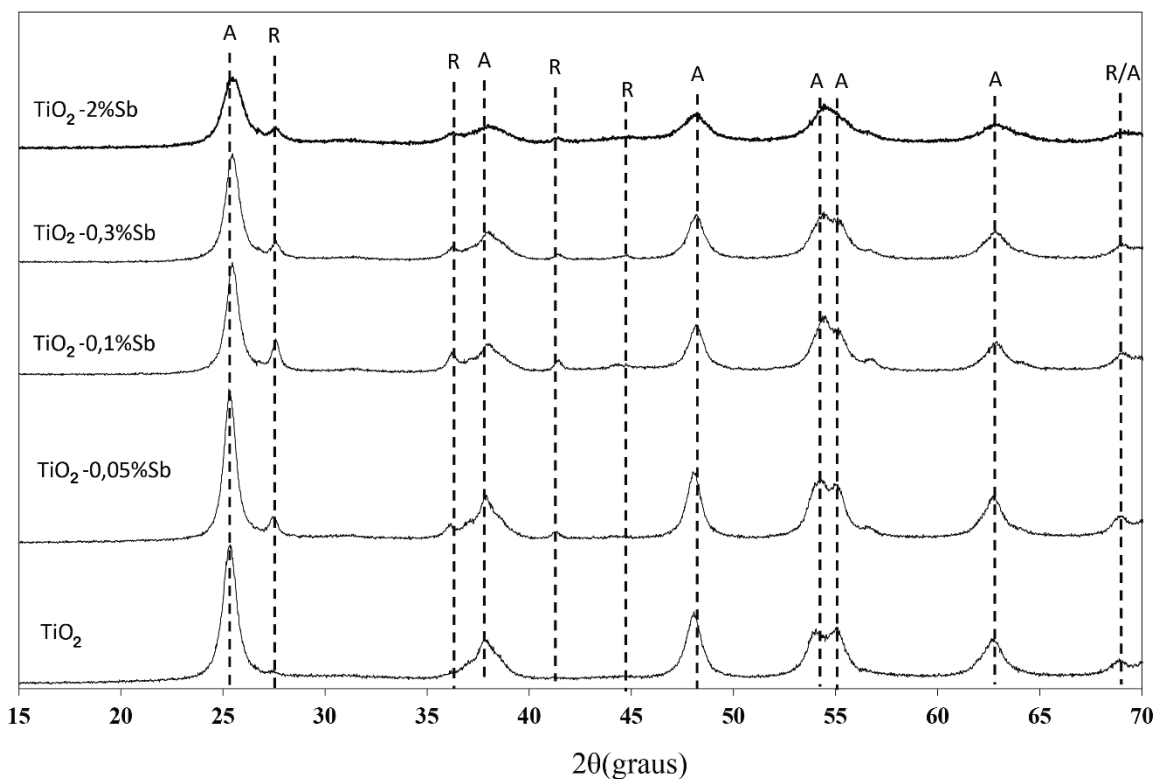
Com base nos resultados acima apresentados, as amostras foram identificadas por sua composição molar real, TiO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>-0,05%Sb; TiO<sub>2</sub>-0,1%Sb, TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb e TiO<sub>2</sub>-2%Sb.

A Figura 15 demonstra os difratogramas de raios X das amostras. Os picos marcados com A são associados à fase anatásio (código COD 9015929), R são associados à fase rutilo (código COD 9001681).<sup>[140, 141]</sup>

Observa-se o crescimento do pico principal do rutilo após a adição de Sb. Comparativamente entre as amostras, essa análise visual não é tão fácil de ser feita, mas é notável o alargamento de todos os picos, principalmente na amostra mais dopada, TiO<sub>2</sub>-2%Sb. Este alargamento costuma ser associado a menores tamanhos de cristalito.

Tanto as composições de fases cristalinas, quanto os tamanhos de cristalito foram calculados com base nos resultados dessas difrações.

Figura 15 - Difratogramas de raios X. Os picos marcados pela letra A estão associados à fase anatásio e os pela letra R, rutilo.



Com auxílio do software HighScore Plus 3.0 foram calculadas as proporções mássicas de cada fase e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Como forma de garantir uma dupla checagem a esses resultados, foi realizado o cálculo de forma manual, através do método de Spurr e Myers, apresentado na equação (11), e cujos resultados aparecem entre parênteses na mesma Tabela 2.

Tabela 2 - Composições de fases, em porcentagens mássicas, calculadas pelo software HighScore Plus. Entre parênteses, as porcentagens mássicas calculadas manualmente pela equação (11).

Amostra	Anatásio	Rutilo
<b>TiO<sub>2</sub></b>	97,5 (96)	2,5 (4)
<b>TiO<sub>2</sub>-0,05%Sb</b>	87,2 (85)	12,8 (15)
<b>TiO<sub>2</sub>-0,1%Sb</b>	77,6 (74)	22,4 (26)
<b>TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb</b>	85,9 (84)	14,1 (16)
<b>TiO<sub>2</sub>-2%Sb</b>	81,3 (75)	18,7 (25)

Para a maior parte das amostras os resultados dos dois métodos estão próximos, porém para a amostra com maior dopagem,  $\text{TiO}_2\text{-2\%Sb}$ , há uma divergência significativa. Mas, independentemente dessa divergência, essa amostra possui uma porcentagem de fase rutilo superior à amostra anterior,  $\text{TiO}_2\text{-0,3\%Sb}$ .

Ambos os cálculos foram baseados nos difratogramas e estão sujeitos a erros, como os induzidos por crescimento direcional de fase, que alteram a relação entre as intensidades dos picos da fase, por diferenças nos tamanhos de cristalito e na cristalinidade, ou por distorções no retículo cristalino, que podem ser causados por um dopante, como o Sb. [84]

### 5.1.1 Tamanhos de cristalito e parâmetros de rede

Os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalito também foram calculados com auxílio do software HighScore Plus.

A Tabela 3 apresenta os tamanhos de cristalito, com seus respectivos erros, calculados para cada amostra, enquanto os parâmetros de rede, com seus respectivos erros, e o volume das células calculados a partir destes parâmetros encontram-se na Tabela 4.

*Tabela 3 - Tamanhos de cristalito, calculados pelo software HighScore Plus, para as fases anatásio (A) e rutilo (R).*

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de cristalito A (nm)</b>	<b>Tamanho de cristalito R (nm)</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	10,10 ± 0.04	19,00 ± 0.02
<b>TiO<sub>2</sub>-0,05%Sb</b>	11,55 ± 0.01	17,79 ± 0.01
<b>TiO<sub>2</sub>-0,1%Sb</b>	10,68 ± 0.04	16,96 ± 0.01
<b>TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb</b>	9,68 ± 0.06	12,85 ± 0.14
<b>TiO<sub>2</sub>-2%Sb</b>	7,40 ± 0.38	10,16 ± 0.33

Os tamanhos de cristalito são alterados com a dopagem. As duas amostras com menor percentual de dopante,  $\text{TiO}_2\text{-0,05\%Sb}$  e  $\text{TiO}_2\text{-0,1\%Sb}$ , tiveram seus tamanhos de cristalitos, para a fase anatásio, aumentados em comparação com a amostra pura, porém as amostras com maior percentual de dopante tiveram os tamanhos de cristalitos do anatásio reduzidos. Todas as amostras dopadas tiveram seus tamanhos de cristalitos

do rutilo diminuídos pela dopagem, comportamento semelhante ao observado para SnO<sub>2</sub> dopado com ZnO. [77]

Os parâmetros de rede tiveram pouca variação de uma amostra para outra, a maior parte deles dentro do erro. Esse fato sugere baixa solubilidade do Sb no TiO<sub>2</sub>.

Tabela 4 - Parâmetros de rede e volumes das células calculados para as fases anatásio(A) e rutilo (R).

Amostra	Parâmetro de rede A (Å)		Volume da célula A (Å <sup>3</sup> )	Parâmetro de rede R (Å)		Volume da célula R (Å <sup>3</sup> )
	a=b	c		a=b	c	
TiO <sub>2</sub>	3,790±0,007	9,504±0,005	136,538±0,390	4,610±0,005	2,957±0,073	62,850±1,550
TiO <sub>2</sub> - 0,05%Sb	3,790±0,008	9,503±0,002	136,494±0,423	4,600±0,007	2,959±0,002	62,608±0,056
TiO <sub>2</sub> - 0,1%Sb	3,791±0,001	9,503±0,003	136,561±0,608	4,602±0,001	2,960±0,001	62,691±0,041
TiO <sub>2</sub> - 0,3%Sb	3,791±0,008	9,499±0,002	136,523±0,411	4,605±0,008	2,958±0,002	62,722±0,065
TiO <sub>2</sub> - 2%Sb	3,793±0,001	9,488±0,003	136,566±0,071	4,613±0,003	2,956±0,003	62,989±0,068

## 5.2 Área superficial

Figura 16A Figura 16 demonstra as áreas específicas totais das amostras e a Figura 17 suas divisões, áreas superficiais específicas (ASE) e a áreas de contorno de grão específicas (CG).

Para o cálculo da área superficial total foi assumido o modelo tetracaidecaédrico, através da equação (13):

$$AT = \frac{7,1}{dD} \quad (13)$$

onde AT é a área total, D é o tamanho médio de cristalito, calculado por meio de uma média dos diâmetros dos cristalitos de anatásio e de rutilo, ponderada pela proporção destes na amostra, e d é a densidade de cada mostra. Estes dados encontram-se na Tabela 5 e na

Tabela 6, respectivamente.

A área CG foi calculada como a diferença entre AT e ASE, dividida por dois, pois cada contorno de grão pertence a dois grãos. Portanto, caso essa divisão por dois não fosse realizada, cada contorno seria contado duas vezes.

Tabela 5 - Tamanhos médios de cristalito, calculados a partir dos tamanhos das fases anatásio e rutilo.

Amostra	Tamanho médio de cristalito(nm)
TiO <sub>2</sub>	10,33 ± 0,02
TiO <sub>2</sub> -0,05%Sb	12,35 ± 0,01
TiO <sub>2</sub> -0,1%Sb	12,09 ± 0,01
TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	10,13 ± 0,08
TiO <sub>2</sub> -2%Sb	7,90 ± 0,25

Tabela 6 - Densidades das amostras, aferidas por picnometria de He.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
TiO <sub>2</sub>	3,1549 ± 0,0034
TiO <sub>2</sub> -0,05%Sb	3,3163 ± 0,0026
TiO <sub>2</sub> -0,1%Sb	3,3023 ± 0,0048
TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	3,2736 ± 0,0270
TiO <sub>2</sub> -2%Sb	3,2493 ± 0,0036

Figura 16 - Área total específica em função da composição molar.

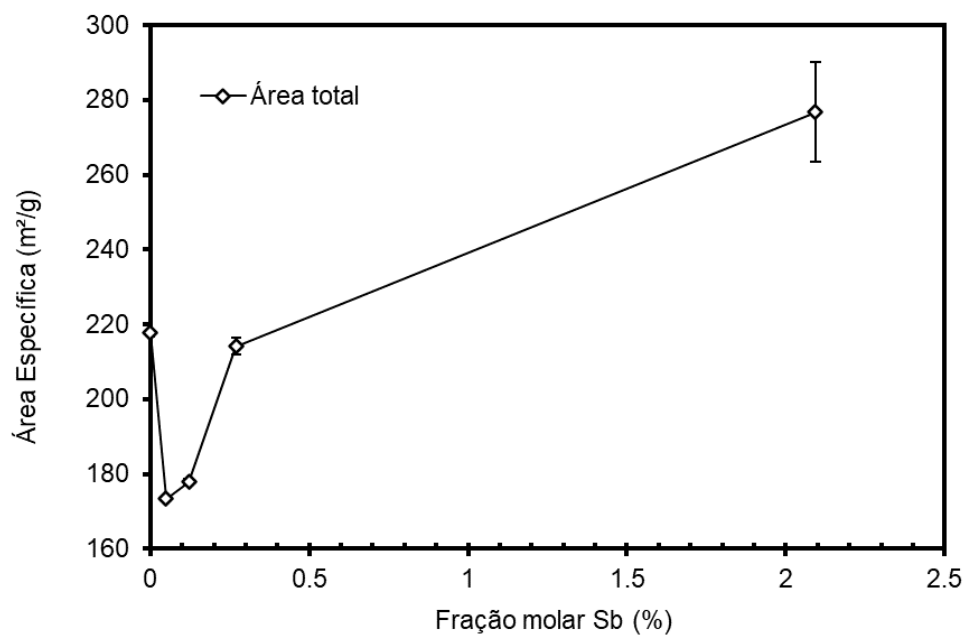
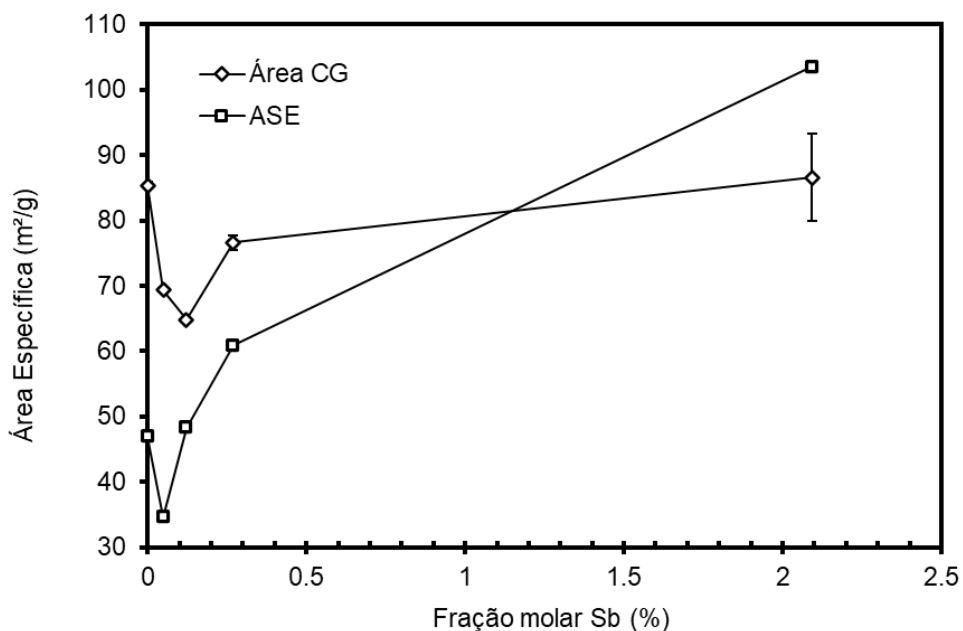


Figura 17 - Área superficial e de contorno de grão específicas em função da composição molar.



As áreas interfaciais específicas, tanto ASE quanto CG, demonstram tendência oposta à evolução dos tamanhos de cristalito, o que pode se mostrar benéfico para o uso do material como fotocatalisador, pois o aumento da ASE, mantendo-se o resto constante, implica em aumento de luz absorvida e maior número de sítios ativos para adsorção e reação. [142]

A razão entre CG e ASE, Tabela 7, tem um aumento, seguido de declínio, o que é um indício de que no primeiro momento, com 0,05%Sb, o CG era a interface menos energética, porém, com o aumento da dopagem, a superfície se tornou menos energética.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, as energias interfaciais influenciam o equilíbrio energético das nanopartículas de forma significativa. Portanto, o fato do material aglomerar mais (razão CG/ASE crescer), indica que  $\gamma_{CG}$  pode ter diminuído, o que aumentaria  $A_{CG}$ , de forma a manter a relação  $\gamma_{CG} \times A_{CG}$  constante.

O mesmo se aplica à ASE ao se observar a diminuição da razão CG/ASE.

Tabela 7 - Relação entre CG e ASE

Amostra	CG/ASE
TiO <sub>2</sub>	1,82 ± 0,23
TiO <sub>2</sub> -0,05%Sb	2,00 ± 0,12
TiO <sub>2</sub> -0,1%Sb	1,34 ± 0,02
TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	1,26 ± 0,04
TiO <sub>2</sub> -2%Sb	0,84 ± 0,13

### 5.3 Composição da superfície

A Tabela 8 apresenta a composição da superfície das amostras TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb e TiO<sub>2</sub>-2%Sb, tanto após a calcinação quanto após lixiviação com HCl, normalizadas para Ti e Sb, calculadas a partir das análises de XPS. A Figura 18 traz as análises de XPS das amostras não lixiviadas na região do O 1s e do Sb 3d.

A presença de Sb na superfície é demonstrada na Figura 18, pelo pico em ~540eV, Sb 3d<sub>3/2</sub>, associado à fase Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O outro pico presente, em ~530eV é composto pela sobreposição dos picos do Sb 3d<sub>5/2</sub> e do O 1s. [118, 121] Pelos resultados apresentados na Tabela 8, fica evidente que o processo de lixiviação com solução de HCl não foi eficiente para a solubilização do Sb segregado. Portanto, após a análise destes resultados, uma nova lixiviação foi realizada, utilizando-se ácido cítrico.

Tabela 8 - Composição atômica da superfície, analisada por XPS e normalizada para Ti e Sb, em %at.

Elemento	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Lix.	TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	TiO <sub>2</sub> -0,3% Sb-Lix.	TiO <sub>2</sub> -2%Sb	TiO <sub>2</sub> -2%Sb-Lix.
Carbono (C 1s)	39,0 ± 1,95	39,8 ± 1,99	42,2 ± 2,11	45,8 ± 2,29	53,0 ± 2,65	52,5 ± 2,63
Oxigênio (O 1s)	45,8 ± 2,29	45,7 ± 2,28	44,3 ± 2,21	42,3 ± 2,12	36,2 ± 1,81	37,1 ± 1,85
Titânio (Ti 2p)	15,2 ± 0,76	14,5 ± 0,72	13,2 ± 0,66	11,7 ± 0,59	9,3 ± 0,46	9,2 ± 0,46
Antimônio (Sb 3d)	-	-	0,3 ± 0,01	0,2 ± 0,01	1,5 ± 0,08	1,2 ± 0,06

A Tabela 9 traz os resultados das lixiviações por HCl e por ácido cítrico, e os excessos de superfície calculados a partir destes valores para as amostras TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb e TiO<sub>2</sub>-2%Sb. Os dados completos de lixiviação estão na Tabela 10.



Nota-se que o ácido cítrico foi mais eficiente que o HCl para lixiviar o Sb superficial, portanto, o cálculo mais preciso do excesso de superfície, realizado pela relação entre o número de mols lixiviados e a ASE, é o feito a partir dos dados das amostras lixiviadas pelo ácido cítrico, e o seu resultado é ilustrado na Figura 19.

O fato de o Ácido Cítrico ter dissolvido o Sb é um indício de que este está presente na superfície como cátion  $Sb^{3+}$ , pois, como dito na revisão bibliográfica, apenas o trióxido de antimônio é solúvel em ácido cítrico. [114]

Esses resultados mostram que há segregação na superfície, porém nem todo o Sb adicionado está segregado na superfície. Assumindo-se que há certa solubilidade dos íons de antimônio no *bulk*, e que após este valor ser atingido, os íons segregam para superfície e contorno de grão, conforme já foi feito anteriormente [48], estimou-se a segregação nos contornos de grãos, conforme mostra a Figura 20, através da relação entre a diferença do mol de átomos de Sb total e o que está segregado na superfície somado ao limite de solubilidade, e a área de contorno de grão CG.

Figura 18 - Análises XPS das amostras não lixiviadas na região do O 1s e do Sb 3d.

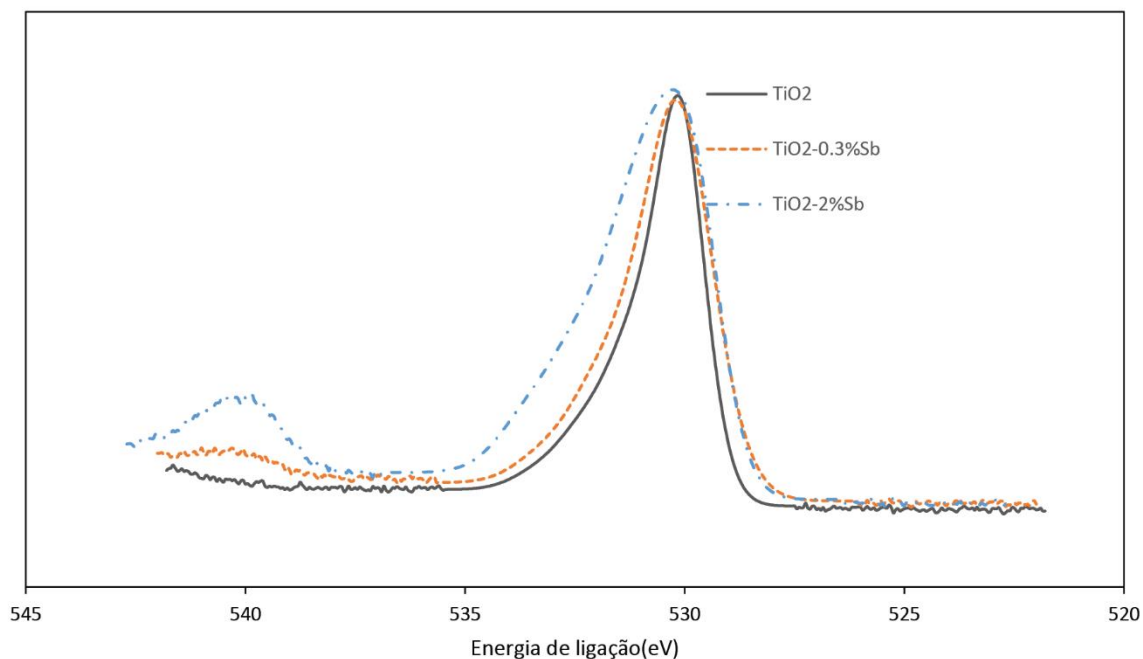


Tabela 9 - Quantificação do Sb lixiviado por HCl e Ácido Cítrico (AC) e os excessos de superfície calculados.

Amostra	Sb - HCl ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Gamma$ - HCl ( $\mu\text{mol/m}^2$ )	Sb - AC ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Gamma$ - AC ( $\mu\text{mol/m}^2$ )
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	0,1	0	3,1	0,09
TiO <sub>2</sub> -2%Sb	0,5	0,01	19,9	0,34

A solubilidade no *bulk* que se assumiu foi de  $5 \cdot 10^{-7}$  mol, valor intermediário entre o teor de Sb da amostra menos dopada e da amostra pura, pois a razão CG/ASE cresceu entre essas duas amostras. Portanto, entende-se que houve segregação para o contorno de grão, o que diminuiu sua energia interfacial,  $\gamma_{CG}$ , tornando-a mais estável e aumentando a área CG.

Figura 19 - Excesso de superfície, calculado após lixiviação por Ácido Cítrico.

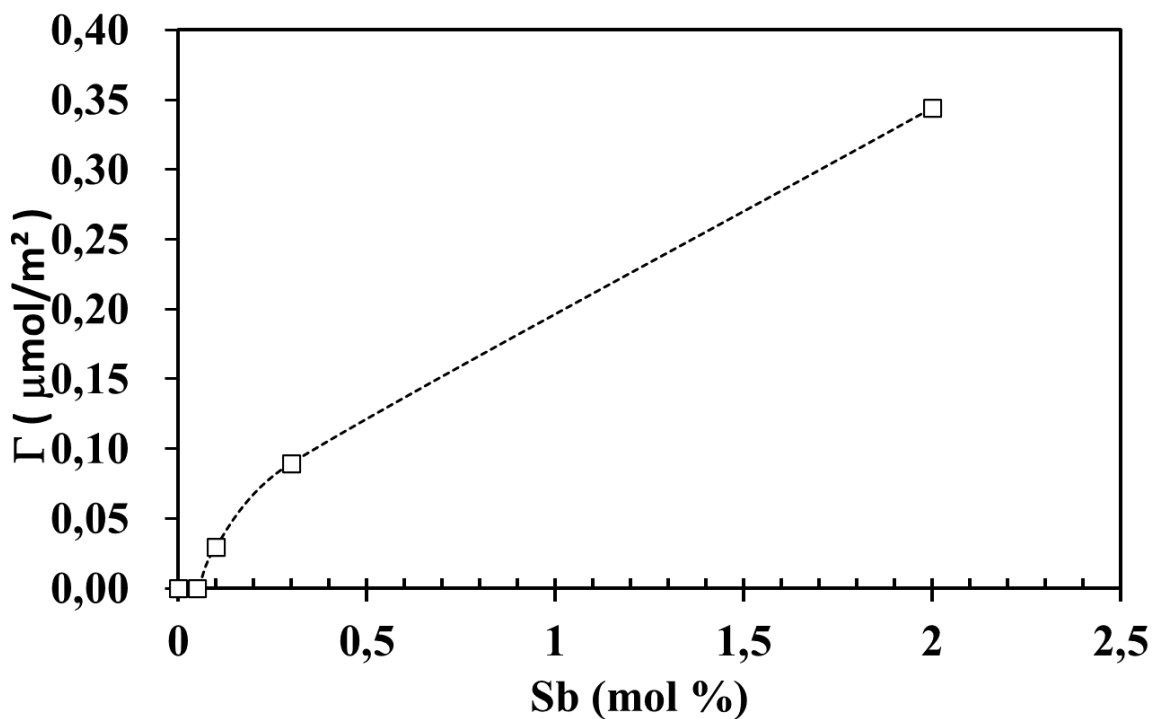


Figura 20 - Excesso de contorno de grão, calculado após se assumir uma hipótese de solubilidade no bulk e uma hipótese de que todos íons de Sb que não estão no bulk nem na superfície estão nos contornos de grãos.

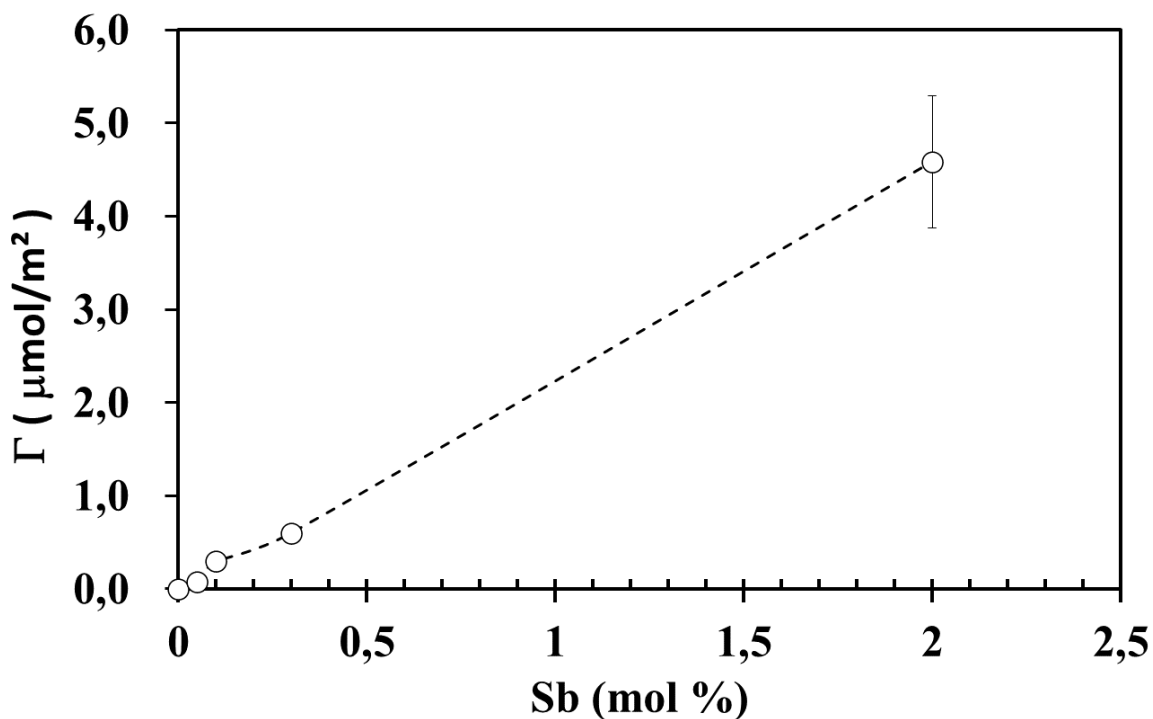


Tabela 10 - Resultados dos ensaios de lixiviação, aferidos por ICP OES.

Amostra	Sb - HCl ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	Sb - AC ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
TiO <sub>2</sub>	0	0
TiO <sub>2</sub> -0,05%Sb	0	0
TiO <sub>2</sub> -0,1%Sb	0	0,8
TiO <sub>2</sub> -0,3%Sb	0,1	3,1
TiO <sub>2</sub> -2%Sb	0,5	19,9

#### 5.4 Adsorção de gases na superfície

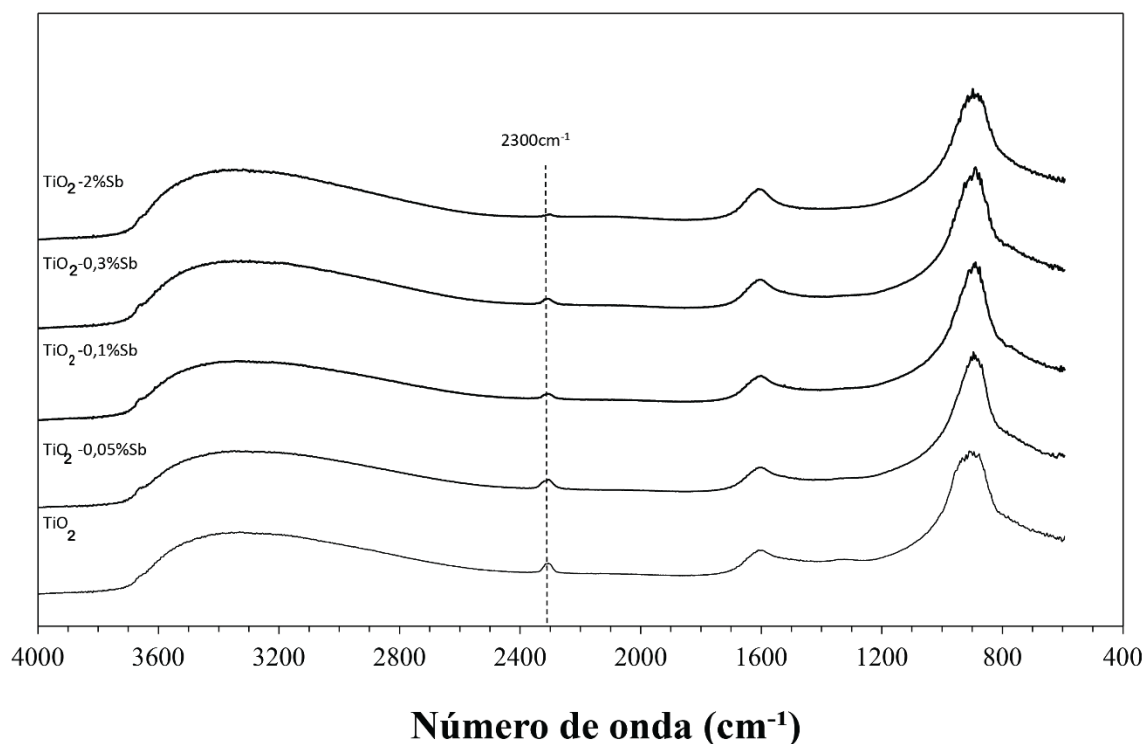
Os espectros medidos pela técnica DRIFT, Figura 21, demonstram a presença de CO<sub>2</sub> adsorvido linearmente, pico em 2300cm<sup>-1</sup>, em todas amostras, porém com gradual diminuição conforme a proporção de Sb aumenta. Os picos em 1640 cm<sup>-1</sup>, 3680 cm<sup>-1</sup> e a banda entre 3200cm<sup>-1</sup> e 3600cm<sup>-1</sup> estão associados à água e hidroxilas adsorvidas. [47.

Em relação ao pico da amostra  $\text{TiO}_2$ , as outras apresentam queda de 3,5%, 45,7%, 41,7% e 72,7%, respectivamente.

Conforme apontado na revisão, Gulino et al. [117] observou a segregação superficial na forma de  $\text{Sb}^{3+}$ , resultado que também foi confirmado neste trabalho. Ao substituir cátions  $\text{Ti}^{4+}$ , essa segregação induzirá à formação de vacâncias de oxigênio, o que, segundo Sorescu et al. [40], levaria a adsorções mais estáveis de  $\text{CO}_2$ .

Contudo, não é este o resultado observado, portanto especula-se que o  $\text{Sb}^{3+}$  esteja ocupando o sítio ativo onde o  $\text{CO}_2$  adsorve na forma linear.

Figura 21 - Espectros de infravermelhos medidos por DRIFT.



## 5.5 Espectros de impedância

Os ensaios de espectrometria de impedância foram limitados pela resistência das pastilhas serem maiores do que o limite de detecção do equipamento. Os dados obtidos estão expressos na Figura 22.

No caso de um espectro perfeito, o diâmetro do semicírculo representa a parte real da impedância, ou seja, a resistência da pastilha analisada. Curvas de tendência polinomiais de segunda ordem foram criadas a partir dos dados coletados, pelo software Microsoft Excel, com  $R^2=0,98$ , e também estão presentes na Figura 22. Estas curvas mostram a tendência de que a amostra  $\text{TiO}_2$  possua um semicírculo menor que os das amostras  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\%\text{Sb}$  e  $\text{TiO}_2\text{-}2\%\text{Sb}$ , o que significaria uma menor resistência e, portanto, maior condutividade. O mesmo pode ser dito da amostra  $\text{TiO}_2\text{-}0,3\%\text{Sb}$  em relação à  $\text{TiO}_2\text{-}2\%\text{Sb}$ . A Tabela 11 traz os valores calculados das resistências  $R$  de cada pastilha e da condutividade  $\sigma$ , calculada pela equação (14), além das medidas das pastilhas  $L$ , altura, e  $D$ , diâmetro, usado para calcular a área da base das pastilhas,  $A$ .

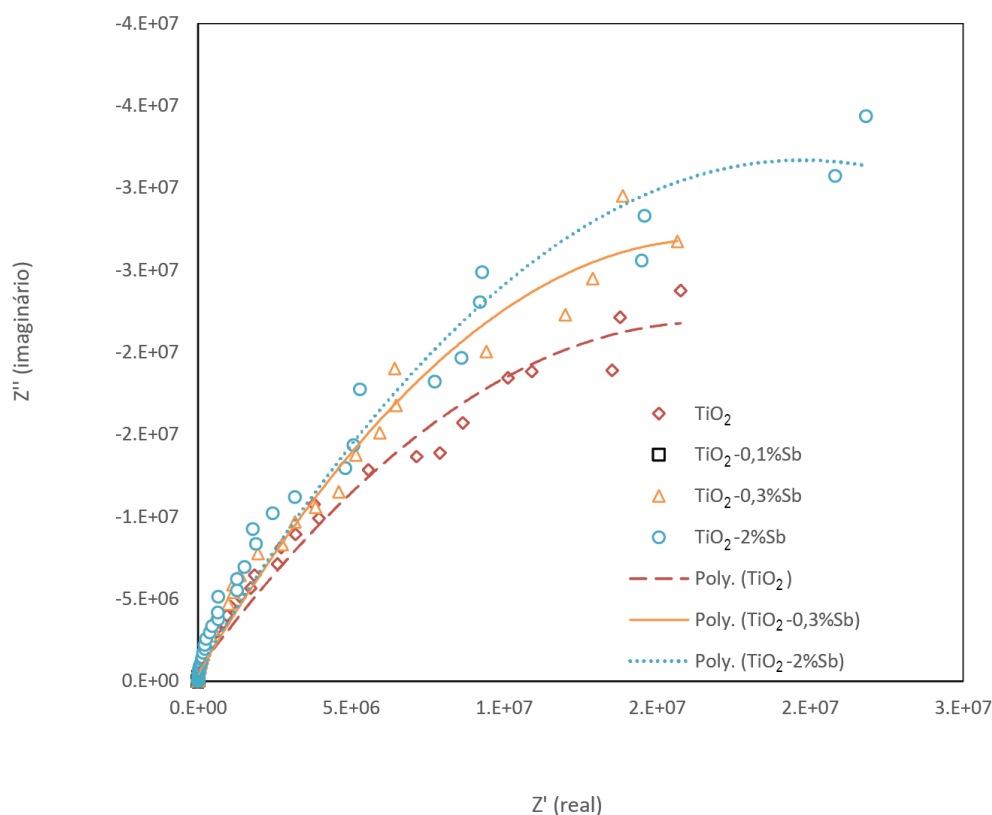
$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (14)$$

*Tabela 11 - Comprimento e diâmetro das pastilhas utilizadas em ensaios de espectrometria de impedância, as resistências  $R$  medidas e as condutividades  $\sigma$  calculadas.*

<b>Amostra</b>	<b>D (mm)</b>	<b>L (mm)</b>	<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math>\sigma</math> (<math>\Omega\text{m}</math>)<sup>-1</sup></b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	11,345	2,342	$3,95 \times 10^7$	$5,87 \times 10^{-7}$
<b>TiO<sub>2</sub>-0,3%Sb</b>	11,354	2,195	$3,52 \times 10^7$	$6,16 \times 10^{-7}$
<b>TiO<sub>2</sub>-2%Sb</b>	11,371	2,110	$3,19 \times 10^7$	$6,51 \times 10^{-7}$

Novos ensaios, que consigam gerar o espectro completo, são necessários para se confirmar essa tendência e se ter a medida exata da diferença entre as condutividades de cada material, cálculo que deve ser feito utilizando a resistência das amostras e suas dimensões.

Figura 22 - Espectros de impedância à 200°C



## 5.6 Fotoatividade

A queda da concentração relativa de ACT na presença de cada amostra encontra-se na Figura 23. Nos primeiros 60 minutos a lâmpada LED de UV estava desligada, para que o reagente pudesse adsorver na superfície do material sem que este efeito fosse contabilizado como degradação. Ao observar a diferença entre as adsorções, nota-se correlação com as ASEs, Figura 17, dado que em cada béquer havia uma massa semelhante de catalisador. A amostra 2%Sb e a 0,3%Sb possuem as adsorções mais elevadas, a amostra pura e a 0,1%Sb possuem adsorções semelhantes e intermediárias, e a amostra 0,05%Sb possui a menor adsorção. Esta correlação não é perfeita, pois outros fatores também influenciam a adsorção, como as próprias características dos sítios disponíveis, evidenciadas pelo DRIFT, Figura 21.

A mesma correlação não pode ser estabelecida com as concentrações finais de ACT, as amostras com menor dopagem, 0,05%Sb e 0,1%Sb, apresentaram a menor concentração relativa final, cerca de 30%, seguidas pela amostra com 0,3%Sb, com concentração final de ~40%, a amostra pura, com 50%, e por último a amostra dopada com 2%Sb, com concentração final de 70% do ACT inicial.

Na Figura 24, encontra-se a reatividade de cada amostra, normalizada pela área superficial de catalisador presente, pois no experimento foram usadas massas semelhantes, porém cada amostra possui ASE diferente e, como foi observado para a adsorção, a área presente influencia o resultado final. Como deseja-se medir a reatividade do material, essa normalização neutraliza o efeito da área. Para o cálculo da reatividade levou-se em consideração apenas as diferenças em concentração após acender-se a lâmpada UV, ou seja, foi descontada a adsorção.

Após normalizar por área, observa-se que a maior reatividade é da amostra TiO<sub>2</sub>-0,05%Sb e não da amostra TiO<sub>2</sub>-0,1%Sb, como indicado na Figura 23. Ao observar os espectros do DRIFT, Figura 21, a dopagem com Sb a partir da amostra com 0,05%Sb levou a queda de adsorção de CO<sub>2</sub> linear. Neste ensaio de fotoatividade, um efeito semelhante parece estar acontecendo com o ACT, evitando que a reação aconteça na superfície com excesso de Sb<sup>3+</sup>.

Esses resultados são condizentes com os encontrados na literatura para reações semelhantes [120, 145, 146], nas quais pequenas adições de Sb melhoraram a performance do material em reações fotocatalisadas, porém adições acima de um certo ponto prejudicam a reação.

Wang et al. [145] estudaram a performance fotovoltaica de células solares sensibilizadas por corantes com fotoanodo de TiO<sub>2</sub> dopado com Sb. Neste experimento, foi observado que a melhor conversão fotoelétrica se deu com 1% de dopagem e que acima deste valor, a eficiência da célula diminuía. Luo et al. [146] e Chen et al. [120] encontraram resultados semelhantes ao estudarem a fotoatividade de TiO<sub>2</sub> dopado com Sb, encontrando valores de dopagem que maximizaram as reações por eles testadas em 0,1%Sb e 0,5%Sb, respectivamente.

Figura 23 - Concentração relativa de ACT na presença de cada amostra.

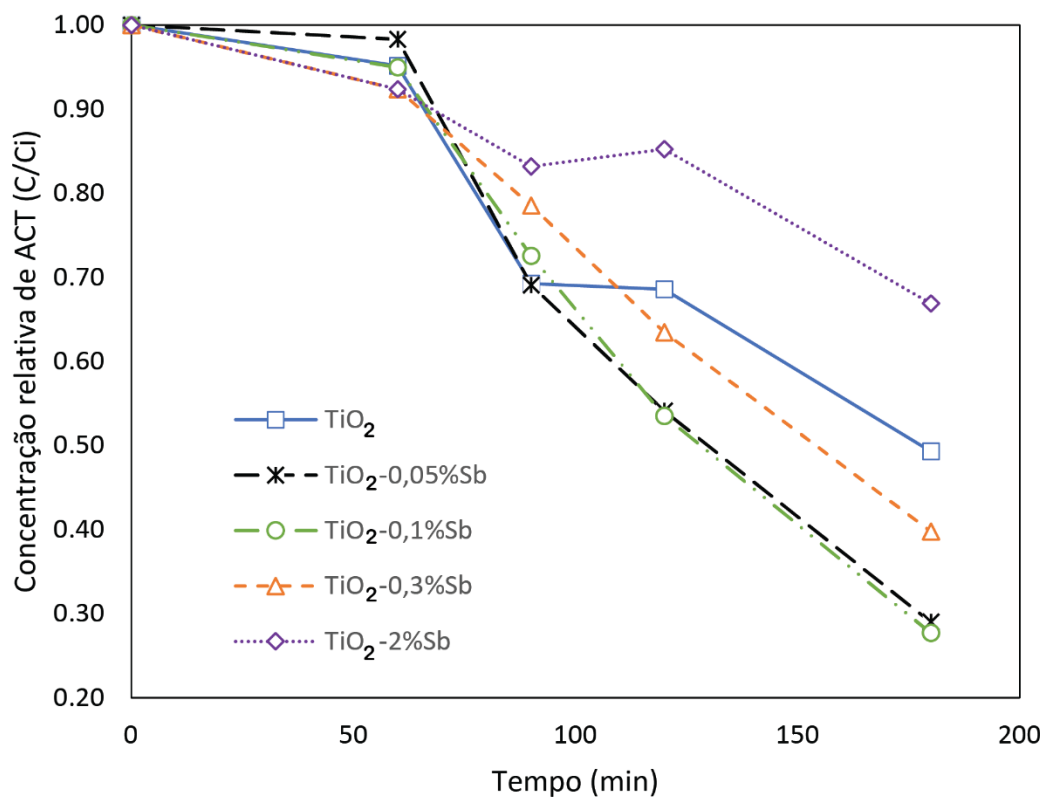
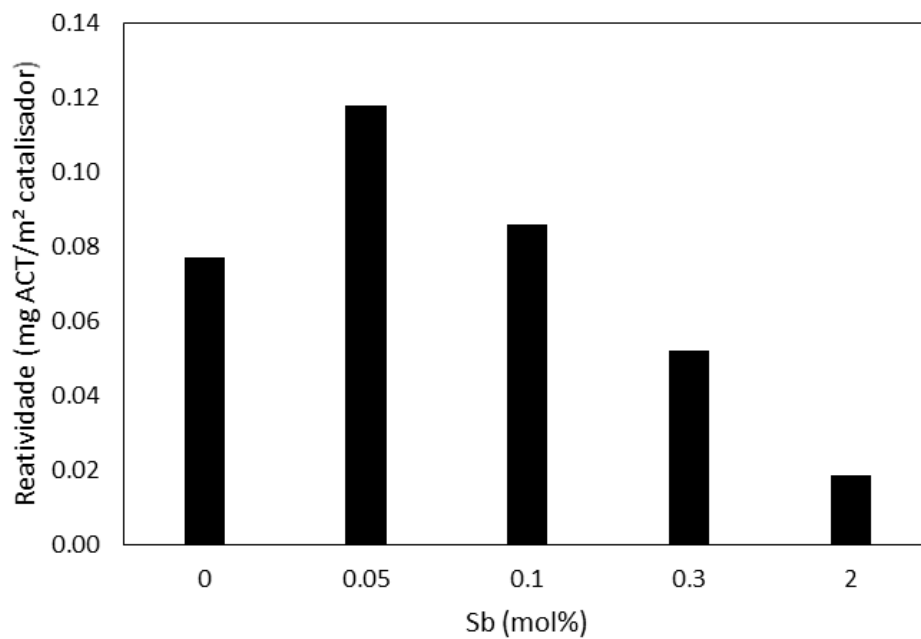


Figura 24 - Reatividade de cada amostra, normalizadas por área superficial de catalisador.





Apesar dos três trabalhos chegarem a mesma conclusão sobre o comportamento da fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  dopado com Sb, de que ela atinge um pico e depois diminui conforme se aumenta a dopagem, nenhum dos trabalhos considerou o efeito da área superficial do material para determinar sua eficiência, nem mediu a quantidade de Sb presente no material pronto, apenas classificaram os materiais de acordo com o quanto foi adicionado durante a preparação.

O efeito prejudicial da dopagem a partir de certa quantidade pode estar associado à rápida recombinação do par elétron-buraco, o que reduz a vida útil dos portadores de carga [120, 145]. Wang et al. [145] demonstraram que esse efeito é compensado pela redução no tempo de transporte dos elétrons, que foi reduzido de 7,2 ms no  $\text{TiO}_2$  puro para 3,2 ms no dopado com 1%Sb. Eles argumentam que esta redução estaria associada à estados aprisionados, *trap states*, causados pela substituição do  $\text{Ti}^{4+}$  pelo  $\text{Sb}^{3+}$ . Por outro lado, Ikeda et al. [147] demonstraram que a combinação de cátions trivalentes e pentavalentes, como  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Sb}^{5+}$ , aumentam a frequência de aprisionamento e soltura de cargas, reduzindo a recombinação de elétrons e buracos, ao invés de aumentar a recombinação.

Os dopantes trivalentes também podem criar um nível receptor acima da banda de valência, que introduz vacâncias de oxigênio e aumentam o espectro de absorção do  $\text{TiO}_2$ . [148]

Apesar de não haver um consenso sobre qual o mecanismo que causa essa melhora na fotoatividade e na diminuição do tempo de transporte dos elétrons, é proposto aqui que o nível receptor criado [148] pode estar mais perto do nível de Fermi. Este efeito, associado à segregação no contorno de grão estimada neste trabalho, pode reduzir a barreira de potencial do contorno de grão.

Esse efeito estaria associado somente à segregação no contorno de grão em baixas quantidades e deveria causar um aumento na condutividade do material. Novos ensaios de espectrometria de impedância e um melhor entendimento sobre a segregação no contorno de grão são necessários para que esta proposta possa ser aprofundada.

## 6 Conclusões

Deste trabalho, conclui-se que:

- É possível sintetizar partículas nanoestruturadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com óxidos de Sb pelo método de Pechini, com calcinação à  $350^\circ\text{C}$ . A adição deste dopante diminui os tamanhos de cristalitos da fase rutilo para todas composições e da fase anatásio apenas em composições que possuem 0,3% ou mais de Sb. As áreas áreas interfaciais do material aumentaram nas amostras com maior teor de dopante;
- Houve segregação superficial de  $0,34\mu\text{mol}/\text{m}^2$  e estimou-se que houve segregação nos contornos de grão de  $4,58\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , para a amostra  $\text{TiO}_2\text{-}2\%\text{Sb}$ , e segregação no contorno de grão de  $0,08\mu\text{mol}/\text{m}^2$  para a amostra  $\text{TiO}_2\text{-}0,05\%\text{Sb}$ ;
- A dopagem com 0,05%Sb, em mol, aumentou em cerca de 53% a reatividade do material, comparado ao puro sintetizado em mesmas condições. A dopagem com 0,1%Sb aumentou a reatividade em 11% e para as dopagens acima desse valor, houve diminuição na reatividade;
- As pastilhas prensadas com altura de  $\sim 2$  mm e diâmetro de  $\sim 11$  mm apresentaram impedância maior que o limite de detecção do equipamento, portanto pastilhas mais finas devem ser feitas para que o ensaio apresente resultados completos.

## 7 Referências

1. RHYS, J. **Links in the history of engineering and technology from Tudor times**. [s.l.] Ayer Publishing, 1923.
2. KEAY, M. **Energy: The Long View**. [s.l.] Oxford Institute for Energy Studies, 2007.
3. VOOSSEN, P. The realist. **Science**, v. 359, n. 6382, p. 1320–1324, 23 Mar. 2018.
4. **United Nations Framework Convention on Climate Change**. Disponível em: <<http://unfccc.int/2860.php>>. Acesso em: 20 aug. 2017.
5. WATANABE, M. Photosynthesis of methanol and methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules on a ZnO surface. **Surface Science Letters**, v. 279, p. L236–L242, 1992.
6. IZUMI, Y. Selective ethanol synthesis from carbon dioxide. **Platinum Metals Review**, v. 41, n. 4, p. 166–170, 1997.
7. ZHAO, Y. et al. Graphene-wrapped Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, n. December 2017, p. 360–372, 2018.
8. BERARDI, S. et al. Molecular artificial photosynthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7501–7519, 2014.
9. HOUSE, R. L. et al. Artificial photosynthesis: Where are we now? Where can we go? **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 32–45, 2015.
10. CONCEPCION, J. J. et al. Chemical approaches to artificial photosynthesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 39, p. 15560–15564, 2012.
11. KÄRKÄS, M. D. et al. Artificial photosynthesis: From nanosecond electron transfer to catalytic water oxidation. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 1, p. 100–111, 2014.
12. **Scripps CO<sub>2</sub> Program**. Disponível em: <<http://scrippsco2.ucsd.edu/>>. Acesso em: 25 jan. 2019.
13. ALTHOR, G.; WATSON, J. E. M.; FULLER, R. A. Global mismatch between greenhouse gas emissions and the burden of climate change. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–6, 2016.
14. COX, N. et al. Artificial photosynthesis: understanding water splitting in nature. **Interface Focus**, v. 5, n. 3, p. 20150009–20150009, 24 Apr. 2015.
15. ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 1, p. 8–17, 2013.

16. HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.
17. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
18. PECHINI, M. P. **METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR USA**, 1967.
19. GANDELMAN, H. **Notas de aula de PMT2306 - Físico-Química para Engenharia - Neusa Alonso-Falleiros**, 2012.
20. NIČ, M. et al. (EDS.). activator. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2<sup>o</sup> Edition ed. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
21. BOND, G. C. **Principles of catalysis**. 2. ed. London: The Chemical Society, 1972.
22. catalyst. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, [s.d.].
23. CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003.
24. SILVA, R. A. **Estudo das Características Morfológicas, Texturais e Estruturais dos Catalisadores Automotivos e Síntese e Caracterização de Filmes Alternativos**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
25. photocatalysis. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, [s.d.].
26. PAI, M. R. et al. Fundamentals and Applications of the Photocatalytic Water Splitting Reaction. In: **Functional Materials**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 579–606.
27. NUSSENZVEIG, H. M. Curso de física básica. In: **3 - Eletromagnetismo**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1997. p. 109–110.
28. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
29. CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
30. SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora UNICAMP, 2008.
31. STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. K. **Solid state electronic devices**. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall, 2006.
32. CHUN, W.-J. et al. Conduction and Valence Band Positions of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 8, p. 1798–1803, Feb. 2003.

33. KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.
34. MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1–35, Jul. 1997.
35. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. [s.l.] Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 200AD.
36. TSUREKAWA, S.; KIDO, K.; WATANABE, T. Interfacial state and potential barrier height associated with grain boundaries in polycrystalline silicon. **Materials Science and Engineering: A**, v. 462, n. 1–2, p. 61–67, Jul. 2007.
37. CHEN, S.; WANG, L. W. Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 18, p. 3659–3666, 2012.
38. KISCH, H. Semiconductor Photocatalysis-Mechanistic and Synthetic Aspects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 3, p. 812–847, 14 Jan. 2013.
39. adsorption. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, [s.d.].
40. SORESCU, D. C.; AL-SAIDI, W. A.; JORDAN, K. D. CO<sub>2</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub> (101) anatase: A dispersion-corrected density functional theory study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 12, p. 124701, 2011.
41. RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington D.C.: Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979.
42. DESJONQUÈRES, M.-C.; SPANJAARD, D. **Concepts in Surface Physics**. 2. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
43. KING, D. A.; WOODRUFF, D. P. **Adsorption at Solid Surfaces**. New York: Elsevier, 1983.
44. MISHRA, A. K.; ROLDAN, A.; DE LEEUW, N. H. CuO Surfaces and CO<sub>2</sub> Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 4, p. 2198–2214, 2016.
45. YE, J.; LIU, C.; GE, Q. DFT study of CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation on the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 7817–7825, 2012.
46. WANG, J.; HOKKANEN, B.; BURGHAUS, U. Adsorption of CO<sub>2</sub> on pristine Zn-ZnO(0 0 0 1) and defected Zn-ZnO(0 0 0 1): A thermal desorption spectroscopy study. **Surface Science**, v. 577, n. 2–3, p. 158–166, 2005.
47. MIAGAVA, J. et al. The Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System-Part I: Structural Features. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 637, n. October, p. n/a-n/a, 2015.

48. GANDELMAN, H. et al. Surface and grain boundary excess of ZnO-doped TiO<sub>2</sub>anatase nanopowders. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11390–11396, 2018.
49. MIAGAVA, J. **Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> preparados por síntese química**. [s.l.] USP, 2015.
50. KOČÍ, K. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 494–502, 2009.
51. LIN, H. et al. Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 1–2, p. 1–11, 26 Oct. 2006.
52. SERPONE, N. Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24287–24293, 2006.
53. SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16646–16654, 1995.
54. MONTICONE, S. et al. Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: does it exist? **Applied Surface Science**, v. 162–163, p. 565–570, 2000.
55. BRUS, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555–2560, 1986.
56. KAMINS, T. I. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 4357–4365, 1971.
57. SIEGEL, W.; KÜHNEL, G.; SCHNEIDER, H. A. On the determination of the carrier concentration in large-grain polycrystalline InP, GaAs, and GaP by Hall effect measurements. **physica status solidi (a)**, v. 87, n. 2, p. 673–681, 16 Feb. 1985.
58. SHARMA, M. K.; JOSHI, D. P. Electrical conduction model for polycrystalline GaAs films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 3, p. 033704, Aug. 2007.
59. JUNIOR, W. L. **Estudo da segregação de dopantes no contorno de grão e sua influência nas propriedades elétricas de cerâmicas à base de SnO<sub>2</sub>**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2004.
60. DA SILVA, A. L. et al. TiO<sub>2</sub> Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 8, p. 4949–4960, 2019.
61. CALIMAN, L. B. et al. Effect of segregation on particle size stability and SPS sintering of Li<sub>2</sub>O-Doped magnesium aluminate spinel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 10, p. 3213–3220, 2019.
62. BENG, J. C. **An introduction to interfaces & colloids: The bridge to nanoscience**. Singapore: World Scientific, 2010.

63. CASTRO, R. H. R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, v. 96, p. 45–56, 2013.
64. GOUVÊA, D. **Influência da segregação/solubilização de íons durante a síntese e sinterização de pós cerâmicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2003.
65. BUTT, H.-J.; GRAF, K. **Physics and chemistry of interfaces**. [s.l: s.n.].
66. WEISSMÜLLER, J. Alloy effects in nanostructures. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1–6, p. 261–272, 1993.
67. NOWOTNY, J. Surface and grain boundary segregation in metal oxides. In: DUFOUR, L.-C.; MONTY, C.; PETOT-ERVAS, G. (Eds.). . **Surface and interfaces of ceramic materials**. 1. ed. Amsterdam: [s.n.]. p. 205–239.
68. BARNARD, A. S.; ZAPOL, P. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 23, p. 1–13, 2004.
69. NAVROTSKY, A. Calorimetry of nanoparticles, surfaces, interfaces, thin films, and multilayers. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 1, p. 1–9, 2007.
70. B. H. VIANA; MIAGAVA, J.; D. GOUVÊA. SEGREGAÇÃO SUPERFICIAL DE MgO EM NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>. v. 2, [s.d.].
71. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.
72. MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GOUVEA, D. Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO<sub>2</sub> nanométrico pelo excesso de superfície de SnO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 53–57, 2012.
73. DA SILVA, A. L.; HOTZA, D.; CASTRO, R. H. R. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 103–109, 2017.
74. ZHOU, X. et al. The effect of surface heterojunction between ( 0 0 1 ) and ( 1 0 1 ) facets on photocatalytic performance of anatase TiO<sub>2</sub>. **Materials Letters**, v. 205, n. 2103, p. 173–177, 2017.
75. WAN, P. et al. Enhancing the photoresponse and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by controllably tuning defects across {101} facets. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 711–716, 2018.
76. HAN, X. et al. Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed ( 001 ) Facets and Related Photocatalytic Properties Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed ( 001 ). **Society**, n. 001, p. 1–3, 2009.
77. GOUVÊA, D.; DO ROSÁRIO, D. C. C.; CALIMAN, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 9, p. 4331–4340, 2017.
78. XU, C. Stabilization of SnO<sub>2</sub> ultrafine particles by additives. **Journal of**

**Materials Science**, v. 27, p. 963–971, 1992.

79. PEREIRA, G. J. et al. Surface segregation of additives on SnO<sub>2</sub> based powders and their relationship with macroscopic properties. **Applied Surface Science**, v. 195, n. 1–4, p. 277–283, 2002.

80. YU, J. C. et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3808–3816, 2002.

81. LI, H.; DEY, S.; CASTRO, R. H. R. Kinetics and thermodynamics of densification and grain growth: Insights from lanthanum doped zirconia. **Acta Materialia**, v. 150, p. 394–402, May 2018.

82. RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. In: **Treatise on Geochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 1–64.

83. WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure and properties of selected oxides and sulfides**. New York: Chapman & Hall, 1993.

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

85. **Mineral Commodity Summaries**. **Mineral Commodity Summaries**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>>.

86. TAYLOR, P. et al. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 29, n. 3, p. 111–188, 2004.

87. ZANELLA, R. et al. Au / Y-TiO<sub>2</sub> Catalyst : High Activity and Long-Term Stability in CO Oxidation. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1–11, 2012.

88. IQBAL, W. et al. Single-step solvothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites for the abatement of organic pollutants. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 9, p. 5187–5201, 2017.

89. WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, n. 1–2, p. 260–263, Aug. 1999.

90. DA SILVA, A. L. et al. Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1002–1017, 2018.

91. ANDERSSON, N. et al. Emission spectra of TiH and TiD near 938 nm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 8, p. 3543–3548, 22 Feb. 2003.

92. SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook**. Boston, MA: Springer US, 1973.

93. **Rutile: Mineral information, data and localities**. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-3486.html>>. Acesso em: 5 apr. 2019.

94. HENRICH, V. E.; COX, P. A. **The surface science of metal oxides**.



Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

95. MILLS, B. M. **Rutile**. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Rutile#/media/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

96. DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, p. 247–250, 2003.

97. WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures 1**. 2ª edição ed. New York, New York: Interscience Publishers, 1963.

98. **Anatase: Mineral information, data and localities**. Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-213.html>>. Acesso em: 5 apr. 2019.

99. ASCHAUER, U. et al. Influence of subsurface defects on the surface reactivity of TiO<sub>2</sub>: Water on anatase (101). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 1278–1284, 2010.

100. MILLS, B. M. **Anatase**. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystal\\_structure\\_of\\_anatase#/media/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystal_structure_of_anatase#/media/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png)>. Acesso em: 25 fev. 2020.

101. SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760–762, May 1957.

102. LEVCHENKO, A. A. et al. TiO<sub>2</sub> Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6324–6332, 2006.

103. LESSING, P. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002–1007, 1989.

104. CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

105. PALMERO, P. Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 656–696, 2015.

106. TODOROVA, N. et al. Preparation of Fluorine-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with Controlled Crystalline Structure. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, p. ID 534038, 2008.

107. YU, W. et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 107–112, 2014.

108. FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

109. HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, Jan. 1995.

110. NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. Molecular Mechanism of Water Oxidation

Reaction at Photo-Irradiated TiO<sub>2</sub> and Related Metal Oxide Surfaces. In: NOWOTNY, J.; NOWOTNY, M. K. (Eds.). . **Solid State Chemistry and Photocatalysis of Titanium Dioxide**. [s.l.] Trans Tech Publications LTD, 2010. p. 335.

111. WENDT, S. et al. Oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> (1 1 0) and their interaction with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>: A combined high-resolution STM and DFT study. **Surface Science**, v. 598, n. 1–3, p. 226–245, 2005.

112. SELCUK, S.; SELLONI, A. Facet-dependent trapping and dynamics of excess electrons at anatase TiO<sub>2</sub> surfaces and aqueous interfaces. **Nature Materials**, v. 15, n. 10, p. 1107–1112, 2016.

113. CZOSKA, A. M. et al. The nature of defects in fluorine-doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8951–8956, 2008.

114. KIRK; OTHMER. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 5. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.

115. SUNDAR, S.; CHAKRAVARTY, J. Antimony Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 12, p. 4267–4277, 20 Dec. 2010.

116. IYENGAR, G. V. et al. Preparation of a mixed human diet material for the determination of nutrient elements, selected toxic elements and organic nutrients: A preliminary report. **Science of The Total Environment**, v. 61, p. 235–252, Jan. 1987.

117. GULINO, A. et al. Surface segregation of Sb in doped TiO<sub>2</sub> rutile. **Applied Surface Science**, v. 90, n. 3, p. 289–295, Nov. 1995.

118. GULINO, A. et al. A photoemission study of Sb-doped TiO<sub>2</sub>. **Surface Science**, v. 315, n. 3, p. 351–361, 1994.

119. MOON, J. et al. Preparation and characterization of the Sb-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 949–955, 2001.

120. CHEN, Z. et al. Preparation and photocatalytic characteristic of Sb-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders. **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, v. 5, n. 4, p. 398–402, 2011.

121. ZIMBONE, M. et al. Sb-Doped Titanium Oxide: A Rationale for Its Photocatalytic Activity for Environmental Remediation. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 11270–11277, 2018.

122. LOSSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002–1007, 1989.

123. IYER, R. K.; DESHPANDE, S. G.; RAO, G. S. Studies on complexes of tartaric acid-I. Antimony(III)-tartaric acid system. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 3351–3356, 1972.

124. MAZALI, I. O.; LAS, W. C.; CILENSE, M. Synthesis and characterization of antimony tartrate for ceramic precursors. **Journal of Materials Synthesis and**

**Processing**, v. 7, n. 6, p. 387–391, 1999.

125. DA SILVA, A. L. et al. TiO<sub>2</sub> Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 8, p. 4949–4960, 28 Feb. 2019.

126. SANTOS, E. . et al. **Espectometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas** Centro Científico Conhecer, , 2013. (Nota técnica).

127. WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**. 2nd. ed. Chichester: Wiley, 2006.

128. RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65, 1969.

129. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

130. CALIMAN, L. B. **Sinterização Flash Do Condutor Catiônico Beta- Alumina Sintetizada Pelo Método Dos Precursores Poliméricos**. [s.l.: s.n.].

131. KORETSKY, C. M. et al. Detection of surface hydroxyl species on quartz,  $\gamma$ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 11, p. 2193–2210, Jun. 1997.

132. WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1st editio ed. [s.l.] Micromeritics Instrument, 1997.

133. HAMMOU, A.; GEORGES, S. **Électrochimie des solides - Exercices corrigés avec rappels de cours**. 1<sup>a</sup> edição ed. França: EDP Sciences, 2011.

134. JIANG, J.-J. et al. Impacts of Emerging Contaminants on Surrounding Aquatic Environment from a Youth Festival. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 2, p. 792–799, 20 Jan. 2015.

135. CARDOSO, O.; PORCHER, J.-M.; SANCHEZ, W. Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge. **Chemosphere**, v. 115, p. 20–30, Nov. 2014.

136. ZHANG, X. et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 300–307, Sep. 2008.

137. XIONG, P.; HU, J. Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO<sub>2</sub> process. **Separation and Purification Technology**, v. 91, p. 89–95, May 2012.

138. LIN, J. C.-T. et al. Degradations of acetaminophen via a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> -doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light irradiation. **Chemosphere**, v. 155, p. 388–394, Jul. 2016.

139. TAN, C. et al. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 229–236, Oct. 2014.

140. SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5–6, p. 448–453, 1 Jun. 1995.
141. HOWARD, C. J.; SABINE, T. M.; DICKSON, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, n. 4, p. 462–468, 1 Aug. 1991.
142. DA SILVA, A. L. et al. Photocatalytic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113–5122, Mar. 2016.
143. BARATON, M.-I. FT-IR surface study of nanosized ceramic materials used as gas sensors. In: **Small Scale Structures**. [s.l.] Elsevier, 1996. p. 33–38.
144. NYQUIST, R. A.; PUTZIG, C. L.; LEUGERS, A. M. **Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts**. San Diego: San Diego Academic, 1997.
145. WANG, M. et al. Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by Sb-doped TiO<sub>2</sub> photoanode. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 54–59, 2012.
146. LUO, L. et al. Probing Photocatalytic Characteristics of Sb-Doped TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. v. 2014, 2014.
147. IKEDA, T. et al. Photoinduced dynamics of TiO<sub>2</sub> doped with Cr and Sb. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 1167–1173, 2008.
148. GAUTRON, J.; LEMASSON, P.; MARUCCO, J. F. Correlation between the non-stoichiometry of titanium dioxide and its photoelectrochemical behaviour. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 70, p. 81–91, 1980.