

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE
TiO₂ DOPADO COM LANTANÍDEOS (Ti_{1-x}Gd_xO₂ e Ti_{1-x}La_xO₂) PARA APLICAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS**

**ALFENAS - MG
2020**

MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2
DOPADO COM LANTANÍDEOS ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) PARA APLICAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da matéria condensada

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho

ALFENAS – MG
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Ferreira, Maurício Pereira.
F383p Preparação e caracterização estrutural de nanopartículas de TiO_2 dopado com lantanídeos ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) para aplicações fotocatalíticas. / Maurício Pereira Ferreira -- Alfenas/MG, 2020.
97f. il. –

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, 2020.
Bibliografia.

1. Nanociência. 2. Dióxido de titânio. 3. Metais de terras-raras. 4. Semicondutores – Dopagem. I. Carvalho, Hugo Bonette. II. Título.

CDD-530

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
DOPADO COM LANTANÍDEOS (Ti_{1-x}Gd_xO₂ e Ti_{1-x}La_xO₂) PARA APLICAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 28 de agosto de 2020.

Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Maria Inês Basso Bernardi

Instituição: Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Hugo Bonette de Carvalho, Professor do Magistério Superior**, em 28/08/2020, às 16:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Sindra Virtuoso, Professor do Magistério Superior**, em 28/08/2020, às 16:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARIA INES BASSO BERNARDI, Usuário Externo**, em 02/09/2020, às 13:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0366430** e o código CRC **5DF968C7**.

*Dedico essa dissertação a Deus, a minha esposa e meu filho,
todos sempre presentes em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu Deus e a minha família, ambos sempre presentes.

Agradecimento em especial ao Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, pela força concedida, pelo incentivo e caminhada junto durante todo o percurso desse trabalho. Também agradeço pela cobrança para que se fosse feito algo bem feito, pelos questionamentos constantes e a motivação.

Gostaria de agradecer fundamentalmente a pesquisadora Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) pela colaboração com a preparação das amostras trabalhadas neste projeto. Agradeço ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas pelas medidas de difração de raios X. Ao Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas pelas medidas de TG e DTA.

Agradeço a todos os professores membros do PPGF, pelos ensinamentos e incentivo ao longo dessa etapa, em especial o Prof. Dr. Péron Pereira Neves, pelas aulas ministradas e conversas informais sobre esse trabalho aqui apresentado. E claro, a todos os colegas que estiveram comigo nesse período, em especial Rafael Thomas da Silva, amigo de laboratório, doutorando do Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, que muito me ajudou.

A todos vocês, manifesto meu profundo apreço.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

Porque a sabedoria serve de defesa, como de defesa serve o dinheiro; mas a excelência do conhecimento é que a sabedoria dá vida ao seu possuidor.
(Bíblia Sagrada - Eclesiastes 7:12)

RESUMO

Nesta dissertação apresentamos os estudos relacionados à preparação e a caracterização estrutural de amostras nanoestruturadas de TiO_2 dopadas com Gd^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$) e La^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) via método dos precursores poliméricos nas concentrações nominais de $x_N = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,06$. Na caracterização estrutural dos pós preparados utilizamos as técnicas: termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) e refinamento estrutural via método Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de reflectância difusa (RFD). Os parâmetros de síntese foram determinados em ordem a se obter amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ e $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ na fase anatásio com a melhor cristalinidade possível e com granulidade em escala nanométrica. Os resultados experimentais confirmam a obtenção de amostras nanoestruturadas e indicam que os dopantes foram incorporados à matriz do TiO_2 sem a formação de fases secundárias ou espúrias. Não observamos variações do *band gap* (deslocamento da absorção para a região do visível do espectro eletromagnético) das amostras de TiO_2 em função da incorporação do Gd^{3+} e do La^{3+} . As evidências apontam para uma maior concentração espacial de dopantes e de defeitos estruturais nas regiões próximas à superfície das nanopartículas, o que, apesar da permanência do *band gap* na região do UV, indicam potencialmente uma maior eficiência fotocatalítica dos materiais dopados com relação ao TiO_2 puro.

Palavras-chaves: Nanociência. Dióxido de titânio. Lantanídeos. Dopagem. Fotocatálise.

ABSTRACT

In this dissertation we present the studies related to the preparation and the structural characterization of nanostructured TiO₂ samples doped with Gd³⁺ (Ti_{1-x}Gd_xO₂) and La³⁺ (Ti_{1-x}La_xO₂) via the polymeric precursor method in the nominal concentrations of $x_N = 0,0; 0,02; 0,04$ e $0,06$. The structural characterization was performed by using the techniques: thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and Rietveld structural refinement, Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The preparation parameters were determined in order to obtain the samples Ti_{1-x}Gd_xO₂ and Ti_{1-x}La_xO₂ in the anatase crystallographic phase of the TiO₂ with the better possible crystallinity and powder grains at the nanoscale. The experimental results confirm the synthesis of nanostructured samples and indicate the incorporation of the dopants into the TiO₂ matrix without formation of secondary or spurious phases. Increasing the doping concentration, the band gap remains unchanged. There are also evidences pointing that the spatial distribution of the dopants and the related structural defects mainly located near/at the surface of the nanoparticles. These results, in spite of the optical absorption still been at the UV region of the electromagnetic spectrum, indicate a potential higher catalytic efficiency of the doped samples as compared to the pure TiO₂ sample.

Keywords: Nanoscience. Titanium dioxide. Lanthanides. Doping. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática da dinâmica do processo de degradação de poluentes em meio aquoso. (a) Ambiente aquático poluído. (b) Nanopartículas de TiO_2 são adicionadas e moléculas dos poluentes são adsorvidos na superfície da nanopartícula. (c) Uma vez exposto à luz solar, a nanopartícula promove a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs). (d) As EROs por sua vez degradam quimicamente as moléculas poluentes. 16
- Figura 2 - Representação esquemática da dinâmica do processo de inativação de um micro-organismo unicelular patogênico (bactéria, fungo, etc.). (a) Nanopartículas de TiO_2 aderem eletrostaticamente à membrana celular. (b) Rompimento da membrana sob ação da nanopartícula. (c) Nanopartículas interiorizadas à célula que, uma vez iluminadas, geram as EROs responsáveis pela inativação do micro-organismo. 17
- Figura 3 - Representação convencional da formação das bandas de energia eletrônica para um material cristalino em função da separação interatômica. Na separação interatômica de equilíbrio obtemos o diagrama de bandas de energia (ilustrado à esquerda). 20
- Figura 4 - Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K encontradas em: (a) e (b) condutores; (c) isolantes; (d) semicondutores. Sendo EF (energia de Fermi) a energia equivalente ao estado preenchido mais elevado a temperatura de 0 K. 21
- Figura 5 - (a) Dopagem tipo-*n*. Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza doadora, por exemplo, o P. (b) Representação esquemática do diagrama de energia entre a BV e a BC com a inserção do nível de impureza no *band gap* de energia próximo à BC (dopagem tipo-*n*). 22
- Figura 6 - (a) Dopagem tipo-*p*. Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza aceitadora, por exemplo, o B (Boro). (b) Representação esquemática do diagrama de energia entre a BV e a BC com a inserção do nível de impureza no *band gap* de energia próximo à BV (dopagem tipo-*p*). 23
- Figura 7 - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias do TiO_2 nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio estão em cinza. 23
- Figura 8 - Amostras de TiO_2 sinterizadas em um forno do tipo mufla em atmosfera de O_2 (Ar), nas temperaturas de 450 °C e 1100 °C por um período de 4 h. (a) Difratogramas e (b) espectros Raman das amostras de TiO_2 26

- Figura 9 – (a) Representação esquemática dos processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do TiO_2 mediante iluminação solar: (i) absorção de fótons de luz solar na região do UV ($E_F = h\nu > E_g$) e formação do par elétron-buraco (e^-/h^+); (ii) recombinação do par e^-/h^+ ; (iii) difusão dos portadores de carga até a superfície da nanopartícula; (iv) processo de redução da molécula de O_2 ; (v) processo de oxidação da molécula de H_2O . (b) Níveis intermediários no interior do *band gap* do TiO_2 devido à inserção de dopantes e/ou defeitos deslocam a absorção da região do UV para o visível do espectro eletromagnético ($E_g^{\text{VIS}} < E_g^{\text{UV}}$). 29
- Figura 10 – (a) Nanopartícula de TiO_2 de raio r_0 com V_O predominantemente em sua superfície. (b) Diagrama de energia (E) em função da distância radial (r). As V_O introduzem níveis doadores na região próxima à superfície da nanopartícula. Elétrons (e^-) foto-gerados são levados à superfície da nanopartícula pelo campo elétrico interno efetivo relacionado ao perfil da BC (junção semicondutora heterogênea tipo-I), separando o par e^-/h^+ e diminuindo a taxa de recombinação, aumentando assim a eficiência fotocatalítica. 31
- Figura 11 – Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios X difratados a medida que se move, então o padrão de raios X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios X com o cristal e a intensidade da fonte. 39
- Figura 12 – Excitação a um nível virtual e subsequente emissão de um fóton de energia (a) menor, *Stokes*, e (b) maior, *anti-Stokes*. 45
- Figura 13 – Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente. 46
- Figura 14 – Ilustração da difração da luz por um orifício circular. O disco central brilhante que contém cerca de 84 % da intensidade incidente, é chamado de disco de *Airy* é delimitado em preto. 47
- Figura 15 – As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh. 48
- Figura 16 – Esquema dos principais componentes do MEV. 49
- Figura 17 – Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Os volumes de interações se encontram abaixo da superfície. 50

Figura 18 – Diagrama esquemático da estrutura interna de um microscópio eletrônico de transmissão (MET).	51
Figura 19 – Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.	51
Figura 20 – Ilustração das formas de reflexão da luz por um material: reflexão difusa e especular.	52
Figura 21 – Esquema de uma medida de reflectância difusa na condição hemisférica direcional. A esfera de integração geralmente contém barreiras para bloquear o caminho direto da luz incidente até o detector via reflexões especulares.	52
Figura 22 – Representação esquemática do modelo. I e J representam a intensidade do fluxo de radiação na direção negativa e positiva do eixo z , respectivamente. ..	53
Figura 23 – Representação esquemática da rota de preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ via método dos precursores poliméricos.	58
Figura 24 – Curvas de temperatura vs. tempo de preparo do <i>puff</i> e de queima dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$	59
Figura 25 – (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) do <i>puffs</i> da amostra $TiO_{2-\delta}$. A inserção em (b) realça o pequeno pico exotérmico centrado em aproximadamente 800 °C.	62
Figura 26 – (a) Difratoogramas e (b) espectros Raman das amostras de $TiO_{2-\delta}$ preparadas nas temperaturas de 400, 450, 550 e 650 °C em forno do tipo mufla em atmosfera de ar. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso (101 da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e 110 da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo).	63
Figura 27 – Difratoogramas ao redor dos picos de difração mais intensos das fases anatásio e rutilo do $TiO_{2-\delta}$ obtidos para amostras de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ nas concentrações nominais de $x_N = 0; 0,03; 0,06$ e $0,09$ queimadas nas temperaturas de (a) 450 e (b) 550 °C. (c) Difratoogramas obtidos para a amostra de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ nas concentrações nominais de $x_N = 0$ e $0,03$ queimadas também nas temperaturas de 450 e 550 °C.	64
Figura 28 – (a) Difratoogramas e (b) espectros Raman das amostras de $TiO_{2-\delta}$ preparadas nas temperaturas de 450, 500 e 550 °C em forno tubular com atmosfera controlada de O_2 com fluxo de 2,5 L/min. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso ((101) da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e (110) da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo).	65

- Figura 29 – (a) Difractogramas e (b) espectros Raman das amostras de $\text{TiO}_{2-\delta}$ preparadas na temperatura de 500 °C em forno tubular com atmosfera controlada de O_2 com fluxos de 1,5; 2,5 e 4 L/min. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso (101 da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e 110 da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo). 65
- Figura 30 – (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) dos *puffs* da amostra $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 66
- Figura 31 – (a) Difractogramas para pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. (b) Detalhe do difratograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização. (c) Variação linear do volume da célula unitária obtido pelo refinamento Rietveld. 67
- Figura 32 – (a) Espectros Raman para pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. (b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização (c) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ normalizado. 69
- Figura 33 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,02$ ($\text{Ti}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo. 72
- Figura 34 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,04$ ($\text{Ti}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo. 72
- Figura 35 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,06$ ($\text{Ti}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$) (b) Espectro EDS representativo. 72
- Figura 36 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $\text{TiO}_{2-\delta}$. (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 74
- Figura 37 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,02$ ($\text{Ti}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 75
- Figura 38 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,04$ ($\text{Ti}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 75
- Figura 39 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,06$ ($\text{Ti}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 75

- Figura 40 – (a) Espectros de reflectância difusa das amostras de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ com $x_N = 0; 0,02; 0,04$ e $0,06$. Curvas $[F(R)hv]^2$ (*Tauc plot*) em função da energia do fóton incidente (hv) próxima à região do *band gap* para as amostras (b) $x_N = 0$ ($TiO_{2-\delta}$); (c) $0,02$; (d) $0,04$ e (e) $0,06$ 77
- Figura 41 – (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) dos *puffs* da amostra $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ 93
- Figura 42 – (a) Difractogramas para pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$. (b) Detalhe do difratograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização. (c) Variação linear do volume da célula unitária obtido pelo refinamento Rietveld. 93
- Figura 43 – (a) Espectros Raman para pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$. (b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização (c) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ normalizado. 94
- Figura 44 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}La_{0,02}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo. 94
- Figura 45 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,04$ ($Ti_{0,96}La_{0,04}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo. 95
- Figura 46 – (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,94}La_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo. 95
- Figura 47 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}La_{0,02}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 95
- Figura 48 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,04$ ($Ti_{0,96}La_{0,04}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 96
- Figura 49 – (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,94}La_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal. 96
- Figura 50 – (a) Espectros de reflectância difusa das amostras de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ com $x_N = 0; 0,02; 0,04$ e $0,06$. Curvas $[F(R)hv]^2$ (*Tauc plot*) em função da energia do fóton incidente (hv) próxima à região do *band gap* para as amostras (b) $x_N = 0$ ($TiO_{2-\delta}$); (c) $0,02$; (d) $0,04$ e (e) $0,06$ 97

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Produtos utilizados e suas respectivas massas molares. 55
- Tabela 2 – Massa dos produtos calculados para o preparo da amostra $\text{Ti}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$ 57
- Tabela 3 – Dados estruturais obtidos via refinamento Rietveld para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$: a e c são os parâmetros de rede estruturais, V é o volume da célula unitária, χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. $Occ\text{-Ti}$, $Occ\text{-Gd}$ e $Occ\text{-O}$ correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti, Gd e O, respectivamente. 68
- Tabela 4 – Valores das concentrações efetivas (x_E) de Gd medidas via EDS. Variáveis estatísticas de análise da distribuição de tamanho de grão: diâmetro mediano (d), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). Energias de *band gap* (E_g) para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 73
- Tabela 5 – Dados estruturais obtidos via refinamento Rietveld para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$: a e c são os parâmetros de rede estruturais, V é o volume da célula unitária, χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. $Occ\text{-Ti}$, $Occ\text{-La}$ e $Occ\text{-O}$ correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti, Gd e O, respectivamente. 94
- Tabela 6 – Valores das concentrações efetivas (x_E) de La medidas via EDS. Variáveis estatísticas de análise da distribuição de tamanho de grão: diâmetro mediano (d), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). Energias de *band gap* (E_g) para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ 95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
AC	Ácido Cítrico
Ag	Prata
[Ar]	Sem atmosfera saturada
at.	Atômico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
B _{1g}	Modo vibracional do espectro Raman
DNA	(<i>Deoxyribonucleic Acid</i>) Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raios X
DTA	(<i>Differential Thermal Analysis</i>) Análise Térmica Diferencial
E	Energia
EDS	(<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>) Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
E _F	Energia de Fermi
E _g	Energia de <i>Gap</i> (<i>band gap</i>)
E _{g(1)}	Modo vibracional do espectro Raman
EG	Etilenoglicol
ERE	Espécies Reativas de Enxofre
ERN	Espécies Reativas de Nitrogênio
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
eV	Elétron Volts
h	Constante de Planck
HIFAR	(<i>High Flux Australian Reactor</i>) Reator Australiano de Alto Fluxo
ICDD	(<i>International Center for Diffraction Data</i>) Centro Internacional de Dados de Difração
ICSD	(<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
Ln	Lantanídeos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
pH	Potencial hidrogeniônico
Pr	Praseodímio
SAED	(<i>Selected Area Electron Diffraction</i>) Difração de elétrons
TG	(<i>Thermogravimetry</i>) Termogravimetria
UV	Ultra-violeta
VIS	Visível
V _O	Vacância de Oxigênio
V _{Ti}	Vacância de Titânio

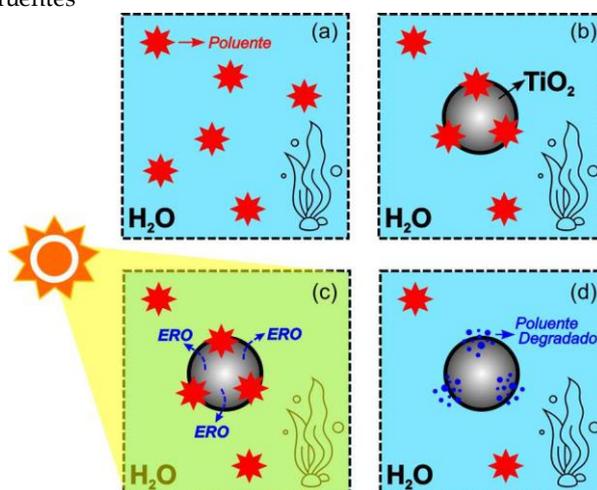
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	SEMICONDUCTORES.....	19
2.2	O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂).....	23
2.2.1	Propriedades físicas e químicas do TiO ₂	23
2.2.2	O TiO ₂ e as Espécies Reativas de Oxigênio (EROs): Fotocatálise	27
2.2.3	TiO ₂ dopado para Fotocatálise	31
3	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO	36
4.1.1	Métodos dos Precursores Poliméricos	36
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.2.1	Análises Térmicas.....	38
4.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	39
4.2.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	44
4.2.4	Microscopia Eletrônica	46
4.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	51
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	55
5.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE Ti _{1-x} Gd _x O _{2-δ} E Ti _{1-x} La _x O _{2-δ}	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL.....	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
6.1	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PREPARO	61
6.2	AMOSTRAS DE Ti _{1-x} Gd _x O _{2-δ}	66
6.2.1	Análises Térmicas.....	66
6.2.2	Difratometria de raios X e Espectroscopia de Espalhamento Raman	66
6.2.3	Microscopia Eletrônica	71
6.2.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	76
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	79
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE.....	93

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o desenvolvimento de sistemas de recuperação e reuso de água tem ganhado atenção por todo o mundo devido à escassez de água associada às mudanças climáticas, à crescente limitação ao acesso à água limpa e potável [1]. Nesse contexto, uma das principais preocupações é a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs) na água tratada. POPs são, em sua grande maioria, resíduos industriais largamente despejados na natureza que possuem alta resistência à degradação ambiental e alto potencial carcinogênico. Portanto, faz-se necessário a utilização de tecnologias no processo de tratamento da água de modo a garantir que esta esteja livre destes POPs. Dentre essas tecnologias destacamos a fotocatalise heterogênea, na qual óxidos semicondutores são utilizados como fotocatalizadores do processo de degradação dos POPs [2]. A Figura 1 ilustra esquematicamente os processos envolvidos na degradação dos POPs por uma nanopartícula de TiO_2 .

Figura 1 - Representação esquemática da dinâmica do processo de degradação de POPs em meio aquoso. (a) Ambiente aquático poluído. (b) Nanopartículas de TiO_2 são adicionadas e moléculas dos poluentes são adsorvidas na superfície da nanopartícula. (c) Uma vez exposto à luz solar, a nanopartícula promove a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs). (d) As EROs por sua vez degradam quimicamente as moléculas poluentes



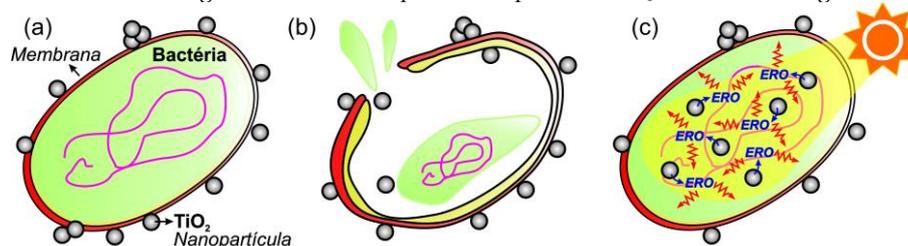
Fonte: Do autor.

Na fotocatalise fótons com energia acima da energia de *band gap* (E_g) de um semicondutor é absorvida produzindo um par elétron-buraco (e^-/h^+) [3]. Os portadores de carga foto gerados (e^-/h^+) difundem então até a superfície da nanopartícula do material. Uma vez ali eles podem ser utilizados em processos de oxidação (e^-) e redução (h^+) de moléculas de O_2 , H_2O e OH^- adsorvidas na superfície da nanopartícula. Estes processos de oxidação e redução produzem espécies reativas de oxigênio (EROs), tais como os radicais superóxido

($O_2^{\bullet-}$) e hidroxila (OH^{\bullet}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que são os responsáveis pela degradação de moléculas poluentes.

Outra aplicação importante e promissora de sistemas óxidos semicondutores fotocatalíticos é no combate à micro-organismos (bactérias e fungos). Mesmo com os recentes avanços em tratamentos e diagnósticos, infecções microbianas são atualmente um grande problema mundial, matando cerca de três milhões de pessoas por ano em países subdesenvolvidos [4]. Este problema está relacionado ao desenvolvimento por parte destes patógenos de grande resistência aos atuais antibióticos. Isso se deu principalmente devido ao uso indevido e indiscriminado de antibióticos, o que levou a alterações do genoma microbiano por simples seleção natural [5, 6]. Portanto, faz-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas drogas antimicrobianas. Nesse contexto, o estudo de ação antimicrobiana de materiais nanoestruturados, em especial os óxidos semicondutores de Zn, Ag, Cu e Ti, por possuírem ação antimicrobiana já muito conhecida e estudada, têm ganhado proporções consideráveis nos últimos anos [7]. Os mecanismos associados a toxicidade destes materiais são diversos. Por exemplo, uma vez aderidos eletrostaticamente à membrana celular microbiana as nanopartículas podem alterar a sua estrutura e permeabilidade, chegando até a induzir a ruptura da parede celular e conseqüentemente inativar o micro-organismo. A liberação de íons metálicos no interior da célula também é um fator considerável de toxicidade. O excesso de íons metálicos pode alterar de forma irremediável as funções metabólicas e danificar o material genético levando também à disruptura do meio intracelular e à conseqüente morte do patógeno. Entretanto, de modo geral, a toxicidade destes materiais em escala nanométrica é dada pela indução de estresse oxidativo pela formação fotocatalítica de EROs. Uma vez internalizadas as nanopartículas fotocatalíticas elevam os níveis EROs no interior da célula resultando em disfunções dos retículos mitocondrial e endoplasmático e em danos irreversíveis a biomoléculas (DNA, proteínas e lipídios) que subsequentemente causam os efeitos tóxicos. A Figura 2 apresenta alguns exemplos dos processos relativos à ação antimicrobiana de nanopartículas.

Figura 2 - Representação esquemática da dinâmica do processo de inativação de um micro-organismo unicelular patogênico (bactéria, fungo, etc.). (a) Nanopartículas de TiO_2 aderem eletrostaticamente à membrana celular. (b) Rompimento da membrana sob ação da nanopartícula. (c) Nanopartículas interiorizadas à célula que, uma vez iluminadas, geram as EROs responsáveis pela inativação do micro-organismo



Fonte: Do autor.

Dentre os semicondutores óxidos que apresentam propriedades fotocatalíticas, o TiO_2 têm sido o mais estudado nas últimas décadas devido ao seu baixo custo de produção e boa estabilidade química [8]. Entretanto o uso do TiO_2 com a luz solar é restrito devido ao seu *band gap* de energia ser relativamente grande ($\sim 3,2$ eV na fase anatásio), o que limita sua absorção apenas à região do ultra-violeta (UV), correspondente a apenas $\sim 4\%$ do espectro solar, e devido a apresentar baixa eficiência quântica, alta taxa de recombinação do par e^-/h^+ fotogerado [9]. Inúmeras estratégias têm sido propostas no sentido de se estender a faixa de absorção dos óxidos semicondutores para a região do visível ($\sim 43\%$ do espectro solar) dentre estas destacamos [8]: a modificação de superfície e sensibilização com corantes, deposição com metais nobres e não-nobres, heteroestruturação com materiais de *band gap* na região do visível, a engenharia de defeitos e, principalmente, a dopagem com impurezas (metais e não metais). A introdução de defeitos e elementos à estrutura do TiO_2 tem por objetivo introduzir estados eletrônicos no interior do *band gap* deslocando a absorção do material para a região do visível. Estes mesmos estados eletrônicos, em situações específicas que veremos mais adiante, sensivelmente são capazes de evitar a recombinação do par e^-/h^+ contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica do sistema.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por finalidade preparar via método dos precursores poliméricos e investigar as propriedades estruturais de amostras nanoestruturadas TiO_2 dopadas com elementos da família dos lantanídeos, mais especificamente com lantânio ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) e com gadolínio ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$), nas concentrações nominais de $x_N = 0,0$ (TiO_2 puro); 0,02 (2 at.%); 0,04 (4 at.%) e 0,06 (6 at.%). A avaliação da incorporação do La^{3+} e do Gd^{3+} à estrutura do TiO_2 foi realizada via difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. A morfologia dos grãos e a sua composição química foram caracterizadas por microscopia eletrônica (de varredura (MEV) e de transmissão (MET)) e por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). Por fim, utilizamos a técnica de espectroscopia de reflectância difusa para determinar a energia de *band gap* dos materiais preparados.

Na seção seguinte encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais temas que serão tratados nesta dissertação. Na seção 3 apresentamos nossos objetivos gerais e justificativas. Já na seção 4 apresentaremos os fundamentos de preparação dos materiais e das técnicas de caracterização utilizados. Na seção 5 detalharemos os procedimentos experimentais. Os principais resultados obtidos estão apresentados na seção 6. Na seção 7 encontram-se nossas conclusões, considerações finais, e perspectivas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo apresentamos uma revisão bibliográfica no sentido de fundamentar os objetivos principais deste trabalho de pesquisas. Primeiramente serão apresentadas as características gerais dos materiais objeto de estudo da proposta de trabalho, focando posteriormente nas propriedades do TiO_2 e, mais especificamente, as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 .

2.1 SEMICONDUTORES

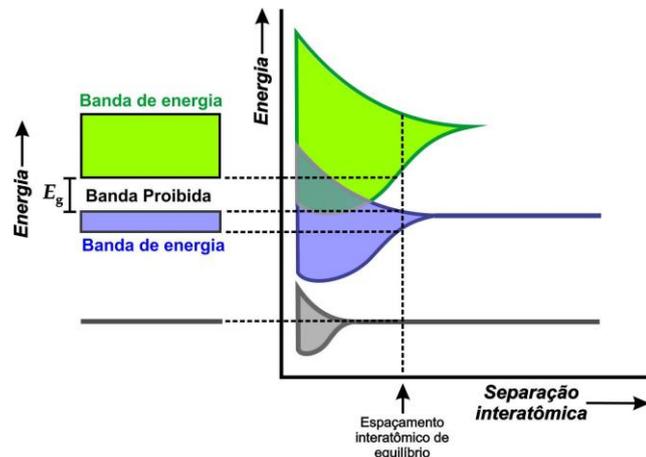
Pela teoria quântica, cada elétron em um átomo é caracterizado por quatro parâmetros denominados de números quânticos. Os níveis de energia são discretos, sendo indexados em camadas K, L, M, \dots , associados ao número quântico principal $n = 1, 2, 3, \dots$, respectivamente, e em subcamadas s, p, d, f , também conhecidos como subníveis, associadas ao número quântico orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$, respectivamente. Para cada valor de l , existe um total de $2l + 1$ valores para o número quântico magnético m_l , sendo que para um dado valor de l , m_l assume os valores $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. O orbital é constituído da combinação destes três números quânticos (n, l e m_l), sendo que cada orbital pode acomodar dois elétrons de *spin* oposto, com número quântico de *spin* $m_s = \pm 1/2$. Ao conjunto desses números, denomina-se de estado quântico. Cada estado quântico somente pode ser ocupado por um único elétron devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Em um material, quando juntamos mais de um átomo, os orbitais se sobrepõem e devido ao princípio de exclusão de Pauli¹ os orbitais se dividem em um número equivalente ao de orbitais atômicos. A Figura 3 ilustra o processo do ponto de vista energético. À medida que a distância interatômica diminui os orbitais se dividem e, correspondentemente, as energias associadas a esses orbitais também se dividem, formando assim as bandas de energia. Os elétrons dos materiais ocupam as bandas de forma idêntica aos átomos, do orbital de mais baixa energia para o de mais alta energia. Assim, as diferenças significativas entre a estrutura eletrônica dos materiais se diferenciam essencialmente nas bandas de mais alta energia. Já as propriedades elétricas de um material sólido são consequência da estrutura de sua banda eletrônica. São possíveis quatro diferentes tipos de estruturas de banda à temperatura de 0 K. Na primeira, Figura 4(a), a banda de energia mais alta é parcialmente preenchida por elétrons, definindo a categoria dos condutores. Na segunda, Figura 4(b), existe uma superposição entre uma banda de energia completamente preenchida com uma

¹ De acordo com o princípio de exclusão de Pauli dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

banda vazia, esta estrutura eletrônica também define um condutor. Na terceira, Figura 4(c), temos uma banda completamente preenchida seguida por uma banda de energia mais alta completamente vazia, estas bandas estão separadas por uma lacuna em energia (na língua inglesa *band gap*) [10]. Aqui a banda completamente preenchida é denominada de banda de valência² (BV), enquanto que a banda vazia é denominada de banda de condução (BC). Esta estrutura de bandas eletrônicas é característica dos materiais isolantes. A quarta, Figura 4(d), difere da estrutura dos isolantes apenas por possuir um *band gap* de energia entre a BV e BC relativamente pequena. Esta estrutura é característica dos materiais semicondutores [11].

Figura 3 - Representação convencional da formação das bandas de energia eletrônica para um material cristalino em função da separação interatômica. Na separação interatômica de equilíbrio obtemos o diagrama de bandas de energia (ilustrado à esquerda)



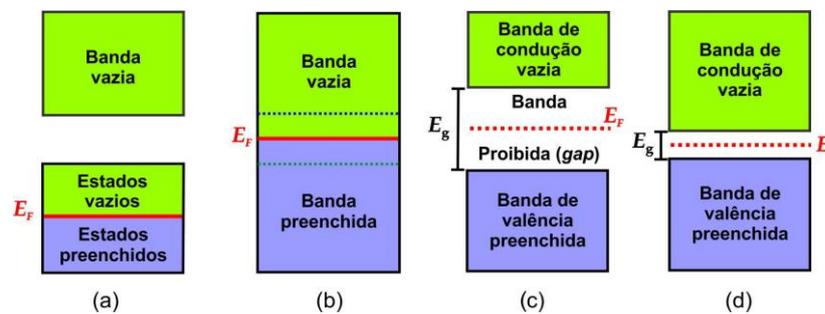
Fonte: Adaptado da referência [12].

Observa-se que os elétrons em uma banda completamente preenchida não podem transportar corrente elétrica, já que neste processo o elétron deve ganhar energia e transitar para orbitais de energia mais alta em uma banda. Uma vez que os orbitais na banda estão preenchidos, os elétrons não podem transitar entre os orbitais devido ao princípio de exclusão de Pauli. Assim em um condutor, Figura 4(a) e Figura 4(b), existem estados desocupados na última banda preenchida, e, portanto, estes elétrons estão livres para se movimentarem sob ação de um campo elétrico, ou seja, conduzindo eletricidade. Já em um isolante e em um semiconductor, os elétrons na banda completamente preenchida, a BV, não podem conduzir eletricidade. Para estes materiais apresentarem certa condução elétrica, elétrons devem ser promovidos da BV para a banda vazia mais alta em energia, superando o *band gap* em energia. Uma vez nessa banda vazia, os elétrons providos podem conduzir

² Assim denominada por serem ocupadas pelos elétrons de valência de um átomo.

eletricidade, já que dispõem de orbitais desocupados livres, e, por isso, essa banda é denominada de banda de condução (BC). Uma vez que o *band gap* de energia é relativamente pequeno para semicondutores, à temperatura ambiente, podem ser encontrados na BC uma quantidade significativa de elétrons excitados termicamente, podendo estes então modestamente transportar corrente elétrica, se diferenciando de um isolante em que este efeito é muito menos provável [13-15].

Figura 4 - Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K encontradas em: (a) e (b) condutores; (c) isolantes; (d) semicondutores. Sendo E_F (energia de Fermi) a energia equivalente ao estado preenchido mais elevado a temperatura de 0 K



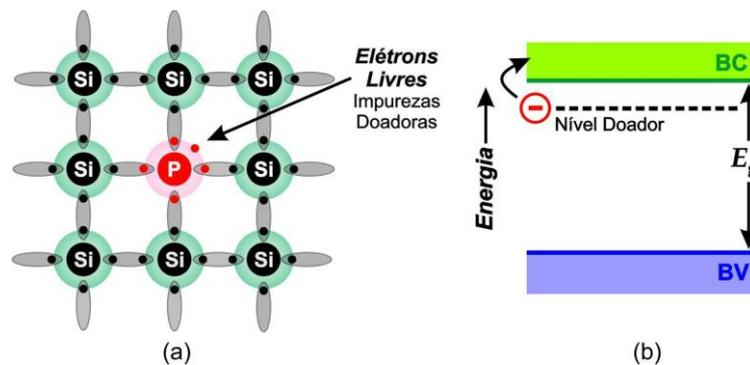
Fonte: Adaptado da referência [16].

A presença de impurezas, átomos diferentes dos que compõem a matriz do cristal puro, é outro fator que pode alterar a condutividade de um semicondutor. O processo de adicionar cuidadosamente impurezas em um semicondutor é chamado de dopagem [14]. Com isso, temos dois tipos de semicondutores, os intrínsecos e os extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são aqueles em que o comportamento elétrico do semicondutor é ditado por sua estrutura eletrônica específica, enquanto no semicondutor extrínseco as características elétricas são ditadas pelas impurezas adicionadas à matriz do semicondutor via processo de dopagem [17].

Em um material cristalino os elétrons de valência estão associados às ligações entre os átomos do material, se substituirmos um átomo deste cristal por uma impureza (um átomo dopante), tendo esta impureza um elétron de valência a mais, este elétron extra não participará das ligações associadas à estrutura cristalina [12]. A energia de ligação desse elétron é moderadamente pequena; sendo facilmente removido do átomo de impureza, tornando-se um elétron livre ou de condução [18]. A Figura 5(a) ilustra a situação descrita para um cristal de silício (Si), que é um elemento tetravalente (estado de oxidação +4), sendo dopado com um átomo de fósforo (P), que é um elemento pentavalente (estado de oxidação +5). Em um diagrama de energia como o da Figura 3, este processo de dopagem corresponde à adição de um nível de energia, associado a um orbital atômico da impureza ocupado por

um elétron, próximo à BC. Este elétron é facilmente excitado para um estado da BC, podendo ali participar de um processo de condução elétrica (Figura 5(b)), dizemos que a impureza doa um elétron BC. Tal cristal dopado com impureza doadora é chamado de tipo-*n*, dada a carga negativa do elétron [12].

Figura 5 - (a) Dopagem tipo-*n*. Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza doadora, por exemplo, o P. (b) Representação esquemática do diagrama de energia entre a BV e a BC com a inserção do nível de impureza no *band gap* de energia próximo à BC (dopagem tipo-*n*)



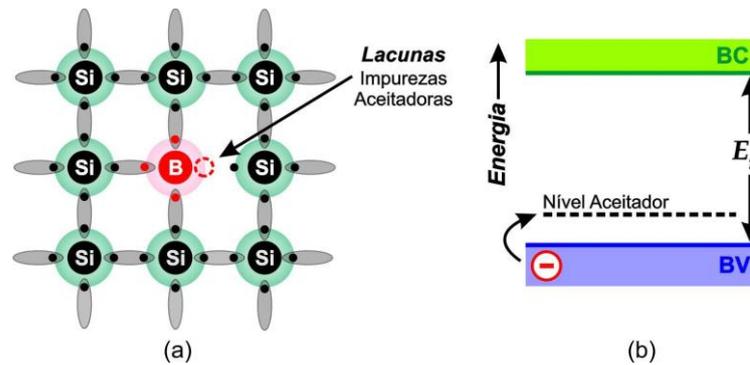
Fonte: Adaptado da referência [12].

Continuando ainda com o exemplo do Si. Por outro lado, caso a impureza tenha um elétron de valência a menos, sendo trivalente (estado de oxidação +3), ficaremos com uma ligação cristalina pendente (Figura 6(a)) que facilmente pode capturar elétrons de átomos vizinhos ou que eventualmente estejam livres na estrutura do material. No diagrama de energia essa situação é traduzida pela adição de um nível de energia, associado a um orbital atômico vazio da impureza, próximo à BV (Figura 6(b)). Assim, um elétron da BV pode agora ser promovido da BV para o orbital desocupado da impureza. Em função disso, gera-se uma lacuna na BV (Figura 6(b)), dando o nome dessa impureza de aceitadora, pois esta aceita um elétron da BV. Na presença de um campo elétrico externo, as lacunas geradas pela ausência de elétrons atuam como portadores de carga positiva. As impurezas aceitadoras produzem uma dopagem do tipo-*p*, dada a carga efetiva positiva de uma lacuna [12]. Portanto, existem dois tipos distintos de semicondutores extrínsecos, um do tipo-*n*, onde elétrons na BC são os portadores de carga majoritários do material, e do tipo-*p*, onde lacunas na BV são os portadores de carga majoritários [14].

Tais características possibilitam a produção de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semiconductor tais como diodos, transistores, detectores, células fotovoltaicas, etc [13]. De maneira extensa, os semicondutores são

empregados na indústria elétrica e eletrônica, sendo o Si o semiconductor mais amplamente utilizado [11].

Figura 6 - (a) Dopagem tipo-*p*. Modelo esquemático de um cristal de Si dopado com impureza aceitadora, por exemplo, o B (Boro). (b) Representação esquemática do diagrama de energia entre a BV e a BC com a inserção do nível de impureza no *band gap* de energia próximo à BV (dopagem tipo-*p*)



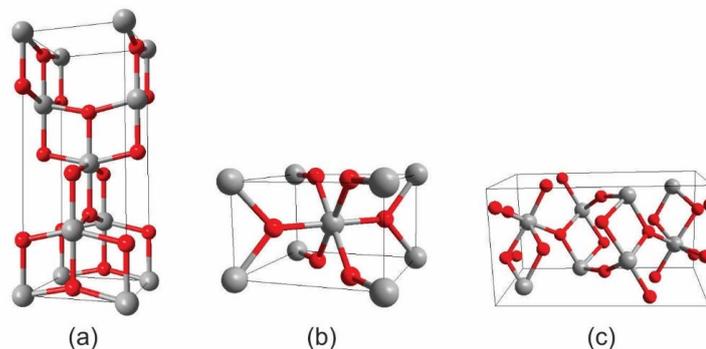
Fonte: Adaptado da referência [12].

2.2 O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

2.2.1 Propriedades físicas e químicas do TiO₂

O TiO₂ é um polimorfo³, sendo encontrado em três estruturas (fases): rutilo (estrutura cristalina tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Estas estruturas são ilustradas na Figura 7.

Figura 7 - Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias do TiO₂ nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio estão em cinza



Fonte: Do autor.

As fases anatásio e rutilo são as mais comuns, enquanto que a bruquita é encontrada raramente. As fases anatásio (grupo espacial $I4_1/amd$) e rutilo (grupo espacial $P4_2/mnm$) têm

³ Capacidade de adotar diferentes formas cristalinas sob diferentes condições de temperatura e pressão.

em comum a estrutura tetragonal, sendo que cada átomo de titânio é coordenado octaetricamente por seis oxigênios, grupo TiO_6 , sendo que na fase anatásio, o titânio se liga a quatro oxigênios a uma distância de $1,90 \text{ \AA}$, enquanto os outros dois oxigênios situam-se a uma distância de $1,99 \text{ \AA}$. Na fase rutilo os quatro oxigênios estão a uma distância de $1,95 \text{ \AA}$ do titânio, enquanto os outros dois oxigênios estão a uma distância de $1,98 \text{ \AA}$ [19].

A fase rutilo é formada em temperaturas relativamente elevadas sendo a mais estável, enquanto a fase anatásio é formada em baixas temperaturas ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) e é metaestável. Já a bruquita normalmente é instável e de baixo interesse tecnológico e acadêmico [20]. Em temperaturas relativamente elevadas a fase anatásio transforma-se irreversivelmente na fase rutilo, tal transformação envolve a quebra e a formação de novas ligações, contraindo o eixo c e diminuindo o volume da célula unitária em $\sim 8 \%$ [19]. Essa transição de fase anatásio-rutilo não apresenta uma única temperatura transição e é dependente de diferentes parâmetros [19]. Um dos fatores que influencia no processo termodinâmico e cinético de transição de fase anatásio-rutilo é o tamanho da partícula do pó de TiO_2 , quando o tamanho está em escala nanométrica a energia livre total na fase anatásio é menor que na fase rutilo. Para partículas com tamanho maiores a fase rutilo se torna mais estável devido ao aumento da contribuição do termo de volume à energia livre do sistema [21]. Entretanto, o fator mais significativo que influencia a transição de fase anatásio-rutilo é a quantidade de defeitos na sub-rede do oxigênio, mais especificamente vacâncias de oxigênio (V_{O}) [22, 23]. O rearranjo e transformação da estrutura na transição anatásio-rutilo é facilitada pelo relaxamento (diminuição da rigidez estrutural) da sub-rede de oxigênio através da presença destes defeitos [24-26]. Dessa maneira, o processamento do TiO_2 em atmosferas neutras ou redutoras favorece enormemente a transição anatásio-rutilo devido a introdução de grandes quantidades de V_{O} na estrutura do TiO_2 , propriamente grafado nessa condição como $\text{TiO}_{2-\delta}$, por outro lado o processamento do TiO_2 em atmosferas ricas em oxigênio favorece a fase anatásio, eliminando as V_{O} e elevando a temperatura da transição para a fase rutilo [27, 28]. As fases anatásio e rutilo do TiO_2 podem ser facilmente identificadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 8(a) temos os difratogramas e, na Figura 8(b) temos os espectros Raman característicos para as fases anatásio e rutilo. Observamos claramente que tanto os padrões de difração de raios X quanto os espectros Raman são muito distintos para as duas fases.

Nesse contexto a presença de impurezas e/ou dopantes é também um fator importante na relação entre as fases do TiO_2 . Na literatura encontramos vários relatos experimentais indicando que dopagens podem tanto favorecer quanto desfavorecer a

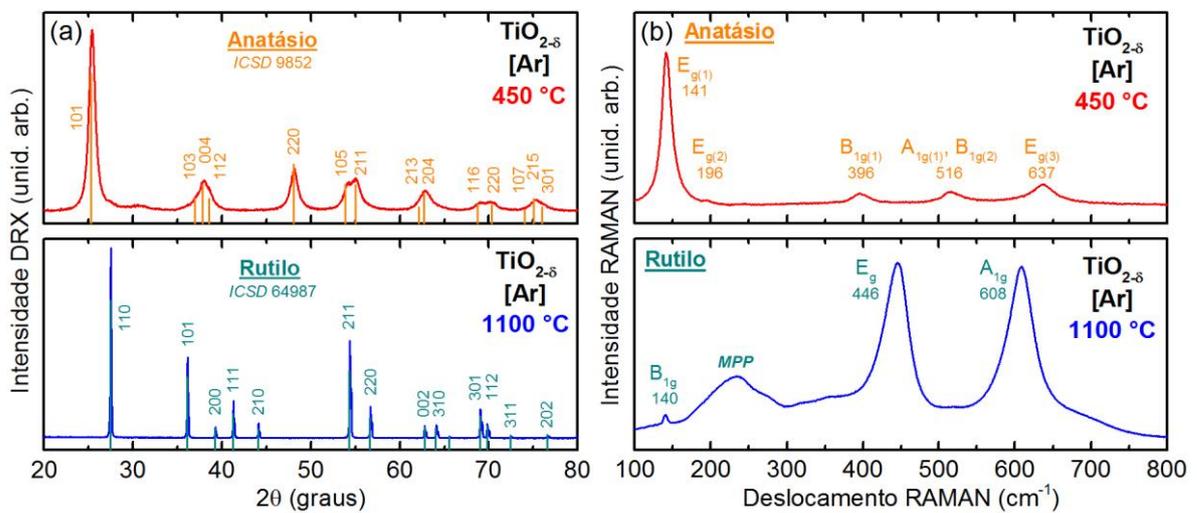
transição de fase. No caso da formação de uma solução em estado sólido de caráter substitucional⁴ (dopagem substitucional), os átomos dopantes podem entrar na estrutura anatásio do TiO₂ favorecendo ou não a formação de V_O e, assim, aumentando ou diminuindo os níveis de concentração deste defeito, promovendo ou inibindo, assim, a transição de fase. Já quando há a formação de uma solução em estado sólido intersticial⁵ (dopagem intersticial), a inserção de um elemento em um sítio intersticial acaba por impor restrições mecânicas que inibem as conformações estruturais necessárias à transição, levando, assim, a sua inibição [29-31]. Inúmeros elementos têm sido utilizados na dopagem catiônica do TiO₂, de forma geral, considerando-se uma dopagem substitucional, observa-se que cátions de estado de oxidação menor que do Ti⁴⁺ (< 4) favorecem a transição anatásio-rutilo devido à indução de V_O devido à processos de compensação de carga [22, 24-26]. Por outro lado, quando cátions com estado de oxidação maior que +4 substituem o Ti⁴⁺ na matriz anatásio do TiO₂, a dopagem, através dos mesmos processos de compensação de carga, pode levar à formação de vacâncias no sítio do cátion (V_{Ti}) ou à formação de defeitos do tipo Ti intersticiais (Ti_i) em que o Ti assume o estado de oxidação +3. Por exemplo, resultados experimentais obtidos em nosso grupo demonstram que a dopagem da matriz de TiO₂ com Co²⁺ leva à formação de V_O [32], enquanto que a dopagem com Sb⁵⁺ leva à formação de V_{Ti} [33]. Entretanto, nos dois casos independentemente, a dopagem inibiria a transição em questão [34]. Importante ressaltar que, um mesmo elemento utilizado como dopante no TiO₂, dependendo do processo de preparação, pode entrar na estrutura tanto de forma substitucional como também de forma intersticial, podendo também assumir estados de oxidação diferentes. Outro fator importante que influencia diretamente a transição de fase é o raio iônico dos dopantes. Dependendo do raio iônico do dopante, em comparação ao raio iônico do Ti⁴⁺ na fase anatásio ($r_{Ti} = 0,605 \text{ \AA}$, coordenação octaédrica $N = 6$ [35]), a inserção do dopante na matriz do TiO₂ pode produzir grandes deformações da rede cristalina mesmo em uma dopagem substitucional. Na transição anatásio-rutilo essas deformações devem ser eliminadas, ou superadas, para que a transição aconteça, de forma que, do ponto de vista energético, as deformações atuam como uma barreira de energia estabilizando a fase anatásio [22]. Apesar de não ser consenso, de maneira geral, dopantes com raios iônicos maiores que o do Ti⁴⁺ na estrutura anatásio inibem a transição de fase, enquanto que dopantes com raios iônicos menores favorecem a transição [19]. Importante ressaltar aqui

⁴ Processo em que o elemento dopante ocupa um sítio cristalino de um constituinte específico da matriz hospedeira.

⁵ Aqui o dopante ocupa um sítio intersticial da matriz hospedeira.

também que a adição de dopantes à estrutura de uma nanopartícula acarreta em perda sistemática de cristalinidade do material em si devido a diferentes fatores, o dopante pode inibir os processos de nucleação e crescimento da nanopartícula [36], ou também, como já foi mencionado acima, introduzir distorções e tensões na rede cristalina [19]. Esta perda de cristalinidade é observada diretamente através de medidas de difração de raios X, em que os picos de difração se alargam e decaem em intensidade à medida que a cristalinidade do material se deteriora [34].

Figura 8 - Amostras de TiO_2 sinterizadas em um forno do tipo mufla em atmosfera de O_2 (Ar), nas temperaturas de 450 °C e 1100 °C por um período de 4 h. (a) Difratomogramas e (b) espectros Raman das amostras de TiO_2



Fonte: Do autor.

O TiO_2 é um material abundante na natureza⁶ e, portanto, de custo relativamente baixo. O TiO_2 tem sido extensivamente estudado devido as suas interessantes propriedades químicas, elétricas e ópticas, tais como: grande estabilidade química em vários ambientes, alta temperatura de fusão (~ 1843 °C), excelente durabilidade mecânica, *band gap* indireto relativamente alto, $E_g \cong 3,2$ eV (anatásio) e 3,02 eV (rutilo), e, portanto, na forma cristalina e estequiométrica, apresenta alta transparência na faixa do infravermelho-visível do espectro eletromagnético, apresenta também alto índice de refração, $n \cong 2,51$ (anatásio) e $n \cong 2,76$ (rutilo), possui valores relativamente grandes de constante dielétrica, em torno de 40 para a fase anatásio e na faixa de 86-170 (dependendo da direção cristalográfica) para a fase rutilo [37] e grande não-linearidade óptica [38-41]. O TiO_2 , tanto na fase anatásio quanto rutilo, perde facilmente oxigênio de suas superfícies quando aquecidos na faixa de 500-700 °C [42],

⁶ Em geral o TiO_2 é obtido dos minérios: ilmenita (FeTiO_3), perovskita (CaTiO_3) e da titanita (CaTiSiO_5).

sendo bem conhecido por ser um óxido não-estequiométrico⁷, apresentando sempre alguma deficiência em oxigênio [43, 44]. A presença de V_O faz do TiO_2 um semiconductor óxido do tipo- n , estas mesmas V_O , por outro lado, podem também através do processo de compensação de carga induzir a redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} , ou mesmo a induzir V_{Ti} . Estas alterações estão associadas a mudanças drásticas na estrutura eletrônica e geométrica do TiO_2 e estão diretamente relacionadas a alta reatividade de suas superfícies [42].

Estas características têm permitido a aplicação do TiO_2 em diversas áreas de grande interesse comercial, ambiental e de saúde. Em escala nanométrica é aplicado em sistemas fotocatalíticos na degradação de poluentes ambientais [45] e na inativação de micro-organismos (antimicrobiano) [46], em estruturas nanofotônicas [47, 48]; em escala bidimensional (filmes finos) aplicados em células solares a base de corantes [49], em dispositivos de sensoriamento de gases [50] e ópticos [47] e como camada anti-refletora em elementos ópticos (lentes, espelhos e filtros) [51]. Além disso, o TiO_2 é um material não tóxico e de alta compatibilidade biológica o que o torna interessante para aplicações em implantes [52]. O TiO_2 é ainda muito utilizado em diferentes indústrias, como corante em tintas [53], em aditivos alimentícios e cosméticos [54-56], em pastas de dentes [57] e em produtos farmacêuticos [58, 59].

2.2.2 O TiO_2 e as Espécies Reativas de Oxigênio (EROs): Fotocatálise

Como colocado anteriormente, uma das importantes aplicações do TiO_2 em escala nanométrica⁸ é em processos de conversão de energia solar. Como o TiO_2 é um semiconductor de *band gap* relativamente grande ($E_g \cong 3,2$ eV (anatásio) e 3,02 eV (rutilo)), somente fótons da região do UV do espectro solar são absorvidos pelo TiO_2 promovendo elétrons da BV para a BC, formando um par elétron-buraco (e^-/h^+). O e^- e o h^+ fotogerados podem difundir para a superfície da nanopartícula e reagir com moléculas (principalmente O_2 e H_2O) adsorvidas ou em contato com a superfície do TiO_2 em processos de redução (e^-) e oxidação (h^+) (Figura 9(a)). Estes processos são denominados de fotocatalise. Estas reações de redução e oxidação

⁷ A estequiometria do dióxido de titânio nesse cenário é melhor representada por $TiO_{2-\delta}$, onde δ é a porcentagem faltante de oxigênio na estrutura do TiO_2 , ou, noutras palavras, a concentração de defeitos do tipo V_O .

⁸ Tanto em sistemas de despoluição, quanto em sistemas antimicrobianos faz se necessário termos o TiO_2 em escala nanométrica. No primeiro caso, em escala nanométrica temos mais superfície (área específica) para absorver a luz solar, bem como para entrar em contato com os poluentes no processo de degradação. No segundo caso, as nanopartículas em tamanho diminuto associam-se às membranas celulares e, em alguns casos, são internalizadas às células dos micro-organismos e através de diferentes processos acabam por inativar os patógenos.

produzem espécies reativas de oxigênio (EROs)⁹ que, sendo agentes fortemente oxidantes podem oxidar a maioria dos poluentes orgânicos e inorgânicos [60, 61, 62] e ainda serem utilizados no combate a micro-organismos indesejados, como bactérias e fungos [46]. Dentre os diferentes materiais testados em fotocatalise, o TiO₂ na fase anatásio em escala nanométrica provou ser, indubitavelmente, o de maior eficiência [63]. As equações a seguir apresentam algumas das reações de oxidação e redução mencionadas acima:



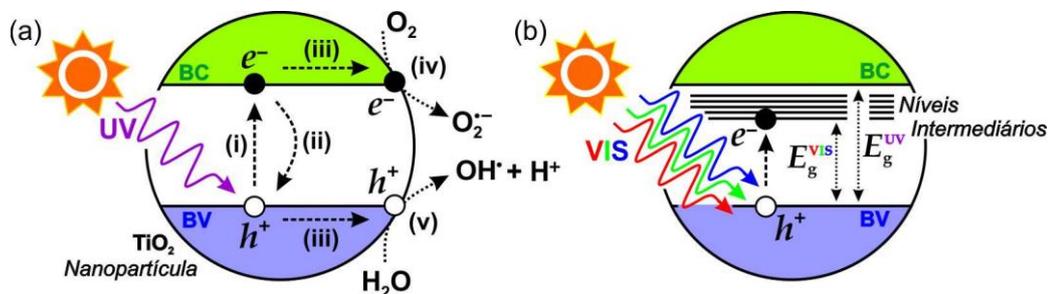
A eficiência fotocatalítica dos materiais é limitada principalmente por dois fatores, a absorção óptica (Figura 9(a): processo (i)) e os processos de recombinação (Figura 9(b): processo (ii)). Como apresentado na seção anterior, o TiO₂ estequiométrico é transparente na região do infravermelho-visível, ou seja, absorve luz na região do UV, esta característica limita a aplicação do TiO₂ em fotocatalise, pois apenas ~ 4% do espectro solar se encontra nessa região. Por sua vez, os processos de recombinação significam a perda do par elétron-buraco (e^-/h^+), os quais desencadeiam na superfície da nanopartícula as reações de redução e oxidação desejadas. Nesse contexto, várias estratégias têm sido propostas pra se aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO₂, ou seja, deslocar a sua absorção para a parte visível do espectro eletromagnético e evitar a recombinação do par (e^-/h^+). Dentre estas estratégias destacamos aqui: a engenharia de defeitos, a otimização da morfologia da nanopartícula e

⁹ As espécies reativas são átomos, moléculas, ou íons que em sua grande maioria possuem alta reatividade e constituem três classes de compostos: espécies reativas de oxigênio (EROs), espécies reativas de enxofre (EREs) e espécies reativas de nitrogênio (ERNs). As espécies reativas podem ainda ser didaticamente divididas em dois grupos: os radicais livres (principalmente o ânion superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ e os íons hidroxila OH^\bullet e hidroxiperoxila HO_2^\bullet) e os compostos não radicalares (principalmente o peróxido de hidrogênio H_2O_2). Os radicais livres são átomos ou moléculas que possuem pelo menos um elétron desemparelhado em seus orbitais externos, podendo agir como aceitadores ou doadores de elétrons, criando alterações no ambiente molecular ao seu redor. Os compostos não radicalares não possuem elétrons livres sendo, portanto, menos instáveis que os radicais livres, mas também podem reagir com moléculas na sua redondeza [61, 62].

processos de dopagem. Abordaremos os processos de dopagem de maneira mais aprofundada na seção seguinte, por hora trataremos das outras estratégias.

A engenharia de defeitos é uma importante estratégia para aumentar a eficiência fotocatalítica. Defeitos pontuais, em especial V_O , introduzem estados eletrônicos no interior do *band gap* do material diminuindo E_g e deslocando a absorção do $TiO_{2-\delta}$ da região do UV para a região do visível, aumentando, assim sua eficiência fotocatalítica (Figura 9(b)) [64-66]. Os métodos de preparo do $TiO_{2-\delta}$ se dá principalmente via tratamentos térmicos em atmosferas redutoras (hidrogênio) ou pobres em oxigênio [67], bombardeamento com partículas de alta energia [68], controle químico dos processos de síntese das nanopartículas e também, como já mencionado na seção anterior, via dopagem com elementos com estado de oxidação menores que o do titânio na estrutura do TiO_2 (Ti^{4+}).

Figura 9 - (a) Representação esquemática dos processos físicos e químicos que ocorrem na estrutura do TiO_2 mediante iluminação solar: (i) absorção de fótons de luz solar na região do UV ($E_F = hv > E_g$) e formação do par elétron-buraco (e^-/h^+); (ii) recombinação do par e^-/h^+ ; (iii) difusão dos portadores de carga até a superfície da nanopartícula; (iv) processo de redução da molécula de O_2 ; (v) processo de oxidação da molécula de H_2O . (b) Níveis intermediários no interior do *band gap* do TiO_2 devido à inserção de dopantes e/ou defeitos deslocam a absorção da região do UV para o visível do espectro eletromagnético ($E_g^{VIS} < E_g^{UV}$).



Fonte: Do autor.

Por outro lado, a forma como defeitos pontuais afetam as taxas de recombinação dos portadores fotogerados é ainda uma questão controversa. Vários autores clamam que defeitos pontuais na estrutura cristalina do TiO_2 podem capturar os portadores de cargas fotogerados (e^-/h^+) antes que estes cheguem a superfície da nanopartícula e sejam utilizados na geração de EROs, de forma que a eficiência fotocatalítica fica comprometida [69, 70]. Outro fator que também deve ser levado em consideração é a menor mobilidade¹⁰ dos portadores de cargas em materiais de cristalinidade relativamente baixa, alta concentração

¹⁰ Mobilidade elétrica (μ) é grandeza que mensura a capacidade de partículas carregadas (elétrons, prótons ou íons) se movimentarem através de um meio, em resposta à ação de um campo elétrico (E). Quando uma partícula carregada em um meio sofre a ação de um campo elétrico uniforme, a partícula é acelerada até que alcance uma velocidade de deriva (v_d) constante. A partir destes parâmetros a mobilidade é definida como: $v_d = \mu E$.

de defeitos. Uma vez fotogerados, o par e^-/h^+ deve ser separado de forma a se evitar sua recombinação, uma maior mobilidade facilita esse processo de separação. Este fator contribui significativamente para a diferença da eficiência fotocatalítica entre as fases anatásio e rutilo do TiO_2 . Sendo a fase anatásio a de maior mobilidade de portadores de carga, esta apresenta a maior eficiência fotocatalítica [71]. Assim, materiais com baixa concentração de defeitos, melhor cristalinidade, apresentam, em geral, melhor eficiência fotocatalítica devido à baixa perda de e^-/h^+ . A melhora da cristalinidade de um material é, usualmente, alcançada através da realização de tratamentos térmicos (*annealing*) em atmosferas controladas.

Entretanto, também têm sido reportado que defeitos do tipo V_O , outra vez, são eficientes em promover a separação dos portadores de cargas fotogerados (e^-/h^+) aumentando a eficiência fotocatalítica do $\text{TiO}_{2-\delta}$ [72, 73]. Ainda mais, vários trabalhos indicam que as V_O localizadas na superfície das nanopartículas são mais eficientes na separação de cargas do que defeitos localizados no interior (*bulk*) da nanopartícula [74, 75]. Aqui, V_O são defeitos de caráter doador, isto é, introduzem níveis eletrônicos no interior do *band gap* do $\text{TiO}_{2-\delta}$ perto da BC (Figura 9(b)) [76]. Uma vez que temos as V_O localizadas na superfície da nanopartícula (Figura 10(a)), teremos um perfil de banda (BC) que favorece a migração de elétrons fotogerados no interior para a superfície da nanopartícula (Figura 10(b)), aumentando assim a separação do par de portadores de cargas (e^-/h^+), diminuindo a taxa de recombinação e aumentando a eficiência fotocatalítica do $\text{TiO}_{2-\delta}$ [77, 78]. Há ainda uma condição importante, estes níveis de defeitos associados às V_O devem ser rasos o suficiente de modo que os elétrons capturados possam ser transferidos para as moléculas aceitadoras (O_2 na Figura 9(a)) adsorvidas na superfície das nanopartículas, ou seja, devem ser facilmente “consumidos” durante o processo de redução. Do contrário, o acúmulo de carga na superfície da nanopartícula promoverá um campo elétrico que, no regime estacionário, equilibrará o campo elétrico interno associado ao perfil da BC (Figura 10(b)), anulando o efeito benéfico à eficiência catalítica em si. Um outro fator interessante com relação a localização de defeitos na superfície do material fotocatalítico é que uma maior concentração de defeitos faz da superfície mais reativa e, portanto, mais interagente com o meio externo, o que facilita a adsorção das moléculas oxidativas/redutoras e das moléculas a serem degradadas (poluentes), bem como a associação da nanopartícula à membrana celular de um patógeno a ser inativado.

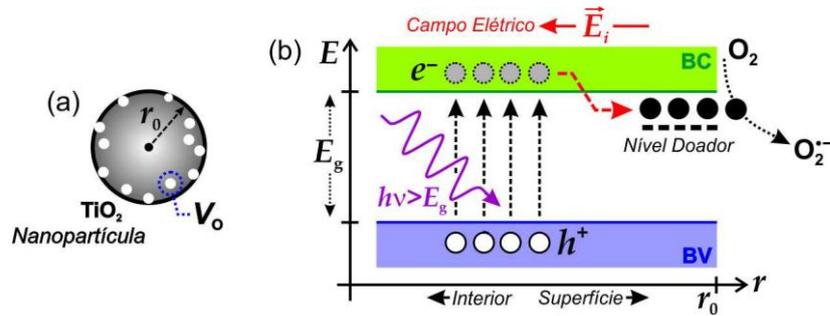


Figura 10 - (a) Nanopartícula de TiO_2 de raio r_0 com V_O predominantemente em sua superfície. (b) Diagrama de energia (E) em função da distância radial (r). As V_O introduzem níveis doadores na região próxima à superfície da nanopartícula. Elétrons (e^-) fotogerados são levados à superfície da nanopartícula pelo campo elétrico interno efetivo relacionado ao perfil da BC (junção semicondutora heterogênea tipo-I), separando o par e^-/h^+ e diminuindo a taxa de recombinação, aumentando assim a eficiência fotocatalítica

Fonte: Do autor.

Nessa mesma linha, a atividade fotocatalítica de um material é também significativamente dependente da morfologia da nanopartícula. Tanto processos de separação do par e^-/h^+ fotogerados [79], quanto a disponibilidade de sítios ativos são dependentes da morfologia da nanopartícula. Para o TiO_2 as facetas $\{001\}$ são mais reativas e apresentam eficiência fotocatalítica muito superior às as facetas $\{101\}$, que são as facetas energeticamente mais favoráveis [80, 81]. Em particular, a eficiência fotocatalítica do TiO_2 na fase rutilo para diferentes facetas correlaciona-se diretamente com a mobilidade de portadores de cargas associadas a estas mesmas diferentes facetas [71]. Enquanto que a cristalinidade e a concentração de defeitos podem ser afetadas por tratamentos térmicos a posteriori, a morfologia de pós nanométricos é principalmente determinada pelas condições de preparação do material.

2.2.3 TiO_2 dopado para Fotocatálise

Nesta seção vamos nos dedicar à dopagem do sítio do cátion (Ti). Existe uma grande bibliografia a respeito da dopagem do sítio do ânion (O). Para uma visão mais abrangente sobre o tema recomendamos a leitura do artigo de revisão sobre o tema de Bai *et al.* [70].

As propriedades dos materiais podem ser manipuladas via processos de dopagem, como foi ilustrado para o silício (seção 2.1) de forma a otimizarmos determinada característica relacionada a uma funcionalidade específica desejada [82]. Tendo em mente a aplicação do TiO_2 em fotocatalise, os processos de dopagem são utilizados no sentido de introduzir níveis eletrônicos no interior do *band gap* do TiO_2 de forma a deslocar a absorção de luz da região do UV para a região visível do espectro eletromagnético (Figura 9(b)), da

mesma maneira que determinados defeitos podem fazer [65, 66]. A substituição do Ti^{4+} por íons metálicos com elétrons de valência d^n na estrutura cristalina do TiO_2 introduz níveis de energia dentro do *band gap* do TiO_2 , os quais permitem transições eletrônicas a partir destes níveis para a BC do TiO_2 mediante absorção de fótons na região do visível (Figura 9(b)) [83]. Por exemplo, Bae *et al.* demonstraram que a dopagem do TiO_2 com Co^{2+} e o Cr^{3+} reduz o *band gap* do TiO_2 na fase anatásio de 3,2 eV para 1,82 e 2,31 eV, respectivamente [84]. Aqui podemos citar ainda trabalhos envolvendo metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [85], Fe^{3+} [86, 87], Mo^{5+} [88, 89], e, em especial, elementos da família dos lantanídeos (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} e Er^{3+}) [90]. No caso dos lantanídeos são os orbitais $4f$ que se apresentam dentro do *band gap* próximos da BC do TiO_2 .

Contudo, a inclusão de dopantes à estrutura do TiO_2 inevitavelmente introduz defeitos na estrutura que podem afetar a eficiência fotocatalítica do material tanto de maneira negativa, quanto positiva. Vejamos, a dopagem tipo-*p* é obtida com a introdução de cátions que possuem estados de oxidação menores que o do Ti^{4+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ln^{3+}) na estrutura do TiO_2 , enquanto que a dopagem tipo-*n* é obtida com a adição de cátions com estados de oxidação maiores que +4 (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}). Porém, os íons dopantes, da mesma maneira que defeitos pontuais descritos na seção anterior, podem capturar portadores de carga foto-gerados (e^-/h^+) de forma a comprometer a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . Especificamente, dopantes do tipo-*p* atuam como centros aceitadores que capturam elétrons (e^-), uma vez negativamente carregado, estes centros atraem buracos (h^+) fomentando o processo indesejado de recombinação [91]. No sentido oposto, dopantes do tipo-*n* atuam como centros doadores. Por outro lado, os níveis de energia introduzidos no interior do *band gap* são idênticos aos níveis de defeitos, de modo que se concentramos espacialmente os dopantes nas regiões próximas à superfície da nanopartícula, podemos conseguir o mesmo efeito ao descrito para as V_O na seção anterior (Figura 10). Com a vantagem de que com os dopantes podemos estender o raciocínio para níveis aceitadores em uma dinâmica semelhante para os buracos na BV. Ainda mais, como já apresentamos na seção 2.2.1, quando da discussão a respeito da transição de fase anatásio para o rutilo, estes mesmos dopantes, ao invés de contribuírem com portadores de cargas às BC e BV, podem levar à formação de defeitos do tipo vacâncias devido a efeitos de compensação de carga¹¹. Assim, a dopagem com elementos com estado de oxidação menores que +4 podem introduzir V_O no sistema

¹¹ Qual dos efeitos se obtém com a dopagem, variação das densidades de portadores ou formação de defeitos, qual é mais ou menos favorável, é uma questão energética. Em geral, os dois efeitos ocorrem em proporções diferentes determinadas pelos seus custos energéticos. Aqui cálculos de primeiros princípios nos auxiliam a obter informações a respeito [80].

que, uma vez localizadas nas regiões próximas à superfície da nanopartícula, além de ajudarem a deslocar a absorção do TiO_2 para a região do visível com seus níveis de defeitos no interior do *band gap*, também auxiliariam na diminuição da taxa de recombinação dos portadores de carga foto gerados (e^-/h^+).

3 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

No contexto apresentado no capítulo anterior o objetivo central deste trabalho de pesquisas é o de preparar amostras em escala nanométrica de $\text{TiO}_{2-\delta}$ dopadas com elementos da família dos lantanídeos, mais especificamente o Gd^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$) e o La^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) para aplicações em fotocatalise.

A justificativa para a escolha dos lantanídeos se fundamenta em vários pontos. Inicialmente, os lantanídeos apresentam raio iônico ($r_{\text{Gd}} = 0,938 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}} = 1,032 \text{ \AA}$) maior que o do Ti ($r_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$) de forma que a sua inserção na estrutura do TiO_2 promoverá distorções que favorecerão a fase anatásio (de maior atividade fotocatalítica). Esta mesma característica nos permite inferir que a concentração dos dopantes será maior na superfície da nanopartícula do que no seu interior, já que a difusão dos dopantes pela estrutura do TiO_2 será relativamente pequena. A concentração dos dopantes na superfície nos traz três potenciais benefícios. Primeiramente, o estado de oxidação do Gd e do La é +3, ou seja, os dopantes podem ser considerados como dopantes do tipo-*p*, introduzindo níveis aceitadores próximo a BV, por outro lado, os estados *4f* do Gd^{+3} e do La^{+3} encontram-se no interior da *band gap* do TiO_2 próximos à BC [92], de forma que a redução do *band gap* com a dopagem pode ser duplamente efetiva. Como dito anteriormente, por compensação de carga a dopagem da estrutura do TiO_2 com elementos com estado de oxidação menor que +4 favorece também a formação de V_{O} , que, como colocado anteriormente, uma vez localizadas na superfície da nanopartícula, são altamente favoráveis à eficiência fotocatalítica. Ainda, os lantanídeos são conhecidos por formarem facilmente complexos com bases de Lewis (ácidos, aminas, aldeídos, álcoois, tióis etc.) através da interação destes grupos funcionais e os orbitais *f* dos lantanídeos [93, 94]. Dessa forma, os lantanídeos incorporados na superfície da nanopartícula de TiO_2 potencialmente podem se ligar mais facilmente às moléculas que se quer degradar, aumentando a adsorção (concentração) destas na superfície da nanopartícula e assim aumentando a eficiência fotocatalítica do material [93]. Por fim, objetivamos a dopagem do TiO_2 com o Gd^{3+} e o La^{3+} a título de comparação. Os dois elementos possuem características químicas muito semelhantes, entretanto a distribuição eletrônica dos dois é distinta e bem particular [95]. O La^{3+} , primeiro elemento da família, tem a seguinte distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^0 5d^1 6s^2$, enquanto que o Gd^{3+} possui os orbitais *4f* preenchidos exatamente pela metade, assim $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, o que confere ao Gd^{3+} uma maior estabilidade. Quando o Gd^{3+} captura um elétron em um de seus orbitais *4f*, a configuração eletrônica é destruída e a estabilidade energética diminui [96]. Nessa condição o elétron capturado pode

ser facilmente transferido para moléculas aceitadoras adsorvidas na superfície da nanopartícula (O_2 na Figura 9(a)). Ou seja, a configuração eletrônica, orbitais $4f$ preenchidos pela metade, faz do Gd^{3+} , em comparação com o La^{3+} , um elemento mais eficiente na separação e transferência dos portadores de carga foto gerados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

Para a produção de materiais óxidos existem vários métodos empregados e constantemente desenvolvidos. Como explicitado anteriormente, o método de preparo influencia diretamente nas propriedades finais desses materiais. Os métodos sol-gel, condensação a gás inerte, evaporação por plasma, spray pirólise, técnicas hidrotérmicas, deposição química a vapor, processo aerossol e precursores poliméricos são, como exemplo alguns dos métodos mais amplamente utilizados [97]. Nesse trabalho utilizaremos o método dos precursores poliméricos descrito a seguir.

4.1.1 Métodos dos Precursores Poliméricos

Dentre os vários métodos de síntese utilizados para preparação de óxidos, o método dos precursores poliméricos¹² tem sido muito utilizado. Entre as suas vantagens destacamos a obtenção de materiais em escala nanométrica, alta pureza e homogeneidade química de preparação. O método polimérico utiliza-se de um ácido policarboxílico¹³, como o ácido cítrico, para formar um quelato¹⁴ estável solúvel em água, partindo dos sais solúveis do metal de interesse, o citrato metálico [98]. O citrato metálico é submetido a uma temperatura de 100 °C para então adicionar um póliálcool¹⁵, como o etilenoglicol, levando à reação de poliesterificação, onde os quelatos reagem com o álcool formando ésteres¹⁶ e água. O composto formado é aquecido para remover o excesso de solventes (como a água) e então uma resina polimérica é formada. A preparação adequada do precursor dá origem a um gel quimicamente homogêneo com respeito à distribuição dos cátions, quer por sua vez determina a homogeneidade composicional da amostra a ser preparada [99-101]. A resina é novamente aquecida a uma temperatura mais elevada para remover os resíduos orgânicos e

¹² O termo polímero quer dizer muitas unidades, onde o sufixo mero significa unidade, neste contexto, o termo mero se refere a um grupo unitário de átomos ou moléculas. Os polímeros equivalem a uma cadeia de moléculas. A maioria dos polímeros, líquidos ou sólidos, são à base de carbono. Os plásticos são materiais compostos principalmente de polímeros naturais e modificados, ou por polímeros fabricados artificialmente e que, em geral, contêm aditivos, tais como fibras, pigmentos, cargas, entre outros, que podem melhorar ainda mais suas propriedades.

¹³ Em química orgânica, ácidos carboxílicos, ácidos orgânicos, são oxiácidos orgânicos caracterizados pela presença do grupo carboxila, em fórmulas químicas, esses grupos são tipicamente representados como COOH ou CO₂H.

¹⁴ Um *quelato* é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura de compostos orgânicos.

¹⁵ Álcool com vários grupos hidroxilas (OH).

¹⁶ Classe de compostos orgânicos derivados da reação de ácido com álcool. Os ésteres mais comuns que se encontram na natureza são as gorduras e os óleos vegetais, os quais são ésteres de glicerol e de ácidos graxos.

então os metais combinam-se quimicamente para formar o composto desejado. Maiores proporções de ácido cítrico em relação ao metal levam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica, possibilitando maior homogeneidade e menor interação entre os íons, que por sua vez não possibilita a formação de *clusters*¹⁷ de íons metálicos. Estas reações ocorrem em meio aquoso sem a necessidade de atmosfera especial ou de vácuo.

Neste processo químico há a possibilidade do controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos com custo benefício relativamente baixo, pois a preparação não necessita de aparelhagem sofisticada. Outro fator importante diz respeito ao controle do potencial hidrogeniônico (pH) da solução precursora; através da variação do pH pode-se obter estruturas com graus de agregação diferentes [102], o que do ponto de vista da engenharia microestrutural, como colocado anteriormente, pode surtir efeito significativo nas propriedades térmicas do produto final obtido.

No procedimento básico de preparação primeiramente diluímos o ácido cítrico em água destilada, nesse processo os grupos carboxílicos localizados nas extremidades das moléculas de ácido cítrico liberam átomos de hidrogênio na solução. Aqui os grupos carboxílicos atuam como catalizadores. Na sequência os nitratos metálicos são adicionados à solução. As moléculas de ácido cítrico reagem com estes nitratos formando os citratos metálicos a partir de ligações do tipo covalente entre metais e oxigênios dos grupos carboxílicos, liberando ácido nítrico, reduzindo o pH da solução. Essas moléculas de ácido nítrico, por sua vez, atuam como catalizadores no processo de esterificação envolvendo o etilenoglicol e os citratos metálicos, formando a rede polimérica. Por outro lado, as moléculas de ácido nítrico podem também induzir diretamente a quebra das moléculas de etilenoglicol, de modo a diminuir a eficiência do processo de esterificação. Com essa questão em mente, um ponto de equilíbrio usualmente é alcançado empiricamente via correção do pH da solução mediante adição de uma base (amônia por exemplo), a fim de otimizar o processo e, conseqüentemente, com respeito aos cátions, obter melhor distribuição na rede polimérica da resina formada.

Finalmente, a resina é calcinada à temperaturas moderadas, entre 250 e 300 °C, liberando água e provocando rompimento de ligações químicas de compostos orgânicos, de forma a obter o *puff* carbonizado, que então, é desaglomerado e submetido a tratamentos térmicos em temperaturas relativamente altas, entre 750 e 850 °C para decomposição e

¹⁷ *Clusters*: ligação metal-metal em escala nanométrica.

liberação de resíduos orgânicos, afim de, obter amostras com alto grau de pureza e com a estequiometria desejada.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nessa seção serão apresentadas as técnicas que foram utilizadas na caracterização dos materiais objetos de estudo desta dissertação, a saber: termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de reflectância difusa (RFD).

4.2.1 Análises Térmicas

As técnicas de análise térmica são baseadas na medida das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura. Empregaremos duas técnicas de análise térmica para estudar as reações de decomposição das resinas e dos pós: a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA).

A termogravimetria é uma técnica em que a variação de massa de uma substância é registrada em função da temperatura e/ou do tempo. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. As análises de TG, permitirão identificar a temperatura onde há eliminação da matéria orgânica e a formação do óxido em questão.

Já a técnica de DTA consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura do sistema como um todo ou do tempo. Aqui o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura é registrado em função da temperatura do sistema global, ou seja, a variação de entalpia (ΔH) do sistema. Nas medidas de DTA geralmente utiliza-se alumina como material de referência, e um gás inerte é utilizado durante as medidas. As análises de DTA permitirão identificar os eventos exotérmicos ($\Delta H < 0$), que serão característicos principalmente da combustão da matéria orgânica presente na resina usada, e eventos endotérmicos ($\Delta H > 0$) referentes à cristalização do material e estudar o comportamento estrutural do composto na faixa de temperatura proposta, observando a temperatura de formação das diferentes fases cristalinas ou formas polimórficas, possíveis no material preparado.

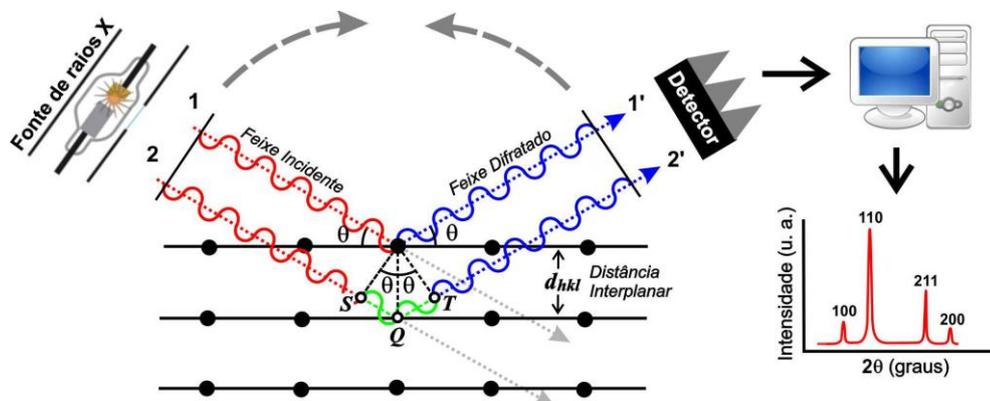
4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX), dentre as técnicas de caracterização de materiais, é a mais indicada para a determinação da estrutura cristalina de materiais. Materiais em estado sólido em fase cristalina possuem distância interatômica da mesma ordem que o comprimento de onda dos raios X [103, 104], de forma que estes podem difratar na estrutura. Os raios X são radiação eletromagnética de comprimento de onda curto (10^{-5} – 10^2 Å), e são produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons em orbitais internos nos átomos. Classicamente, quando o raio X passa por um material, o vetor elétrico da radiação eletromagnética interage com os elétrons dos átomos deste material, sendo assim espalhado, difratado pela rede cristalina. Podem ocorrer interferências destrutivas e construtivas entre os raios X difratados em diferentes centros espalhadores. Para que tenhamos interferência construtiva em um detector colocado ao longo da direção de espalhamento (Figura 11), a diferença de caminho óptico entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda da radiação. Assim

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta, \quad (7)$$

onde n é um inteiro conhecido, λ o comprimento de onda, d_{hkl} a distância entre os planos paralelos (distância interplanar) e θ é o ângulo de incidência [103, 104]. A Equação (7) é conhecida como Lei de Bragg.

Figura 11 - Diagrama ilustrativo de como a estrutura cristalina (mostrado esquematicamente como grade de difração) pode ser determinada através de difração de raios X. Detector fica orientado de modo que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de detecção. O detector relata a intensidade (I) de fótons de raios X difratados a medida que se move, então o padrão de raios X é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos. Nos ângulos onde a equação de Bragg é satisfeita obtemos picos de interferência construtiva. A altura do pico é uma função da interação dos raios X com o cristal e a intensidade da fonte



Fonte: Do autor.

Uma vez satisfeita a Lei de Bragg, ocorrerá um feixe difratado de máxima intensidade, um pico de difração, que é dependente do número de elétrons no átomo. Por outro lado, se esta Lei não for satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva, produzindo um feixe difratado de baixíssima intensidade. Quando uma amostra é preparada sob a forma de pó fino, sempre haverá algumas partículas de pó (cristais) com planos (hkl)¹⁸ orientados segundo o ângulo θ adequado, de modo que satisfaça a Lei de Bragg, gerando um feixe difratado com ângulo 2θ em relação ao feixe incidente. Em um *difratômetro*, um detector móvel de raios X registra os ângulos 2θ , conforme o feixe é difratado, fornecendo um padrão de difração característico da amostra do material. Assim, sua identificação é possível através das posições angulares e intensidades relativas entre os picos difratados. O ICDD (*International Center for Diffraction Data*) é um banco de dados, com sede nos Estados Unidos da América, que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades física de compostos cristalinos. Como esse banco de dados é continuamente atualizado, é possível a identificação dos compostos cristalinos por comparação dos difratogramas com padrões de difração de fases individuais disponibilizados. Atualmente são disponíveis informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos. A relação única entre esses padrões de difração e as estruturas cristalinas fornece uma ferramenta poderosa para identificação química dos pós e materiais policristalinos.

Uma ferramenta poderosa associada à técnica de difração de raios X é o método de refinamento Rietveld. Através desta técnica podemos extrair diversas informações contidas no padrão de difração de um material, como posições atômicas, parâmetros de rede, fatores de temperatura, taxas de ocupação. A seguir, será feita uma descrição teórica fundamentada na referência [105] a respeito do método de Rietveld. Como estudante de doutorado na Universidade da Austrália Ocidental entre os anos de 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld se tornou familiarizado com técnicas de difração de raios X e de nêutrons por meio de experimentos conduzidos no primeiro reator nuclear da Austrália, o HIFAR (*High Flux Australian Reactor*). A ênfase do seu trabalho era em difração de monocristais porque o método de difração de pó era considerado inferior, particularmente para o refinamento de estruturas. Foi durante esse período que os computadores começaram a ser utilizados no campo das pesquisas científicas, tornando possível o cálculo de complexos fatores de estruturas e densidades eletrônicas. Após finalizar seu doutorado, Rietveld se juntou a um grupo onde construíram um difratômetro de nêutrons com ênfase em técnicas de difração de pó, pois era muito difícil conseguir monocristais dos materiais interessados por eles. A

¹⁸ Índices de Miller: notação abreviada para descrever as direções em uma célula unitária.

primeira estrutura determinada era simples e altamente simétrica, os picos foram bem resolvidos e as intensidades integradas facilmente obtidas. No entanto, para compostos complexos e de baixa simetria, a sobreposição dos picos era muito grande, tornando praticamente impossível separá-los. Para contornar esse problema, a resolução do difratômetro foi aumentada utilizando-se um comprimento de onda de 2,6 Å, o que se mostrou muito eficiente, mas não a tal ponto de resolver picos muito sobrepostos. A solução foi refinar a estrutura considerando não apenas as intensidades individuais de cada pico, mas também grupos de picos sobrepostos. Isso funcionou bem, mas mesmo assim, parecia que toda a informação contida no perfil desses picos sobrepostos estava perdida. Esse era o principal problema do método das intensidades integradas. Rietveld percebeu aqui que seria possível construir um difratograma considerando as intensidades individuais de cada passo, ao invés das intensidades integradas a partir de técnicas computacionais. Assim, passou a refinar parâmetros relacionados com a forma do pico juntamente com a estrutura cristalina. A primeira apresentação do método foi feita no 7º Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscow em 1966 [106], porém não teve resposta da comunidade científica. Somente com a publicação do seu trabalho seminal em 1969 [107] que obteve repercussão. Até então, o método era usado apenas para refinar estruturas a partir de dados de difração de nêutrons com comprimento de onda fixo. Foi sugerido por Rietveld em seu artigo de 1969, que o método poderia ser aplicado também para difração de raios X, mas foi apenas em 1977 que tornou-se amplamente aceita sua aplicação para tratar dados de difração de raios X assim como de nêutrons.

O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica ao padrão de difração, minimizando a diferença entre os pontos experimentais e calculados pelo método dos mínimos quadrados. É importante ressaltar que o método de Rietveld não é um método de determinação de estruturas e sim de refinamento, portanto, um modelo inicial razoável é necessário. A quantidade a ser minimizada (S_y) é a seguinte função

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (8)$$

Aqui $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo, e a soma é realizada sobre todos os pontos.

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada no i -ésimo passo, de modo que, o padrão de difração de um determinado material pode ser pensado como uma coleção de picos individuais, cada um contendo uma altura, posição, largura, intensidade caindo lentamente com a distância e possuindo uma área integrada

proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura ($|F_K|^2$ definido mais adiante). As intensidades são determinadas, teoricamente, à partir dos valores calculados do $|F_K|^2$ obtidos do modelo estrutural, da seguinte forma

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}. \quad (9)$$

Onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller, L_K contém os fatores de Lorentz (surge do fato do feixe não ser monocromático e nem paralelo) de polarização (surge do fato do feixe não ser polarizado) e de multiplicidade que deve ser introduzido para corrigir a sobreposição de feixes difratados oriundos de famílias de planos (hkl) distintos, porém com a mesma distância interplanar d , ϕ é a função de perfil que é usada para modelar a forma do pico, P_K é a função para corrigir orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura e y_{bi} é a intensidade do *background* no i -ésimo passo, que pode ser obtida de uma função específica cujos parâmetros são refináveis.

O termo mais importante no cálculo das intensidades é o fator de estrutura, que é definido da seguinte maneira

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (10)$$

Onde h, k, l são os índices de Miller, x_i, y_i, z_i são as coordenadas do j -ésimo átomo da célula unitária, N_j é a taxa de ocupação do j -ésimo átomo, f_j é o fator de forma atômico ou fator de espalhamento, que corresponde a intensidade do raio X difratado por um único átomo do cristal e, por fim, M_j é dado por

$$M_j = 8\pi u_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2; \quad (11)$$

em que temos u_j^2 é o valor quadrático médio do deslocamento térmico (fator de temperatura) do j -ésimo átomo da célula unitária. Esse parâmetro é introduzido para contabilizar uma atenuação do raio X difratado devido à temperatura;

Analisando as equações (9) e (10) podemos entender a relação existente entre refinamentos estruturais obtidos de dados de difração de raios X e de nêutrons. A única diferença significativa está no fator f_j inserido na equação (10). Raios X são espalhados quase que exclusivamente pelos elétrons entorno do núcleo atômico, ou seja, em uma região da ordem de alguns angstroms de diâmetro, já os nêutrons, são espalhados pelos núcleos atômicos devido às forças nucleares de curto alcance. Portanto, a região de espalhamento dos raios X é da ordem de 10^4 vezes maior que a região na qual os nêutrons são espalhados. Em ambos os casos, o fator de espalhamento possui a forma da transformada de Fourier da

distribuição de carga da região espalhadora¹⁹, o resultado é que o fator de espalhamento para os raios X varia bruscamente dentro da faixa $\sin\theta/\lambda$, onde observações típicas são realizadas, com comprimento de onda entre 0,5 – 2,5 Å. No entanto, a transformada de Fourier considerando a região muito mais compacta para o espalhamento dos nêutrons não varia tanto assim dentro da faixa de observação, logo, o fator de espalhamento (atômico nesse caso) para os nêutrons, é efetivamente constante.

A função de perfil ϕ , usada para modelar a forma dos picos, leva em consideração efeitos instrumentais e características da amostra. Diversas funções estão presentes nos programas de refinamento, a seguir, iremos descrever a função pseudo-Voigt que tem sido amplamente utilizada com sucesso. Essa função consiste em uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, sendo definida da seguinte forma

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (12)$$

Onde η (termo de mistura) é um parâmetro refinável. L e G são as funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente. Estas são dadas por

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]. \quad (14)$$

Aqui $C_1 = 4$ e $C_0 = 4 \ln 2$ são constantes de normalização. O termo H_K corresponde a largura à meia altura (FWHM) do K -ésimo pico de Bragg, sendo dada pela equação de Caglioti

$$H_K^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W. \quad (15)$$

U , V , e W são parâmetros refináveis. Existe também uma modificação muito interessante da função pseudo-Voigt, cuja principal diferença está no cálculo da largura à meia altura. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada possui uma expressão análoga à equação (15) para cada componente lorentziana (H_{KL}) e gaussiana (H_{KG}), permitindo relacionar o alargamento dos picos com características físicas da amostra (tamanho do cristalito e deformações na rede).

É necessário ainda termos critérios para avaliarmos se o refinamento está procedendo de forma satisfatória, por isso, os usuários do método Rietveld desenvolveram alguns

¹⁹ Explicitamente é dado por $f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rho_j(\vec{r}) d\vec{r}$. Portanto depende não só do comprimento de onda, mas também dos detalhes da distribuição de carga do íon que ocupa uma determinada posição na rede cristalina.

parâmetros que podem ser usados para determinar a qualidade do ajuste. De um ponto de vista estritamente matemático, o mais relevante de todos é o parâmetro R_{wp} (os índices vêm do inglês *weight pondered*). R_{wp} é dado por

$$R_{wp}(\%) = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Observemos que R_{wp} possui no numerador o termo S_y . Outro fator muito utilizado é o chamado “*Goodness of Fit*”,

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P} \quad (17)$$

Onde N é o número de pontos usados no refinamento e P corresponde ao número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo da unidade (refinamento perfeito) melhor a qualidade do ajuste, portanto, esse fator deve diminuir à medida que o refinamento progride. Entretanto, tanto R_{wp} quanto χ^2 apesar de fornecem informações a respeito do perfil do difratograma ajustado, nenhum deles está relacionado com a qualidade do modelo estrutural. Para isso, é necessário calcular o parâmetro R_B . Este parâmetro é função das intensidades integradas e está diretamente associado com a estrutura cristalina. R_B é definido por

$$R_B(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i}. \quad (18)$$

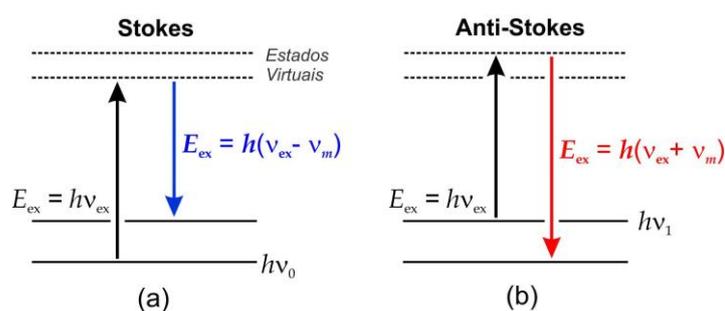
Aqui I_i e I_{ci} são as intensidades integradas observadas e calculadas do i -ésimo pico, respectivamente. É também imperativo o uso de critérios gráficos para a análise da qualidade do ajuste, permitindo identificar imediatamente erros grosseiros (como um modelo estrutural errado) que não seriam verificados apenas com tabelas numéricas. Finalmente, cabe ao experimentador tomar certos cuidados durante a obtenção dos dados de difração, tais como: realizar a medida em um amplo intervalo 2θ , passo angular pequeno com um alto tempo de contagem, e se certificar que a amostra está bem pulverizada no porta amostra para evitar efeitos de orientação preferencial.

4.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Em 1928, o físico indiano *Chandrasekhara Venkata Raman* descobriu que uma fração da radiação eletromagnética incidente sobre moléculas era espalhada com um comprimento de onda diferente daquele do feixe incidente, e que os deslocamentos em comprimentos de

onda dependiam das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo deslocamento [108]. Raman utilizou, nessa época, a luz solar como fonte, um telescópio como coletor, e o detector foi seu olho [109]. Essa descoberta rendeu a Raman o prémio Nobel de física em 1931. Os espectros Raman são obtidos irradiando-se a amostra com uma fonte potente de radiação eletromagnética monocromática, um laser. Estes espectros fornecem indicações dos tipos de ligações que estão presentes em uma molécula ou em um sólido [110, 111]. Na Figura 12, uma amostra é irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$ ²⁰. Se o comprimento de onda de excitação é distante de uma banda de absorção então a excitação envolve *estados virtuais*. Uma molécula no nível vibracional fundamental ($m = 0$) absorve o fóton de energia $h\nu_{ex}$ e pode reemitir um fóton de energia $h(\nu_{ex} - \nu_m)$ ²¹ ou seja, a radiação espalhada é de frequência menor que a radiação de excitação. Essa radiação é chamada de *espalhamento Stokes* (Figura 12(a)). Contudo, se a molécula encontra-se já no nível vibracional excitado ($m = 1$) pode também espalhar fótons com energia $h(\nu_{ex} + \nu_m)$, ou seja, a radiação espalhada é de frequência maior que a radiação de excitação. Essa radiação é chamada de *espalhamento anti-Stokes* (Figura 12(b)). Em ambos os casos a intensidade espalhada é pequena, cerca de 10^{-5} da intensidade da luz incidente. Também ocorre o espalhamento elástico com emissão de um fóton de mesma energia da do fóton de excitação, $h\nu_{ex}$, ou seja, com a mesma frequência do feixe incidente. Essa radiação é chamada de *espalhamento Rayleigh*.

Figura 12 - Excitação a um nível virtual e subsequente emissão de um fóton de energia (a) menor, *Stokes*, e (b) maior, *anti-Stokes*



Fonte: Adaptado da referência [108].

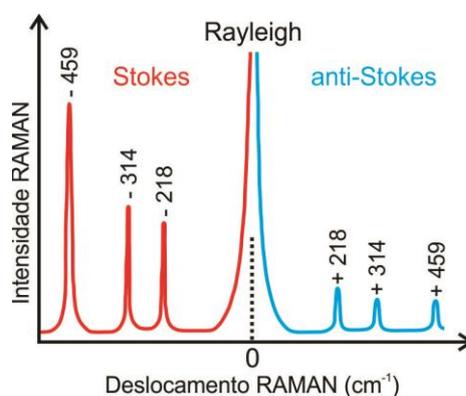
A Figura 13 nos mostra, como exemplo, um espectro obtido por espalhamento Raman para o CCl_4 . Alguns fótons aparecem em frequências mais baixas e outros com frequências mais altas que a da luz incidente, as diferenças em frequência, os deslocamentos de energia,

²⁰ h é a constante de Planck e ν a frequência.

²¹ ν_m é a frequência vibracional da molécula no estado m .

correspondem às frequências vibracionais do CCl_4 . Tanto acima quanto abaixo da frequência incidente, observamos os mesmos modos vibracionais, entretanto a parte do espectro no lado de maior energia da linha de excitação é menos intenso (porque, uma vez em equilíbrio térmico, há menos moléculas nos estados de energia excitados – condição necessária para observação do espalhamento associado ao modo anti-Stokes). Sabendo os modos de vibração do material, podemos identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter informações a respeito dos elementos que o compõe.

Figura 13 - Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente



Fonte: Adaptado da referência [112].

4.2.4 Microscopia Eletrônica

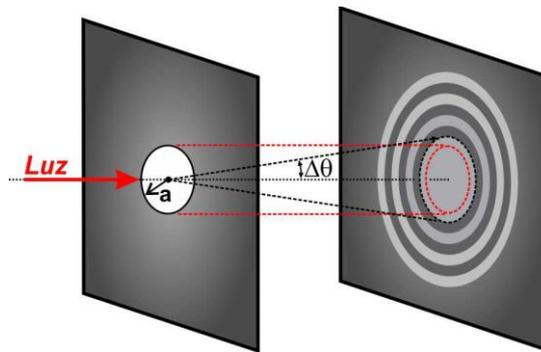
A discussão inicial desta seção está fundamentada na referência [113].

No estudo e na caracterização dos materiais, o exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil [114]. Em dispositivos ópticos, de um modo geral, a luz proveniente de um ponto do objeto atravessa várias lentes, diafragmas, etc., de modo que, por mais que as aberrações²² sejam corrigidas, a imagem projetada em um determinado anteparo não é puntiforme, e isso ocorre devido à limitação fundamental imposta pela difração da luz nas aberturas circulares que a luz atravessa. Considerando uma abertura circular de raio a , com incidência perpendicular, a figura de difração é simétrica em torno do eixo da abertura,

²² Uma aberração óptica é um desvio do desempenho de um sistema óptico a partir das previsões da óptica geométrica paraxial. Em um sistema de imagem, ela ocorre quando a luz de um objeto pontual não converge para (ou não diverge de) um único ponto depois da transmissão através do sistema. As aberrações ocorrem porque a teoria paraxial simples não é um modelo completamente exato do efeito de um sistema óptico sobre a luz, e não devido às falhas nos elementos ópticos.

consistindo de círculos concêntricos claros e escuros (Figura 14). O círculo claro central é denominado de disco de *Airy*.

Figura 14 - Ilustração da difração da luz por um orifício circular. O disco central brilhante que contém cerca de 84 % da intensidade incidente, é chamado de disco de *Airy* é delimitado em preto



Fonte: Adaptado da referência [113].

Um resultado importante obtido por meio da aplicação do princípio de *Huygens-Fresnel*²³ à abertura é o valor do raio angular do máximo central, dado pela fórmula de *Airy*,

$$\text{sen } \theta \cong \theta = 0,61 \frac{\lambda}{a} \quad (19)$$

onde a é o diâmetro da abertura e λ o comprimento de onda. Desta forma, se dois pontos estão muito próximos, ou duas aberturas, seus discos centrais brilhantes (disco de *Airy*) irão se sobrepor e veremos apenas uma mancha luminosa, e conseqüentemente não adianta ampliar a imagem, pois não iremos separar os pontos. Em outras palavras, a superposição entre as figuras de difração dos dois pontos é tão grande que os dois pontos não podem ser distinguidos. O critério de Rayleigh, que é empregado para definir a resolução de um instrumento ótico, diz que: para que as imagens de dois pontos incoerentes possam ser separadas, basta que o máximo central de difração vinculado a uma delas coincida com o primeiro mínimo da outra. Portanto, a menor distância angular entre dois pontos que um dispositivo ótico consegue resolver é dada pela Equação (18). A Figura 15 ilustra, em

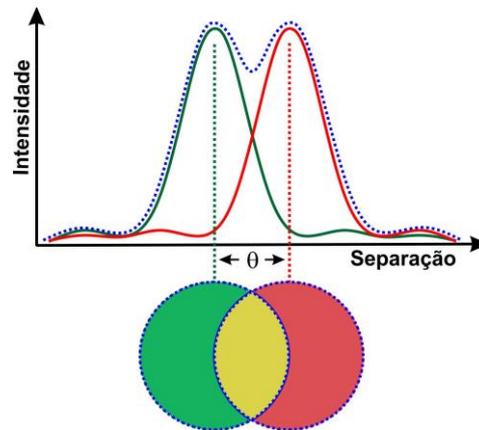
²³ Esse princípio consiste em uma modificação (devido à Fresnel) do original de Huygens. Analiticamente, se escreve como

$$v(P) = \frac{1}{i\lambda} \iint_{\Lambda} \cos \theta' v_0(P') \frac{e^{ikr}}{r} d\sigma,$$

onde $v(P)$ é a função de onda resultante no ponto de observação P , θ é o ângulo entre a normal à frente de onda e o segmento que une o ponto de observação e um ponto da frente de onda, e $v_0(P')$ é a onda incidente na abertura. A integral é realizada sobre toda a parte não obstruída da frente de onda incidente. Por meio da aplicação desta equação, podemos obter expressões explícitas para a distribuição da intensidade difratada por diversas geometrias de aberturas.

termos dos gráficos de intensidade e dos discos de difração, as imagens de dois pontos (objetos luminosos) que estão no limite do poder separador.

Figura 15 - As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh



Fonte: Adaptado da referência [113].

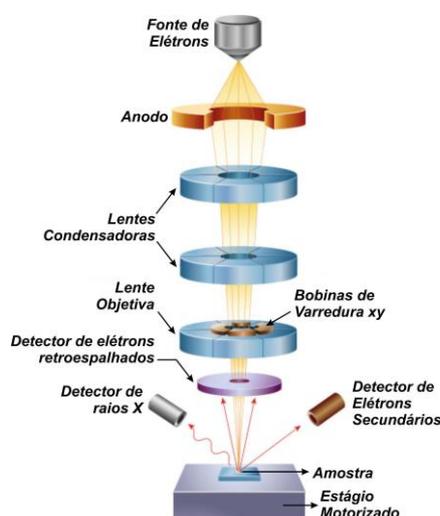
Como a resolução é diretamente proporcional ao comprimento de onda, isso explica a limitação de um microscópio ótico frente a um microscópio eletrônico. O comprimento de onda dos elétrons é muito menor que os valores típicos para a luz visível (em média 10.000 vezes menor), portanto, conseguimos aumentos significativos explorando a natureza ondulatória dos elétrons. Nessa dissertação fazemos uso de microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e microscópios eletrônicos de transmissão (MET), assim, na sequência apresentamos as características principais associadas a essas duas técnicas.

Em um MEV se utiliza um feixe de elétrons estreito para mapear a superfície da amostra, do mesmo modo que um feixe de elétrons em um cinescópio de TV traça a imagem na tela. Em geral a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio, chamado de canhão de elétrons. Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados até energias na faixa de 1 à 40 keV (anodo), com correntes na faixa de 10^{-6} à 10^{-12} A. O feixe de elétrons passa por lentes eletromagnéticas de modo a colimar (lentes condensadoras) e focalizar o feixe (lente objetiva), e então é defletido sobre a amostra por bobinas eletromagnéticas (bobinas de varredura xy). A Figura 16 a seguir apresenta as partes do MEV.

O resultado das colisões do feixe de elétrons com a amostra é apresentado na Figura 17. A interação dos elétrons com os átomos da amostras resultam nas emissões de elétrons secundários (SE - *Secondary Electrons*), elétrons retroespalhados BSE - *Backscattered Electrons*),

raios X, elétrons *Auger*²⁴, dentre outras radiações [115]. Cada emissão requer um detector específico [115], estas emissões nos dão, além de uma imagem de alta definição, informações a cerca da composição, da topografia e informações cristalográficas [116]. Na prática, um MEV pode fornecer magnificações de até 300.000 vezes [117], o que o transforma em um importante aparelho a ser utilizado em diversas áreas [118]. Os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados são os sinais de maior interesse para a formação da imagem. Durante o processo de varredura, os elétrons secundários, que têm baixa energia, fornecem imagens nítidas das camadas mais superficiais da amostra, enquanto que, os elétrons retroespalhados, que têm alta energia, fornecem informações de camadas mais internas da amostra e com sinal mais intenso. O MEV também tem a capacidade de realizar um mapeamento químico da amostra por meio dos raios X característicos de cada elemento presente na amostra. Podemos então obter tanto informações qualitativas quanto quantitativas da composição química na região de incidência [119]. As medidas dos sinais de raios X emitidos pela amostra, constituem a Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS - *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Figura 16 - Esquema dos principais componentes do MEV



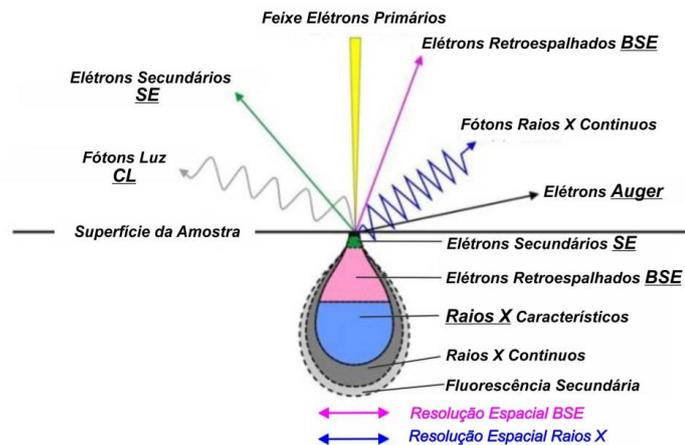
Fonte: Do autor.

Já um MET é um sistema parecido com um MEV (Figura 18). A diferença aqui é que o feixe de elétrons que é usado para se obter a imagem da amostra é transmitido através da amostra, de modo que faz-se necessário a utilização de amostras ultrafinas. Em um MET consegue-se resolução de duas a três ordens de grandeza maior que em um MEV. Os

²⁴ Elétrons *Auger* são uma classe de elétrons de menor energia que são produzidos pela energização de átomos da amostra após a geração dos elétrons secundários.

elétrons transmitidos através da amostra possuem distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. A lente objetiva é responsável por formar a imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. A abertura da objetiva é responsável pelo contraste na imagem e pelas modalidades de observação por campo claro e campo escuro na observação do material cristalino. Esta abertura pode permitir a passagem de um só raio, ou de um conjunto de raios incluindo ou não o raio transmitido. Se a imagem é formada com apenas raios transmitidos, dizemos que se observa a imagem por campo claro. O contraste desta imagem é causado por características locais de massa-espessura, pois na imagem de campo claro são excluídos elétrons espalhados a partir de um certo ângulo, definindo pela abertura da objetiva. As regiões onde se produzem os maiores espalhamentos eletrônicos aparecem mais escuras na imagem de campo claro. Entretanto, se a imagem é formada deixando-se passar apenas um dos raios difratados, uma imagem por campo escuro é produzida. Neste caso, somente a região de onde provem o raio difratado selecionado se mostrará brilhante. As demais regiões da amostra ficarão escuras. Por fim, a lente projetora é encarregada de projetar e magnificar esta imagem sobre uma câmera CCD (*charge-coupled device*).

Figura 17 - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Os volumes de interações se encontram abaixo da superfície

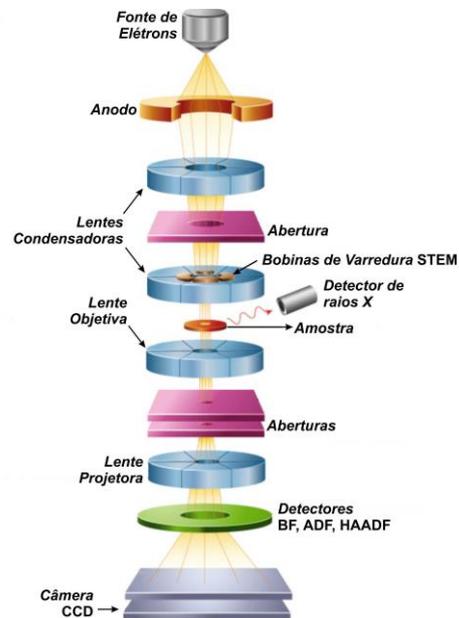


Fonte: Do autor.

No MET a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. A Figura 19 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no MET. Como pode ser observado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição. O contraste nas imagens formadas tem diversas origens, tais como diferença

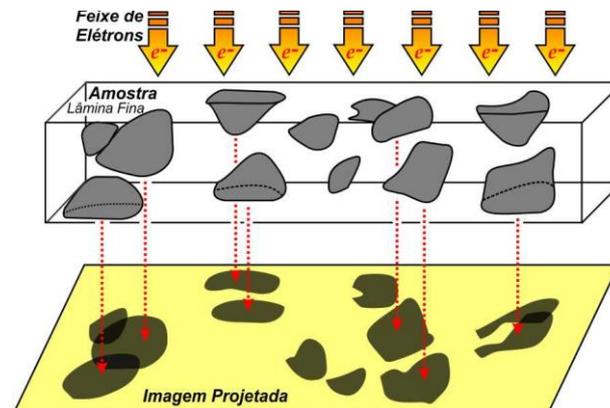
de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

Figura 18 - Diagrama esquemático da estrutura interna de um microscópio electrónico de transmissão (MET)



Fonte: Do autor.

Figura 19 - Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina



Fonte: Do autor.

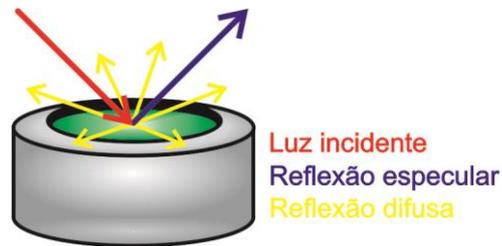
4.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa

O conteúdo dessa seção está fundamentado no capítulo 13 da referência [120].

A reflectância é uma grandeza relacionada ao processo de reflexão da luz sendo definida como a razão da intensidade da luz refletida pela intensidade da luz incidente, ou simplesmente, a fração da intensidade refletida. Em geral, a reflectância de um determinado

material pode ser considerada como a soma de duas componentes (Figura 20): regular ou especular (direcional), e difusa (não direcional).

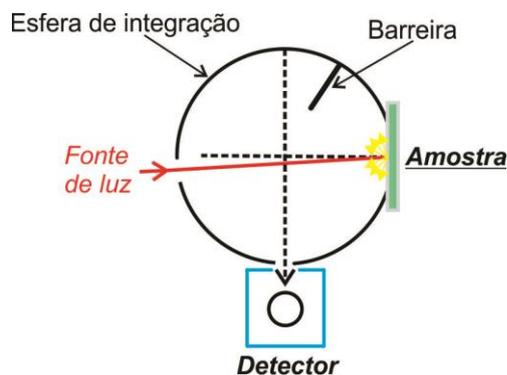
Figura 20 - Ilustração das formas de reflexão da luz por um material: reflexão difusa e especular



Fonte: Do autor.

Medidas de reflectância difusa são realizadas usando um espectrômetro equipado com um acessório para a reflectância difusa, uma esfera de integração, capaz de coletar o fluxo da radiação refletida em quase todas as direções. A esfera possui aberturas pelas quais a luz pode penetrar e ser detectada posteriormente. O diâmetro das esferas de integração comerciais varia de 50 a 250 mm e são internamente revestidas de politetrafluoretileno (PTFE) ou sulfeto de bário (BaSO_4), materiais esses altamente refletivos. A maioria dos equipamentos mede na condição de reflectância hemisférica direcional, onde a amostra é iluminada por um feixe cujo ângulo de inclinação em relação à normal na amostra é menor que 10° e a radiação coletada pela esfera é medida por um detector (Figura 21).

Figura 21 - Esquema de uma medida de reflectância difusa na condição hemisférica direcional. A esfera de integração geralmente contém barreiras para bloquear o caminho direto da luz incidente até o detector via reflexões especulares

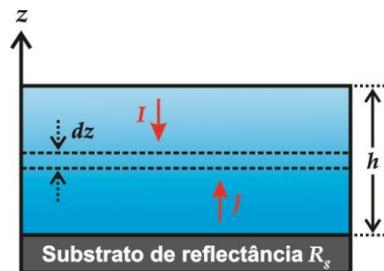


Fonte: Adaptado da referência [120].

As excitações óticas dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor são evidenciadas por um aumento da absorção do material para um dado comprimento de onda. A espectroscopia por reflectância difusa é um dos métodos mais empregados na determinação do *band gap* dos materiais por meio da análise do seu espectro

de reflexão. Isso pode ser feito aplicando-se a teoria de Kubelka-Munk. O modelo de Kubelka-Munk assume que uma camada plana e de faces paralelas de espessura h é capaz de absorver e espalhar a radiação incidente. As dimensões da camada no plano xy são muito maiores que a dimensão ao longo do eixo z , de modo que podemos “fatiá-la” em camadas de espessuras infinitesimais dz (Figura 22).

Figura 22 - Representação esquemática do modelo.
 I e J representam a intensidade do fluxo de radiação na direção negativa e positiva do eixo z , respectivamente



Fonte: Adaptado da referência [120].

Na passagem através de dz , o fluxo de radiação na direção negativa do eixo z diminui de uma quantidade $KIdz$ devido a absorção, e aumenta de uma quantidade $SIdz$ devido ao espalhamento, onde K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento do material, respectivamente. Um raciocínio análogo pode ser empregado para o fluxo na direção positiva do eixo z , de modo que, podemos obter o seguinte conjunto de equações diferenciais acopladas

$$-\frac{dI}{dz} = -(K+S)I + SJ \quad (20)$$

$$\frac{dJ}{dz} = -(K+S)J + SI. \quad (21)$$

Kubelka (1948) obteve soluções hiperbólicas explícitas para essas equações, a mais geral é dada por

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \cotgh(bSh)]}{a - R_g + b \cotgh(bSh)}. \quad (22)$$

Onde R é a reflectância da camada situada em um substrato de reflectância R_g , $a = 1 + K/S$ e $b = (a^2 - 1)^{1/2}$. Um caso de interesse é quando $h \rightarrow \infty$. Nesse limite, o substrato passa a ser o próprio material, ou seja, $R_g = R$, e a equação (22) pode ser escrita da seguinte maneira

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty). \quad (23)$$

$F(R_\infty)$ é a absorvância ou função de Kubelka-Munk. Na prática, o limite anterior é alcançado quando a espessura da camada é tal que um aumento não irá provocar nenhuma alteração no espectro de reflexão difusa do material, nessa condição, R_∞ é medido pelo detector.

A equação (23) foi testada através de cuidadosos experimentos com amostras de vidros coloridos e o coeficiente de absorção no modo de reflectância (K) foi encontrado como sendo proporcional ao coeficiente de absorção no modo de transmitância (α) [121], isso permite uma adaptação ao método de Tauc [122] que é usado para estimar a energia de *gap* de um material. Podemos obter uma função modificada, multiplicando $F(R_\infty)$ pela energia dos fótons. Construindo um gráfico de $[F(R_\infty)hv]^n$ vs. hv , estimamos a energia de *band gap* do material por meio da intersecção da porção linear dessa curva com o eixo das abcissas. Ou seja, em uma certa região, a função de Kubelka-Munk modificada obedece a seguinte relação²⁵ [123-127]

$$[F(R_\infty)hv]^n = A(hv - E_g) \quad (24)$$

Aqui, hv é a energia dos fótons, A é uma constante de proporcionalidade, E_g é o *band gap*, e n é um expoente que assume os valores 2 (*band gap* direto) ou 1/2 (*band gap* indireto). A fase anatásio do TiO_2 é um semicondutor de *band gap* indireto ($n = 1/2$).

²⁵ No método de Tauc, a equação considerada é $(\alpha hv)^n = C(hv - E_g)$, mas como $F(R_\infty) \propto K$, e $K \propto \alpha$, então $F(R_\infty) \propto \alpha$.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção apresentaremos a descrição detalhada de como foram preparados os materiais e como foram realizadas as caracterizações.

5.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ E $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$

O objeto de estudo dessa dissertação corresponde a amostras nanoestruturadas de TiO_2 na fase anatásio dopadas com Gd e La nas concentrações nominais de $x_N = 0,02$; $0,04$ e $0,06$. As amostras foram preparadas através o método dos precursores poliméricos. Na Tabela 1 apresentamos os reagentes utilizados nesse trabalho. Todos os reagentes foram adquiridos via Sigma-Aldrich.

Tabela 1 - Produtos utilizados e suas respectivas massas molares

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Massa Molar ($g \cdot mol^{-1}$)
Tetraisopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97	284,22
Óxido de Lantânio III	La_2O_3	99	325,81
Óxido de Gadolínio III	Gd_2O_3	99	362,50
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99	192,13
Ácido Nítrico (65%)	HNO_3	≥ 65	63,01
Etilenoglicol	$HOCHO_2CH_2O$	$> 99,5$	62,07

Fonte: Do autor.

Demonstraremos a princípio, a título de ilustração, os cálculos das massas para o preparo do citrato de TiO_2 . A partir da massa molar do TiO_2 , $79,867 g \cdot mol^{-1}$, determinamos por regra de três simples o número de moles correspondente a massa desejada de TiO_2 , 28 g por exemplo, assim

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 79,867 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ n \rightarrow 28 \text{ g} \end{array} \right\} n = 0,3506. \quad (25)$$

Com o número de moles calculamos a quantidade de massa de tetraisopropóxido de titânio, m_{Ti} , e ácido cítrico (AC) necessária para o preparo de 28 g de TiO_2 . Dessa forma

- Massa de tetraisopropóxido de titânio de 0,3506 mol:

$$m_{Ti} = n \times M_{Ti} \times 1 = 0,3506 \times 284,22 = 99,6475 \text{ g}, \quad (26)$$

aqui M_{Ti} é a massa molar do tetraisopropóxido de titânio (Tabela 1).

- A relação das massas do ácido cítrico (m_{AC}) e cátions metálicos (m_M) escolhida foi $m_{AC}:m_M = 8:1$. Assim:

$$m_{AC} = n \times 1 \times M_{AC} \times 8 = 0,3506 \times 192,13 \cdot 8 = 538,8862 \text{ g}, \quad (27)$$

aqui M_{AC} é a massa molar do ácido cítrico (Tabela 1).

De posse dos pesos das massas, o ácido cítrico foi solubilizado na menor quantidade de água destilada possível. A temperatura de 100 °C com agitação constante adicionamos lentamente o tetraisopropóxido de titânio à solução de ácido cítrico, de forma a garantir uma completa solubilização do mesmo e a formação do complexo de titânio e ácido cítrico (citrato de titânio). Para determinar a quantidade de titânio em cada grama da solução de citrato de titânio preparada realizamos ensaios de gravimetria. Utilizamos um forno do tipo mufla, onde inicialmente a solução foi seca e em seguida calcinada à 800 °C. O produto final da queima do citrato é o TiO_2 na fase rutilo. As massas foram determinadas pesando-se o resíduo em uma balança eletrônica analítica, obtendo assim a relação entre a massa do citrato de titânio (m_{cit}) e a massa de TiO_2 final (m_{TiO_2}). Chamamos a relação de massas de p . Para o cálculo ilustrativo apresentado a seguir, utilizamos um valor real obtido a partir do citrato preparado, $p = 37,5022$.

$$p = \frac{m_{cit}}{m_{TiO_2}} \quad (28)$$

Os cálculos das massas dos compostos foram realizados a partir da estequiometria do produto final desejado, o $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ (dopagem com La) e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (dopagem com Gd). Assim, tendo o número de átomos total de cada composto e suas massas molares, calculamos a massa para material precursor. Neste cálculo consideramos $\delta = 0$. Apresentamos a seguir, a título de ilustração, os cálculos das massas para o preparo de 2 g da amostra de TiO_2 dopado com Gd com $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_2$). Os cálculos para as amostras de TiO_2 dopado com La são exatamente os mesmos. Assim

$$\left\{ \begin{array}{l} Ti \rightarrow 0,98 \times M_{Ti} = 46,9097 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ Gd \rightarrow 0,02 \times M_{Gd} = 3,145 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ O_2 \rightarrow 2 \times M_{O_2} = 31,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\} Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_2 = 82,0527 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (29)$$

Desta maneira, o número de moles relacionados a 2 g de $Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_2$ é dado simplesmente pela regra de três

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \rightarrow 82,0527 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ n \rightarrow 2 \text{ g} \end{array} \right\} n = 0,02437. \quad (30)$$

Agora, com a massa molar dos reagentes (Tabela 1) e 1 o número de moles do produto final, a relação p e a relação entre o ácido cítrico e o número de cátions e o etilenoglicol, calculamos a massa total individual dos materiais precursores.

- Massa de TiO_2 :

$$m_{TiO_2} = n \times 0,98 \times M_{TiO_2} = 1,9078 \text{ g}. \quad (31)$$

- Massa de Gd_2O_3 :

$$m_{Gd_2O_3} = \frac{n \times 0,02 \times M_{Gd_2O_3}}{2} = 0,0884 \text{ g.} \quad (32)$$

- Massa de AC:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{AC_{Ti}} = n \times 0,98 \times M_{AC} \times 8 = 36,7156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ m_{AC_{Gd}} = n \times 0,02 \times M_{AC} \times 8 = 0,7493 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right\} m_{AC,TOT} = 37,4647 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (33)$$

lembrando que utilizamos a relação $m_{AC}:m_M = 8:1$.

- Para o etilenoglicol (EG) utilizamos a relação $m_{EG}:m_{AC,TOT} = 40:60$. Portanto:

$$m_{EG} = \frac{40}{60} \times m_{AC,TOT} = 24,9765 \text{ g.} \quad (34)$$

- Massa de citrato de Ti:

$$m_{cit} = p \times m_{TiO_2} = 37,5022 \times 1,9078 = 71,5464 \text{ g.} \quad (35)$$

A Tabela 2 apresenta, em resumo, as massas utilizadas para o preparo de 28 g de $Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_{2-\delta}$.

Tabela 2 - Massa dos produtos calculados para o preparo da amostra $Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_{2-\delta}$

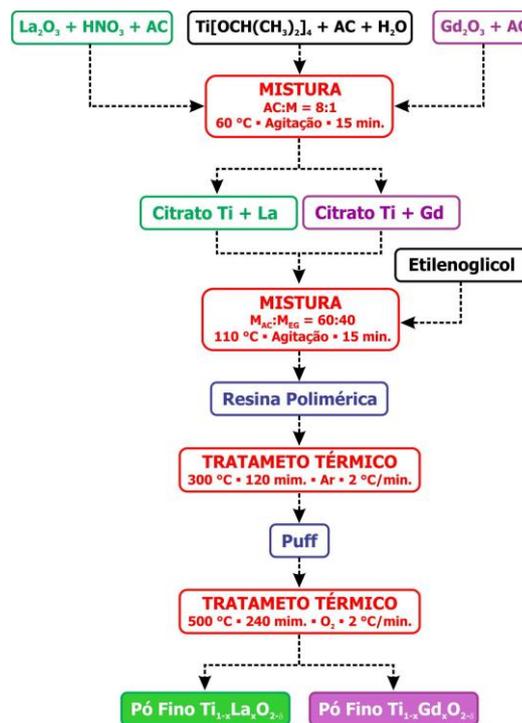
Precursor	Massa (g)
Citrato Ti	71,5464
Gd_2O_3	0,0884
AC_{Gd}	0,7493
EG	24,9765

Fonte: Do autor.

O La_2O_3 foi solubilizado em ácido nítrico (HNO_3), enquanto o Gd_2O_3 foi solubilizado em ácido cítrico (citrato de Gd), respeitando-se aqui a quantidade de AC correspondente ao Gd. O citrato de Ti foi colocado à temperatura de 60 °C sob agitação constante. Após a temperatura do citrato de Ti estabilizar para as amostras de TiO_2 dopado com La, adicionou-se o ácido cítrico referente ao La e, em seguida, foi adicionado à solução o La_2O_3 solubilizado em HNO_3 . Da mesma maneira, com o citrato de Ti à temperatura de 60 °C adicionamos o citrato de Gd para o preparo das amostras de TiO_2 dopado com Gd. As soluções foram mantidas em 60 °C por 15 em agitação constante para a obtenção do quelato. Na sequência elevamos a temperatura do quelato para ~ 110 °C. Nesse ponto adicionamos o EG lentamente. A mistura foi mantida em ~ 110 °C em agitação constante por mais 15 minutos para a otimização do processo de poliesterificação. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 90 °C ainda sob constante agitação e mantida nessa condição até atingir uma alta

viscosidade, obtendo assim uma resina polimérica. A resina permaneceu em descanso por cerca de 18 horas. A resina então foi colocada em um forno tipo mufla à temperatura de 300 °C por 2 horas para a secagem final e eliminação de material orgânico. O material nesse ponto preparado é comumente denominado de *puff*. O *puff* foi então macerado em almofariz de ágata e peneirado até se obter uma granulometria inferior a 100 µm. Finalmente o *puff* foi submetido a um tratamento térmico em 500 °C por 4 horas em um forno tubular em atmosfera de oxigênio com fluxo de 2,5 L/min., processo esse denominado de queima. Com a queima obtemos o óxido cristalino desejado. A Figura 23 apresenta o fluxograma esquemático da preparação dos pós nanoestruturados e a Figura 24 apresenta as curvas integrais de temperatura *versus* tempo do preparo do *puff* e da queima do óxido.

Figura 23 - Representação esquemática da rota de preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ via método dos precursores poliméricos



Fonte: Do autor.

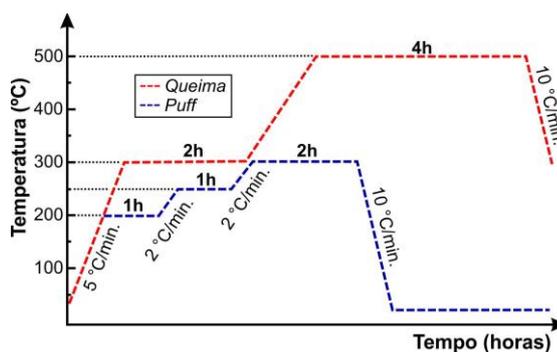


Figura 24 - Curvas de temperatura *vs.* tempo de preparo do *puff* e de queima dos pós nanoestruturados de $TiO_{2-\delta}$, $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

Fonte: Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL

A cinética reacional de preparação dos pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ estudados nesta dissertação foi estudada via termogravimetria (TG) e por análise diferencial de temperatura (DTA) associadas às técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. Para a determinação da estrutura cristalina também foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. Para o refinamento das medidas de DRX utilizamos o software GSAS (*Generalized Structure Analysis System*) na interface EXPGUI. Já a composição química destes foi verificada por análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) associada à técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A morfologia dos pós foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Medidas de difração de elétrons (SAED) associados ao MET corroboraram as informações obtidas por DRX e Raman. A determinação do *band gap* dos pós nanoestruturados foi realizada por medidas de reflectância difusa.

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química - LABIQ da UNIFAL-MG. O instrumento utilizado foi um TA Instruments - Q600 em fluxo de ar-sintético (100 ml/min) na faixa de temperatura de 20 °C até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min em cadinhos de alumina com massas amostrais de 10 mg. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria θ - 2θ , empregando a radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados do DRX foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa de $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$, com taxa de $0,02^\circ/10 \text{ s}$. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos no laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas - LPOE da UNIFAL. Utilizamos um monocromador da HORIBA Jobin Yvon - iHR550, como fonte de excitação nos valemos de um laser em estado sólido da BW&TEK

($\lambda = 352,07$ nm) com potência em 1 mW e objetiva de 10 \times , o que nos dá resolução espacial de aproximadamente de 20 μ m. As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise - LMic do Departamento de Geologia da Escola de Minas da UFOP, aqui nos valem de um microscópio JEOL-JSM 6510, equipado com um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS) da Oxford, modelo X-MAX 80. As caracterizações via MET foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um microscópio com canhão de emissão de LaB₆ de alta tensão 200kV (Tecnai 20 D2030). As análises de SAED foram realizadas no mesmo microscópio. As análises de reflectância difusa foram realizadas na faixa de 200 a 800 nm em um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 1050 nas dependências do Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas - NACA do IFSC da USP em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os procedimentos experimentais e resultados obtidos na determinação dos parâmetros de preparo das amostras de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$. Na sequência apresentamos os resultados obtidos na caracterização estrutural das amostras de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. A apresentação dos resultados obtidos para as amostras de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ é deixada em anexo por se resumirem aos mesmos resultados encontrados para as amostras com de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

6.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PREPARO

Nessa seção apresentamos os trabalhos relativos à determinação dos parâmetros de preparo das amostras de TiO_2 sem dopagem ($TiO_{2-\delta}$) e dopadas ($Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ e $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$). Objetivamos preparar amostras em escala nanométrica de fase única, especificamente a fase anatásio, com a melhor cristalinidade possível.

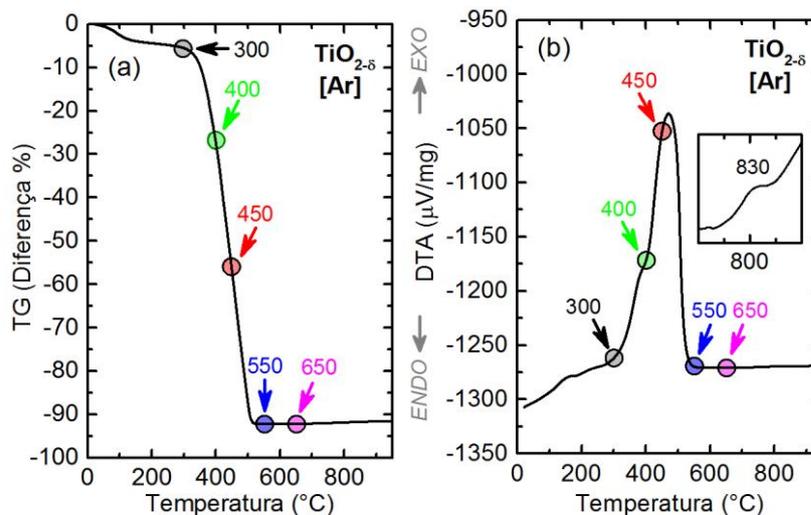
A Figura 25 apresenta as curvas de (a) TG e (b) DTA obtida a partir da queima do *puff* preparado para a amostra $TiO_{2-\delta}$. Já na Figura 26 temos os difratogramas e os espectros Raman²⁶ obtidos através da queima do *puff* nas temperaturas indicadas na Figura 25. Aqui os difratogramas e os espectros estão normalizados pelo pico (101) da fase anatásio e (110) da fase rutilo) e modo vibracional mais intenso. A queima das amostras foi realizada em forno do tipo mufla e em atmosfera de ar. A associação entre as análises térmicas (Figura 25) e os difratogramas e espectros Raman (Figura 26) nos permitiu determinar a cinética química de processamento do $TiO_{2-\delta}$.

Observamos inicialmente um pequeno pico endotérmico em torno de 100 °C correspondente a uma pequena perda de massa da ordem de 5% associada à evaporação de água residual. Na sequência há dois picos exotérmicos sucessivos, na faixa de 300 a 500 °C, acompanhados por uma perda de massa abrupta de cerca de 87%. Estes dois picos exotérmicos, um em aproximadamente 390 °C e o outro em 475 °C, estão associados aos processos de combustão do material orgânico e de cristalização. Observamos na Figura 26(a) que na queima em 300 °C, correspondente à temperatura de preparação do *puff*, o material encontra-se completamente amorfo. Já em 400 °C obtemos o $TiO_{2-\delta}$ integralmente na fase anatásio. Aqui chamamos a atenção à maior largura à meia altura relativa do pico de difração (101) com relação aos difratogramas obtidos de materiais tratados termicamente em

²⁶ Uma descrição detalhada do espectro vibracional do TiO_2 nas fases anatásio e rutilo será apresentada na seção subsequente.

temperaturas maiores, esta é uma evidência de que os tamanhos de cristalitos estão relativamente pequenos²⁷. Já em 450 °C a fase predominante continua a anatásio, porém uma pequena fração de rutilo aparece. Em 550 °C a fase rutilo aumenta consideravelmente e já em 650 °C a fase predominante passa para a fase rutilo.

Figura 25 - (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) do *puffs* da amostra $\text{TiO}_{2-\delta}$. A inserção em (b) realça o pequeno pico exotérmico centrado em aproximadamente 800 °C



Fonte: Do autor.

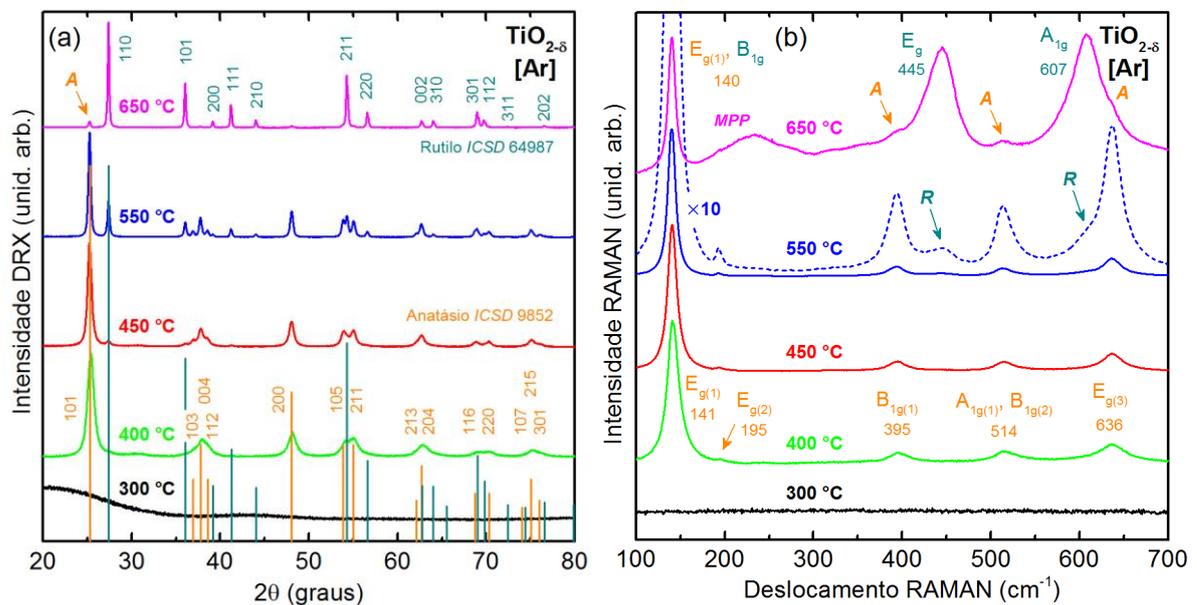
A análise dos dados de DRX é corroborada pelos resultados Raman (Figura 26(b)). Estes resultados, DRX e Raman, nos permitem inferir que o primeiro pico exotérmico em aproximadamente 390 °C está associado à queima de material orgânico e à cristalização na fase anatásio [128, 129]. A princípio poderíamos inferir que o segundo pico em 475 °C estivesse relacionado à transição de fase anatásio para rutilo [129], entretanto, não observamos uma transição estrutural abrupta e definida no intervalo de temperatura deste pico exotérmico (Figura 26). De modo que associamos este pico principalmente à combustão do material orgânico residual presente na amostra. Por outro lado, observamos na região entre 600 e 1000 °C um pequeno pico exotérmico centralizado em aproximadamente em 800 °C (inserção da Figura 25(b)) o qual acreditamos se tratar, este sim, da transição entre as fases anatásio e rutilo [130, 131].

Vamos analisar agora dois fatores apresentados na seção 2.2. Primeiramente vamos avaliar a adição dos dopantes (La^{3+} e Gd^{3+}) à estrutura do TiO_2 . Como colocado anteriormente, o processo de dopagem pode levar a mudanças na temperatura de transição

²⁷ Na seção seguinte apresentaremos os resultados de MET, os quais revelam a natureza nanométrica das amostras preparadas nessa faixa de temperatura.

de fase anatásio-rutilo, tanto no sentido de diminuí-la (favorecimento), quanto no sentido de aumentá-la (inibição). A Figura 27 apresenta os difratogramas para amostras $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x_N = 0; 0,03; 0,06$ e $0,09$) e $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x_N = 0$ e $0,03$) queimadas em ar no forno tipo mufla nas temperaturas de 450 e 550 °C. Os difratogramas aqui, diferentemente dos apresentados na Figura 26 não estão normalizados, de modo a podermos avaliar a cristalinidade obtida no processo de preparação das amostras.

Figura 26 - (a) Difratogramas e (b) espectros Raman das amostras de $\text{TiO}_{2-\delta}$ preparadas nas temperaturas de 400, 450, 550 e 650 °C em forno do tipo mufla em atmosfera de ar. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso (101 da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e 110 da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo)



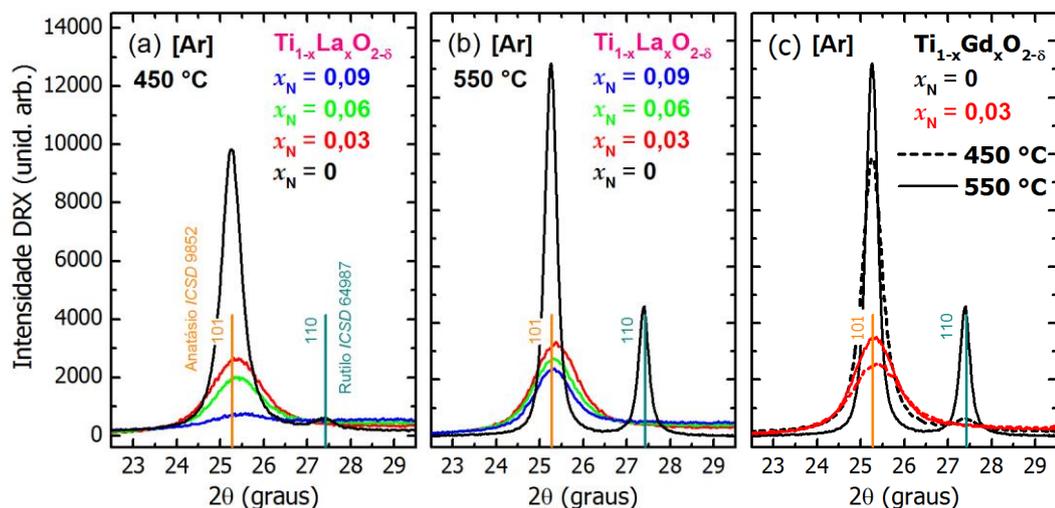
Fonte: Do autor.

Observamos primeiramente para as amostras $x_N = 0$ ($\text{TiO}_{2-\delta}$) a presença da fase rutilo, observamos ainda que a queima em 550 °C significativamente leva a uma maior cristalinidade da amostra com relação a queima em 450 °C, a intensidade dos picos de difração aumentam, enquanto as larguras diminuem [34]. Com a adição dos dopantes o pico de difração associado à fase rutilo desaparece tanto para o La^{3+} quanto para o Gd^{3+} , em concordância com relatos experimentais que indicam que estes elementos inibem a transição de fase [19]. Como colocado ainda na seção 2.2, este resultado é um indicativo da inserção do La^{3+} e do Gd^{3+} na estrutura do TiO_2 . Chamamos a atenção ainda para a queda relativa das intensidades e o alargamento dos picos de difração para as amostras dopadas, evidenciando uma diminuição significativa da perda da cristalinidade para essas amostras. Com o aumento da concentração do dopante a cristalinidade diminui ainda mais. Nessa dissertação

definiremos qualitativamente como critério para a concentração máxima do dopante a cristalinidade da amostra em 6 at.% ($x_N = 0,06$). Com esses resultados concluímos que a amostra de $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($x_N = 0$) é nosso limitante e que a definição dos parâmetros de síntese devem se concentrar nesta amostra.

O segundo fator a ser analisado em função das análises apresentadas na seção 2.2 com relação à transição de fase anatásio-rutilo é sua dependência de defeitos do tipo vacâncias do sítio do oxigênio (V_O) [22-26]. Assim com o objetivo de obtermos apenas a fase anatásio e obtermos amostras com cristalinidade satisfatória (queima em temperaturas relativamente altas) devemos elevar a temperatura desta transição. Para tanto realizamos agora testes de queima em atmosfera controlada de oxigênio (O_2) em um forno tubular, de forma a eliminarmos as V_O [27, 28]. A Figura 28 apresenta o difratograma e os espectros Raman obtidos para queima do TiO_2 em diferentes temperaturas em fluxo de 2,5 L/min. de O_2 . Aqui observamos claramente que, em comparação com as amostras queimadas em ar (Figura 26 e Figura 27), a fase rutilo é substancialmente suprimida na queima em O_2 como esperávamos.

Figura 27 - Difratogramas ao redor dos picos de difração mais intensos das fases anatásio e rutilo do TiO_2 obtidos para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ nas concentrações nominais de $x_N = 0$; 0,03; 0,06 e 0,09 queimadas nas temperaturas de (a) 450 e (b) 550 °C. (c) Difratogramas obtidos para a amostra de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ nas concentrações nominais de $x_N = 0$ e 0,03 queimadas também nas temperaturas de 450 e 550 °C

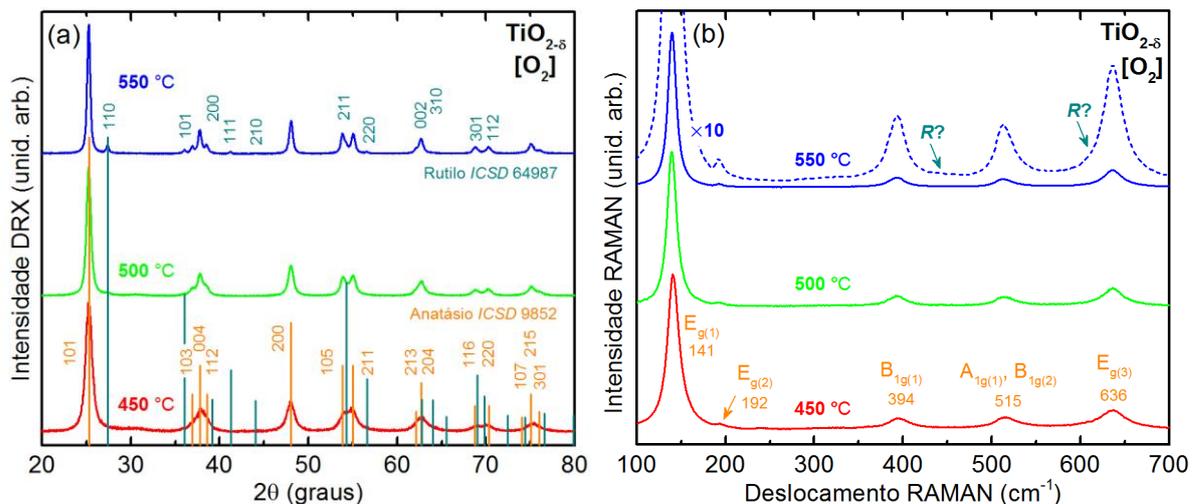


Fonte: Do autor.

Analisamos ainda a dependência da observação da fase rutilo com o fluxo de O_2 para a temperatura de queima de 500 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29. Aqui observamos que a temperatura de transição, inferida pela observação da fase rutilo, é função direta do fluxo de O_2 em nosso sistema. Para o fluxo de 1,5 L/min. em 500 °C

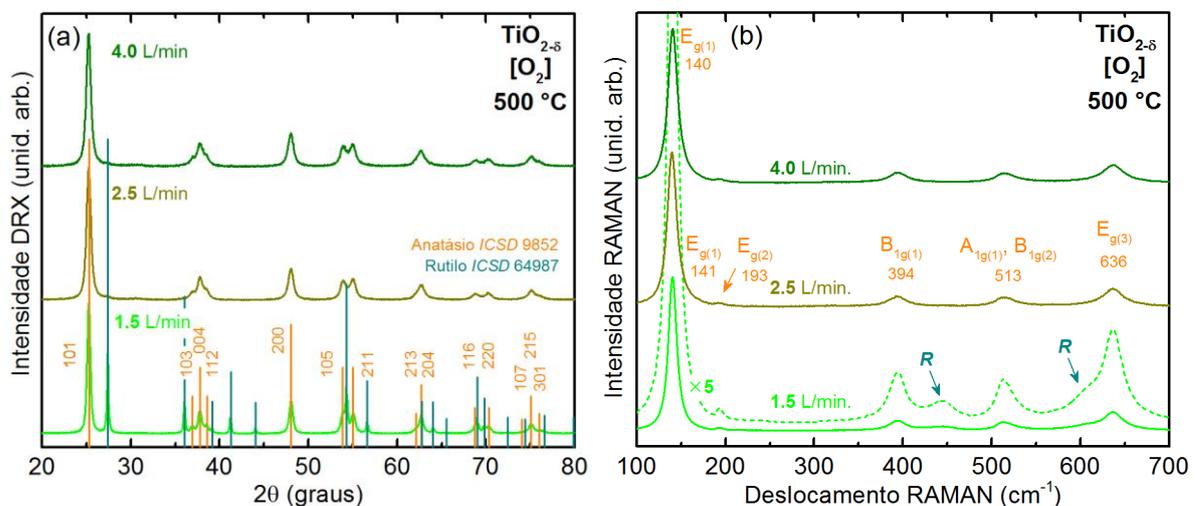
voltamos a observar a fase rutilo (comparação com a Figura 28), porém, com o aumento do fluxo para 4 L/min. não observamos mudanças significativas na cristalinidade das amostras, haja vista que os difratogramas (largura à meia altura e intensidade (não é mostrado)) e os espectros Raman são essencialmente iguais.

Figura 28 - (a) Difratogramas e (b) espectros Raman das amostras de $\text{TiO}_{2-\delta}$ preparadas nas temperaturas de 450, 500 e 550 °C em forno tubular com atmosfera controlada de O_2 com fluxo de 2,5 L/min. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso ((101) da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e (110) da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo)



Fonte: Do autor.

Figura 29 - (a) Difratogramas e (b) espectros Raman das amostras de $\text{TiO}_{2-\delta}$ preparadas na temperatura de 500 °C em forno tubular com atmosfera controlada de O_2 com fluxos de 1,5; 2,5 e 4 L/min. Para comparação os difratogramas estão normalizados pelo pico de difração mais intenso (101 da fase anatásio nas temperaturas de 400, 450, 550 °C e 110 da fase rutilo na temperatura de 650 °C), os espectros Raman também estão normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$ da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo)



Fonte: Do autor.

Como conclusão dessa seção, definimos as queimas de nossas amostras na temperatura de 500 °C em atmosfera de oxigênio (O₂) com fluxo de 2,5 L/min..

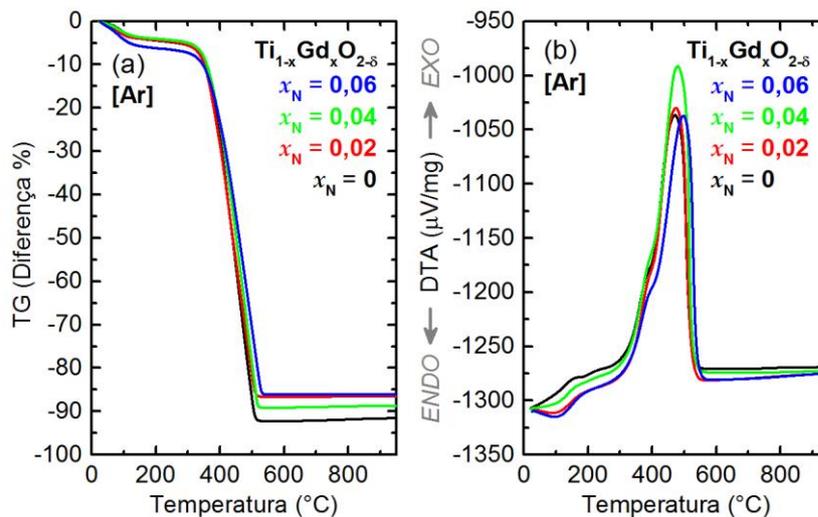
6.2 AMOSTRAS DE Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}

Nessa subseção apresentaremos os resultados de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa (RFD) das amostras de Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}.

6.2.1 Análises Térmicas

A Figura 30 apresenta as curvas de (a) TG e (b) DTA obtidas a partir da queima do *puff* preparado para a amostra Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}, incluindo-se os dados para a amostra de $x_N = 0$ (TiO_{2-δ}). Observamos inicialmente, qualitativamente, que não há diferenças significativas entre as curvas de TG e DTA para todas as amostras. Assim, a descrição dos eventos térmicos são os mesmos já anteriormente reportados na seção anterior (vide Figura 25 e comentários correspondentes). Estes resultados indicam que os parâmetros de síntese, determinados na seção anterior para a amostra $x_N = 0$ (TiO_{2-δ}), se aplicam às amostras com o Gd³⁺.

Figura 30 - (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) dos *puffs* da amostra Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}



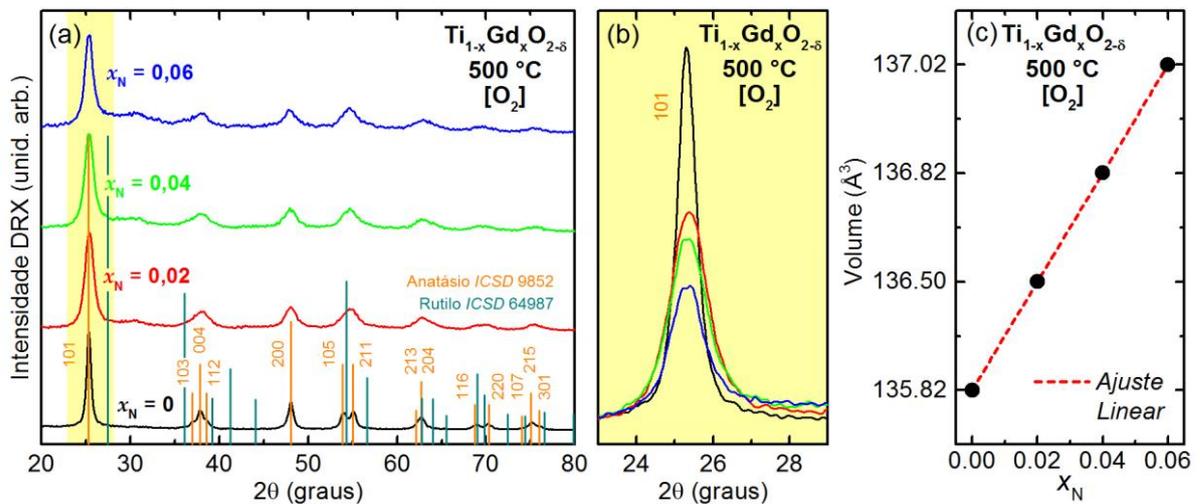
Fonte: Do autor.

6.2.2 Difractometria de raios X e Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Figura 31(a) apresenta os difratogramas obtidos para as amostras Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}. Os difratogramas estão normalizados pela intensidade do pico de difração (101) da fase

anatásio. A Figura 31(b), por sua vez apresenta o difratograma na região do pico (101) sem normalização. Primeiramente destacamos que, dentro do limite de detecção da técnica, observamos apenas picos de difração da fase anatásio do TiO_2 , nenhum pico relacionado à fase rutilo ou a fases espúrias relacionadas ao Gd (Gd_2O_3 , Gd_2TiO_5 , $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, etc.) são detectadas. Observamos ainda que, com o aumento da concentração nominal de Gd^{3+} os picos de difração se alargam e diminuem em intensidade (Figura 31(b)). Encontramos na literatura resultado semelhantes aos aqui reportados tanto para a dopagem com o Gd^{3+} [132], quanto para o La^{3+} [133]. A perda de cristalinidade pode ser interpretada como um indicativo da incorporação do Gd^{3+} à estrutura do TiO_2 . O Gd^{3+} ocupando o sítio octaedro do Ti^{4+} possui raio iônico de $r_{\text{Gd}} = 0,938 \text{ \AA}$, relativamente maior que o do Ti^{4+} , $r_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$ [35], assim sua inserção à matriz do TiO_2 causa distorções estruturais traduzidas na perda de cristalinidade observada. Outra hipótese que devemos ainda levar em consideração é a inibição do processo de cristalização com a dopagem [133], restando ao final do processo de preparação maior fração de material não cristalizado, material amorfo.

Figura 31 - (a) Difratogramas para pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (b) Detalhe do difratograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização. (c) Variação linear do volume da célula unitária obtido pelo refinamento Rietveld



Fonte: Do autor.

Para o refinamento Rietveld dos difratogramas o perfil dos picos foi ajustado por meio de uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada [134] (função de número 4 no GSAS). A Tabela 3 apresenta os parâmetros do ajuste obtidos pelo refinamento Rietveld. Observamos aqui primeiramente que os valores dos parâmetros χ^2 e R_B indicam uma boa qualidade do refinamento obtido. Destacamos também que as taxas de ocupação para o Gd^{3+} estão em excelente concordância com os valores nominais (x_N). Por fim, destacamos o aumento do volume (V) da célula unitária de rede à medida que a concentração nominal de Gd^{3+} aumenta, em contraste com representativas publicações em

que lantanídeos utilizados como dopantes não são incorporadas à estrutura do TiO_2 e, portanto, nenhuma variação dos parâmetros de rede é observada [90, 135]. Na Figura 31(c) apresentamos o volume da célula unitária (Tabela 3) em função da concentração nominal (x_N) de Gd^{3+} em nossas amostras. Vemos aqui que a relação entre estes dois parâmetros é linear, de acordo com a lei de Vegard²⁸ para soluções em estado sólido. Aqui os resultados do refinamento também corroboram a hipótese da incorporação do Gd^{3+} à estrutura do TiO_2 , tanto pelo aumento do volume da célula unitária, quanto também pela excelente concordância das taxas de ocupação dos sítios cristalinos e a concentração nominal (x_N) nas amostras.

Tabela 3 - Dados estruturais obtidos via refinamento *Rietveld* para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x}$; a e c são os parâmetros de rede estruturais, V é o volume da célula unitária, χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. *Occ-Ti*, *Occ-Gd* e *Occ-O* correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti, Gd e O, respectivamente

x_N	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R_B	<i>Occ-Ti</i>	<i>Occ-Gd</i>	<i>Occ-O</i>
0	3,7824(1)	9,494(1)	135,82(1)	2,1	2,3	0,998(1)	-	0,992(3)
0,02	3,7948(3)	9,478(2)	136,50(4)	3,3	6,6	0,977(2)	0,019(1)	0,977(5)
0,04	3,7994(5)	9,477(3)	136,82(6)	1,9	9,5	0,958(3)	0,039(1)	0,976(7)
0,06	3,8003(6)	9,487(4)	137,02(7)	1,8	11,6	0,936(4)	0,059(1)	0,981(8)

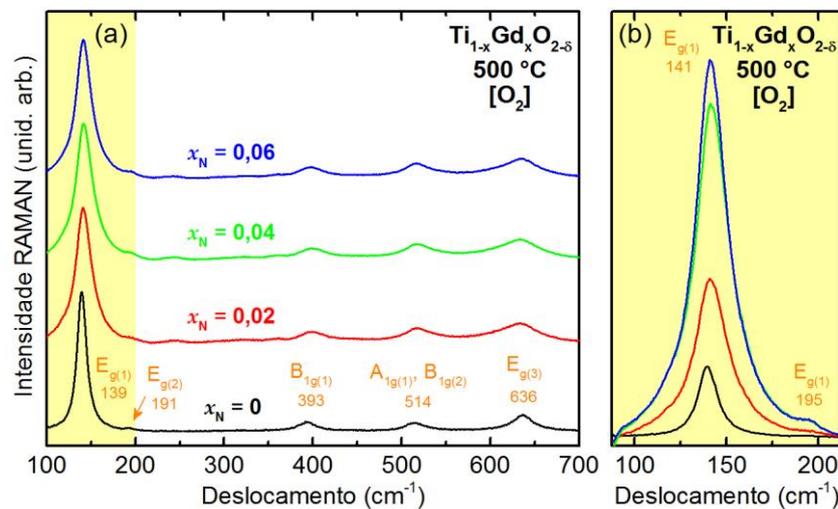
Fonte: Do autor.

A Figura 32(a) apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras em estudo. Na fase anatásio, o TiO_2 apresenta 15 modos óticos distribuídos nas representações irredutíveis do grupo espacial $I4_1/amd$ como $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos em espectroscopia Raman e os modos A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho, sendo o modo B_{2u} , um modo inativo em ambas as técnicas de espalhamento. Para a fase rutilo, tem-se os seguintes modos: $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. Como visto na Figura 8, os espectros Raman das fases anatásio e rutilo do TiO_2 são distintos, permitindo identificar as fases sem ambiguidade [136, 137]. Os modos fundamentais ativos no Raman, para a fase anatásio são: três modos E_g centrados em aproximadamente 144, 197 e 637 cm^{-1} (designados $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$ e $E_{g(3)}$, respectivamente), dois modos B_{1g} em 399 e 519 cm^{-1} (designados $B_{1g(1)}$ e $B_{1g(2)}$) e um modo A_{1g} em 513 cm^{-1} [137]. Para o rutilo, o modo $E_{g(1)}$ corresponde a vibração angular simétrica da rede, característico também da fase anatásio. Já o modo B_{1g} é detectado próximo à frequência de 143 cm^{-1} , o modo E_g em 447 cm^{-1} , o modo A_{1g} em 612 cm^{-1} e o modo B_{2g} em 826 cm^{-1} [138]. Nesse cenário, observamos nos espectros obtidos para nossos pós nanoestruturados de Ti_1 .

²⁸ A lei de Vegard é uma relação empírica a qual estabelece que os parâmetros de rede de uma solução sólida de dois constituintes são aproximadamente iguais à proporção entre os parâmetros de rede dos constituintes considerados individualmente ponderada pela proporcionalidade de cada constituinte na solução.

$x\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Figura 32(a)), dentro do limite de detecção da técnica, a presença apenas de modos vibracionais da fase anatásio do TiO_2 , nenhum modo vibracional associado à fase rutilo ou à fases espúrias relacionadas ao Gd (Gd_2O_3 , Gd_2TiO_5 , $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, etc.) são detectadas. Aqui os espectros estão também normalizados pelo modo vibracional mais intenso ($E_{g(1)}$) da fase anatásio do TiO_2 . A Figura 32(b) apresenta a região em torno do modo $E_{g(1)}$ dos espectros sem normalização, aqui observamos que, diferentemente dos resultados de DRX (Figura 31(b)), à medida que a concentração de Gd^{3+} aumenta, aumenta também a intensidade do modos vibracionais.

Figura 32 - (a) Espectros Raman para pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$
(b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização



Fonte: Do autor.

O comportamento observado no espectro Raman em função da concentração de Gd^{3+} é não usual e carece de uma abordagem mais cuidadosa. Os resultados de DRX indicam claramente uma degradação da estrutura cristalina crescente com o aumento da concentração de Gd^{3+} . No mesmo sentido esperaríamos uma relaxação dos espectros vibracionais em função de uma maior proporção de material amorfo com o aumento do Gd^{3+} e da distorção da rede cristalina, como o reportado para amostra de TiO_2 dopadas com Eu [139], Cu [140] e Co e Sb [33], para dar alguns exemplos. Entretanto, como apresentado anteriormente, observamos um aumento da intensidade dos modos vibracionais (Figura 32(b)). Este mesmo comportamento foi reportado por vários grupos em amostras dopadas com Gd^{3+} e La^{3+} [141-144], entretanto, estes não se detêm em explicar o comportamento observado. Na literatura conseguimos encontrar duas explicações para este comportamento. Lembrando que a intensidade de um modo vibracional Raman depende da polarizabilidade e da simetria estrutural, a intensidade Raman testa, portanto, diretamente o grau de

covalência de uma ligação química e a estrutura local. De forma que facetas cristalinas diferentes de um mesmo material apresentam intensidades Raman diferentes. Assim, para o TiO_2 as facetas majoritárias, energeticamente mais favoráveis, são a $\{101\}$ e a $\{001\}$, sendo as facetas $\{001\}$ as mais reativas e mais desejada em sistemas fotocatalíticos [80, 81]. Já, com relação a intensidade Raman, em particular o modo $E_{g(1)}$, Zeng *et al.* reportaram que as facetas $\{101\}$ apresentam modo vibracional mais intenso que as facetas $\{001\}$ [145]. Tian *et al.*, nessa mesma linha, elaborou metodologia para quantificação das proporções entre as facetas $\{001\}$ e $\{101\}$ a partir das intensidades dos modos vibracionais [146]. Dessa forma, poderíamos inferir que as variações de intensidade do modo $E_{g(1)}$ em nossas amostras poderiam corresponder a um aumento das facetas $\{101\}$ em relação às facetas $\{001\}$. Esta observação, entretanto, deveria ser corroborada pelos dados de DRX, com um aumento relativo do pico de difração (101) com relação aos picos (004) e (200) (Figura 31(a)). Porém, dada a perda de cristalinidade e o aumento da relação sinal-ruído, podemos apenas inferir qualitativamente a respeito. E, de fato, observamos um aumento do pico (101) em relação aos picos (004) e (200). Como veremos mais adiante nos resultados de MET, observamos apenas franjas cristalinas associadas às facetas $\{101\}$, o que corrobora a sua maior abundância. Por outro lado, Colombari *et al.* reportaram em perovskitas²⁹ (PbTiO_3) que a dopagem do sítio B (Ti) por lantanídeos leva a um aumento da intensidade de modos vibracionais específicos devido à distorção estrutural do octaedro TiO_6 devido à diferença de raios iônicos entre os lantanídeos e o Ti [147]. Ainda, Tan *et al.* reportaram recentemente para amostras nanoestruturadas de Cr_2O_3 recobertas com TiO_2 (sistema *core-shell*) um comportamento correlato ao observado em nossas amostras. Para coberturas maiores de TiO_2 relataram uma maior degradação da estrutura do Cr_2O_3 identificada via DRX e um aumento subsequente das intensidades dos modos vibracionais nos espectros Raman do Cr_2O_3 [148]. Tan *et al.* atribuem o aumento das intensidades Raman também às distorções estruturais do Cr_2O_3 devido ao recobrimento com TiO_2 . Mais uma vez, nos resultados de MET, a serem apresentados mais adiante, não detectamos a presença de nanopartículas de Gd_2O_3 , e nem a formação de uma camada externa de Gd_2O_3 à nano partícula de TiO_2 . Entretanto resultados experimentais de nosso grupo indicam a possibilidade da formação de uma camada rica de dopante na superfície da nanopartícula devido à efeitos termodinâmicos [36]. Discutiremos mais a respeito na próxima seção. Também recentemente, Lakhera *et al.* reportaram variações

²⁹ Perovskita é o nome de um grupo de cristais que apresentam a mesma estrutura cristalina. A fórmula química básica é ABO_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos como, por exemplo, o SrTiO_3 . A estrutura das perovskitas em geral é quadrática, onde os íons do sítio B são coordenados por um octaedro de íons do sítio O (BO_6).

significativas das intensidades dos modos vibracionais em espectros Raman de amostras nanoestruturadas de TiO_2 potencialmente dopadas com Ni [149]. Os autores não discutem estes resultados, porém a amostra com maior intensidade Raman também é a que apresenta maior desvio estequiométrico do sítio do O (defeitos do tipo V_O), principalmente na superfície da nanopartícula. Lembrando que a substituição de do Ti^{4+} pelo Gd^{3+} leva ao favorecimento da formação de V_O e que, termodinamicamente, exista a possibilidade da concentração do Gd^{3+} ser maior na superfície da nanopartícula podemos inferir, somadas todas as evidências, que o efeito observado no espectro Raman de nossas amostras deve estar associado a defeitos estruturais de superfície, distorções de rede e desvios estequiométricos (V_O), mais especificamente, ou a um favorecimento das facetas $\{101\}$ em detrimento das $\{001\}$ com a dopagem com Gd^{3+} na formação e crescimento da nanopartícula de TiO_2 .

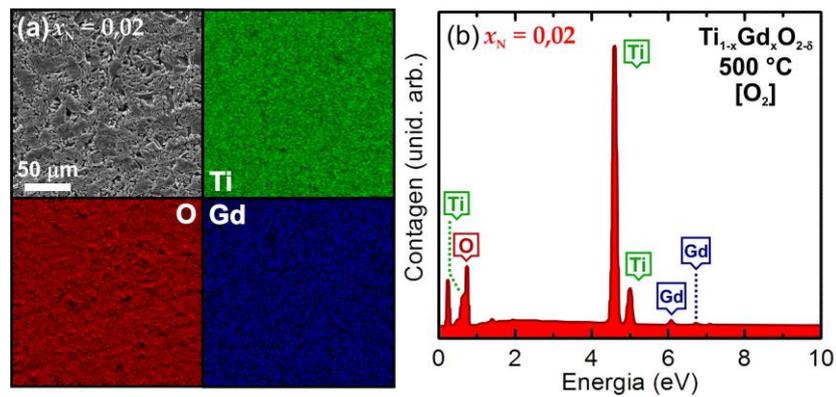
6.2.3 Microscopia Eletrônica

A caracterização da composição química das amostras dopadas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x_N = 0,02; 0,04$ e $0,06$) foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). A Figura 33 Figura 34 e Figura 35 apresentam os resultados obtidos; aqui em (a) temos uma imagem representativa da superfície da amostra obtida via detector de elétrons secundários e o mapeamento dos elementos presentes na amostra (Ti, Gd e O) realizado via EDS e em (b) temos um espectro representativo de EDS. Chamamos a atenção para a distribuição homogênea em escala micrométrica dos elementos pesquisados nos mapeamentos. Os resultados semiquantitativos das concentrações efetivas de Gd^{3+} (x_E) de cada uma das amostras são apresentados na Tabela 4. Notamos que estes valores (x_E) estão em excelente concordância com os valores nominais (x_N) e com as taxas de ocupação do sítio do Gd obtidas por refinamento Rietveld. A não observância nesta etapa, apesar de baixa resolução experimental, de regiões ricas em Gd^{3+} (fases espúrias, por exemplo de Gd_2O_3) pode ser tomada como um indicativo também da incorporação do Gd^{3+} à estrutura do TiO_2 .

Com o intuito de determinar a morfologia das amostras preparadas realizamos um estudo através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 36(a), Figura 37(a), Figura 38(a) e Figura 39(a) apresentam micrografias representativas obtidas para as amostras, $x_N = 0$ ($\text{TiO}_{2-\delta}$), $x_N = 0,02$ ($\text{Ti}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$), $x_N = 0,04$ ($\text{Ti}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}_{2-\delta}$) e $x_N = 0,06$ ($\text{Ti}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$), respectivamente. Observamos aqui claramente o caráter nanométrico com morfologia multifacetada das partículas dos pós preparados. Porém, as inserções nas figuras revelam que as amostras são compostas por aglomerados destas nanopartículas em escala da ordem de centenas de nanômetros. Este resultado demonstra que, apesar de termos

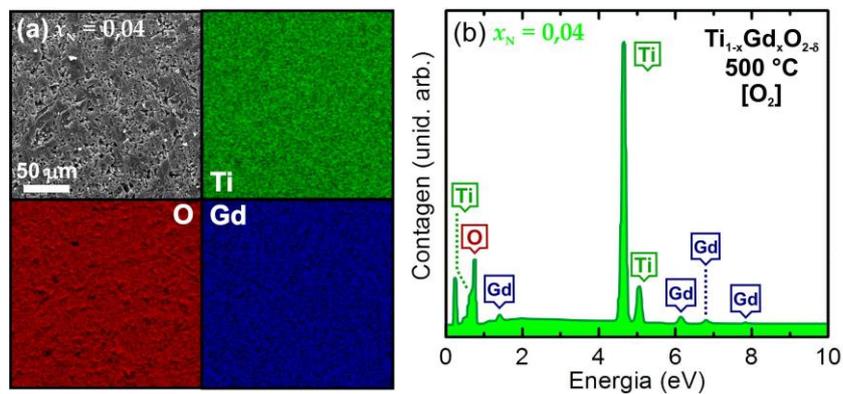
amostras com granulometria da ordem nanométrica, a área efetiva para os fenômenos fotocatalíticos é, na verdade, relativamente grande, o que corresponderia a uma eficiência catalítica relativamente baixa.

Figura 33 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



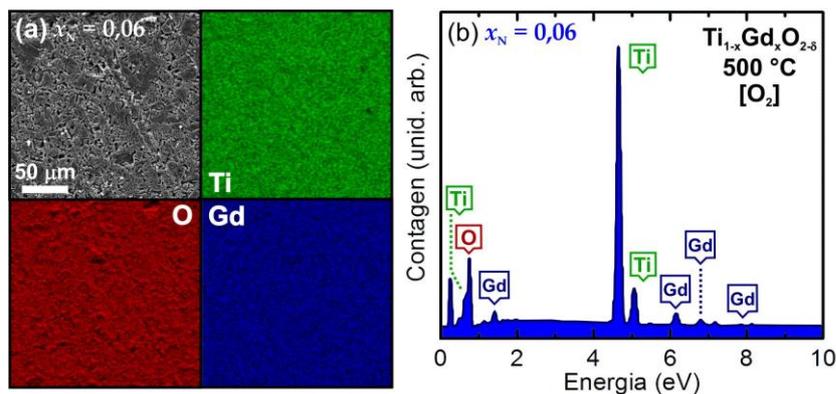
Fonte: Do autor.

Figura 34 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,04$ ($Ti_{0,96}Gd_{0,04}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



Fonte: Do autor.

Figura 35 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, Gd e O na superfície da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,94}Gd_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



Fonte: Do autor.

x_N	x_E	d (nm)	σ_g	N	E_g (eV)
0	-	10,6(2)	1,46(1)	500	3,12(6)
0,02	0,017(1)	9,6(1)	1,36(1)	578	3,13(7)
0,04	0,034(1)	8,6(1)	1,38(1)	748	3,1 (1)
0,06	0,057(1)	8,1(1)	1,46(1)	680	3,1 (1)

Tabela 4 – Valores das concentrações efetivas (x_E) de Gd medidas via EDS. Variáveis estatísticas de análise da distribuição de tamanho de grão: diâmetro mediano (d), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). Energias de *band gap* (E_g) para amostras de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

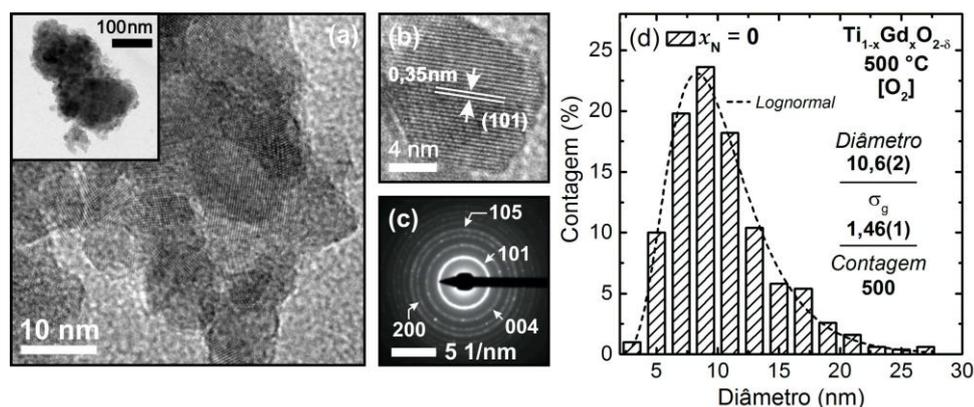
Fonte: Do autor.

Por sua vez, a Figura 36(b), Figura 37(b), Figura 38(b) e Figura 39(b) apresentam micrografias de alta resolução onde é possível identificar os planos cristalinos com distância interplanar de 0,35 nm correspondentes à família de planos {101} da estrutura anatásio do TiO_2 em todas as amostras. Na maioria absoluta das imagens identificamos esta família, o que indica a sua maior abundância, como mencionado na seção anterior. Já na Figura 36(c), Figura 37(c), Figura 38(c) e Figura 39(c) temos os padrões de SAED obtidos aglomerado de nanopartículas apresentadas (a). Aqui os padrões de SAED revelam um padrão de difração cristalino correspondente à estrutura anatásio do TiO_2 corroborando os resultados de DRX e Raman.

Os diâmetros medianos dos grãos em cada amostra foram determinados a partir de uma análise estatística em que os tamanhos dos grãos são medidos manualmente em diferentes imagens com o auxílio do *software* Image Pro 4. Os histogramas com as distribuições dos tamanhos de grãos obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano (d) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. Os histogramas correspondentes são apresentados na Figura 36(d), Figura 37(d), Figura 38(d) e Figura 39(d). Os resultados obtidos através da análise estatística das imagens de MET são apresentados na Tabela 4. Aqui notamos que d para todas as amostras está abaixo de 10 nm. Notamos ainda que, com o aumento da concentração nominal de Gd^{3+} , d diminui ligeiramente. Resultados semelhantes são encontrados na literatura para pós nanoestruturadas de TiO_2 dopado com Gd [132, 142] e outras lantanídeos [90, 135]. Também observamos este mesmo comportamento em trabalhos anteriores do nosso grupo para o TiO_2 [32, 33] e para o ZnO [36] dopados. Este comportamento é explicado considerando-se uma distribuição não homogênea do dopante no volume da nanopartícula, concentrando-se nas regiões próximas à superfície da nanopartícula. Quando se trata de um dopante heterovalente (Ti^{4+} por Gd^{3+} em sistemas $Ti_{1-x}Gd_xO_2$) o acúmulo de carga devido à quebra da estequiometria acaba por levar à um aumento da força repulsiva entre as nanopartículas

[150], a qual inibe a coalescência entre as nanopartículas menores e seu subsequente crescimento deixando, como colocado anteriormente, ao final do processo de preparação considerável fração da amostra na fase amorfa, o que é traduzido nos resultados de DRX como uma perda de cristalinidade em função da concentração de dopante (Figura 31). Já quando se trata de um dopante homovalente (Zn^{2+} por Co^{2+} em sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$), a concentração de dopante na superfície pode levar a uma passivação da superfície e, conseqüentemente, inibir o crescimento da nanopartícula. Dessa forma, os resultados estatísticos obtidos para d são também um indicativo da inserção do Gd^{3+} na estrutura do TiO_2 em nossas amostras, porém, indicam uma maior concentração do dopante na superfície da nanopartícula. O que pode explicar, como mencionado anteriormente, o aumento da intensidade dos modos vibracionais observados via Raman. Importante ressaltar que não se trata aqui da formação de um sistema tipo *core-shell* onde no interior (*core*) da nanopartícula é preservada a estrutura do TiO_2 , enquanto na casca (*shell*) temos a formação de um sistema ternário (Ti-Gd-O, um titanato de gadolínio por exemplo), ou simplesmente o óxido de gadolínio (Gd_2O_3). Mas, sim, da formação da dopagem efetiva da estrutura do TiO_2 pelo Gd^{3+} ($Ti_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$), porém com uma concentração não homogênea do Gd^{3+} no volume da nanopartícula de TiO_2 , concentrações maiores na superfície.

Figura 36 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $TiO_{2-\delta}$ (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



Fonte: Do autor

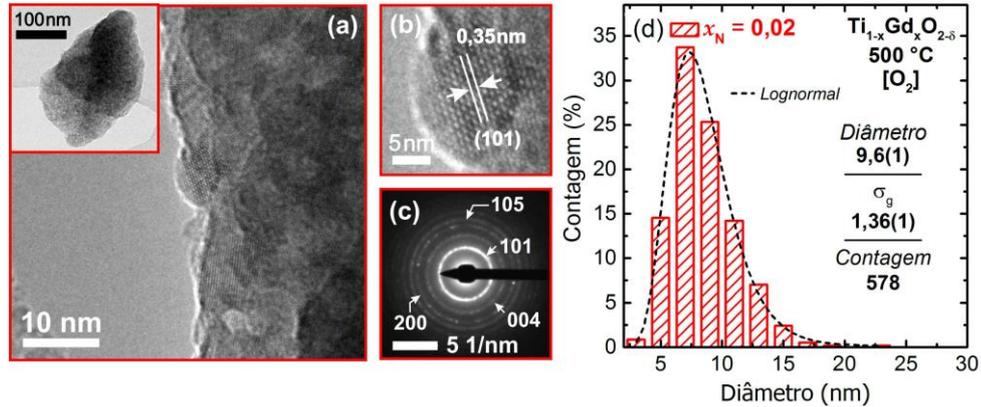
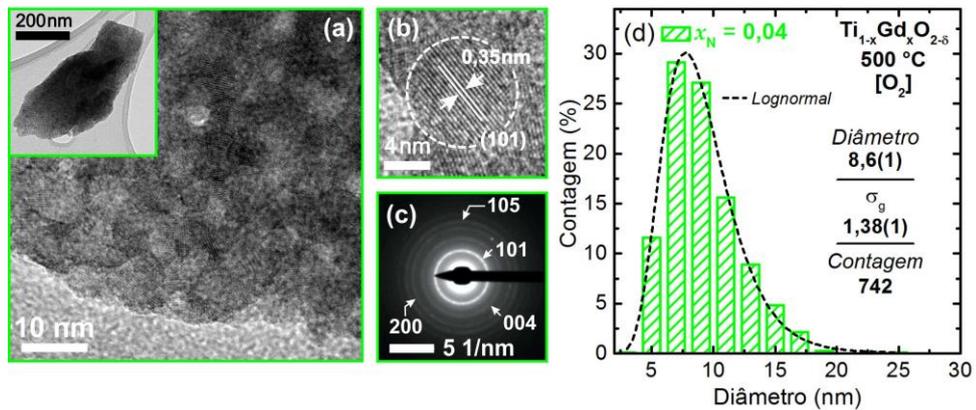


Figura 37 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}Gd_{0,02}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal

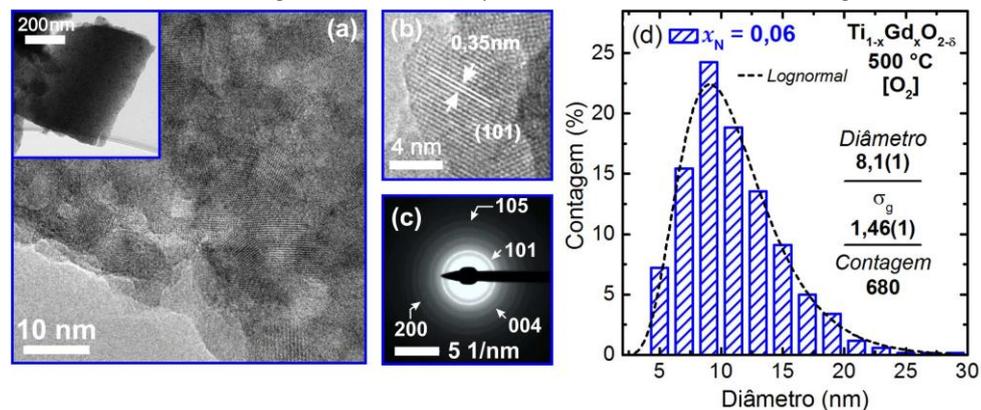
Fonte: Do autor

Figura 38 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,04$ ($Ti_{0,96}Gd_{0,04}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



Fonte: Do autor

Figura 39 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,94}Gd_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



Fonte: Do autor

Para verificarmos a veracidade dessa afirmação precisaremos realizar medidas da distribuição do dopante em escala nanométrica. Uma técnica que nos permite esse grau de resolução é o EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), técnica essa disponibilizada em grandes centros de microscopia eletrônica do país, como o LNNano em Campinas-SP e no Centro de Microscopia da UFMG em Belo Horizonte-MG. Outra poderosa técnica que poderíamos usar para termos maiores informações sobre a química da superfície de nossas amostras, bem como determinar a presença de V_O nesta região espacial da amostra, é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Por fim, analisamos os valores obtidos para o desvio padrão geométrico (σ_g), uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se $\sigma_g \leq 1,25$ [151]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos de nossas amostras estão relativamente próximos da condição de homogeneidade.

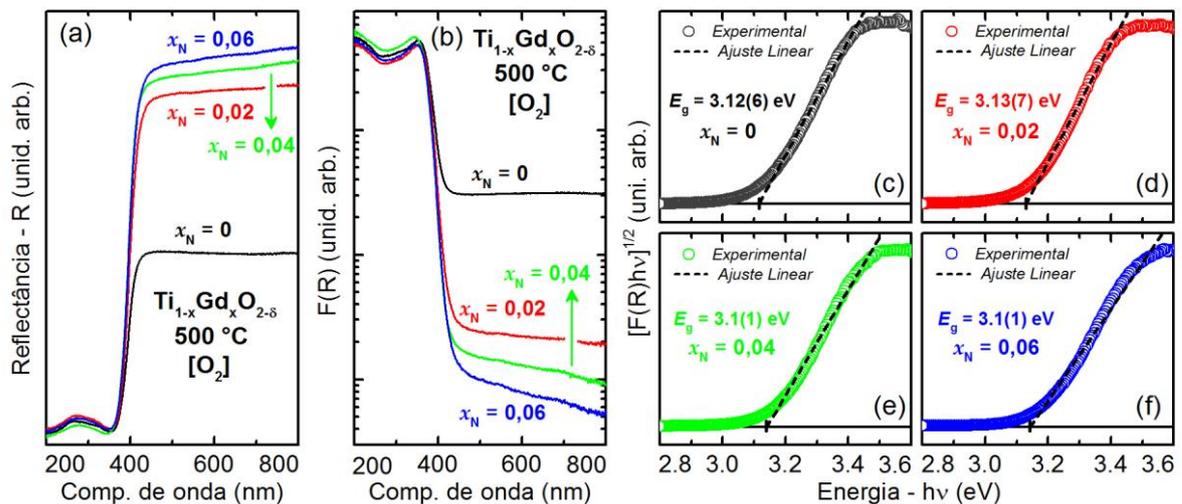
6.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros obtidos por reflectância tomados à temperatura ambiente de nossas amostras nanoestruturadas de $Ti_{1-x}Gd_xO_{2-8}$ são apresentados na Figura 40(a). Primeiramente observamos que a reflectância para todas as amostras se dá na região do visível, vemos o início do degrau de reflectância em ~ 400 nm (violeta). Destacamos ainda que à medida que a concentração de Gd^{3+} (x_N) aumenta o degrau de reflectância aparentemente permanece no mesmo comprimento de onda, enquanto que o máximo de reflectância aumenta em intensidade (diminui a absorção). As variações de reflectância são melhores compreendidos à luz dos dados correspondentes para a absorbância ($F(R)$, Eq. (23)). A absorbância é apresentada na Figura 40(b), observamos aqui que à medida que a concentração nominal de Gd^{3+} aumenta a absorbância diminui. Como apresentado na seção 4.2.5, a absorbância ($F(R)$) é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção (K) e inversamente proporcional ao coeficiente de espalhamento (S). Como foi apresentado na seção 6.2.2 sobre os resultados da espectroscopia de espalhamento Raman, o espalhamento aumenta com o aumento da concentração de Gd, assim, com o aumento de S necessariamente a absorbância diminui, como vemos em Figura 40(b). Já Figura 40(c) apresenta as curvas $[F(R)hv]^{1/2} \times hv$ (*Tauc plots*) utilizadas no cálculo da energia de *band gap* (E_g). Os valores obtidos são listados também na Tabela 4. Aqui notamos que a presença do Gd^{3+} nas amostras não altera o *band gap* (E_g).

Como colocado na seção 2.2.3, a dopagem do TiO_2 com o Gd^{3+} tem por objetivos introduzir níveis eletrônico ($4f$) no interior do *band gap* do TiO_2 , de modo que seu *band gap* diminua e, assim, desloquemos a absorção do TiO_2 da região do UV para a região visível do

espectro eletromagnético. Na literatura encontramos vários relatos a respeito da diminuição do *band gap* com a dopagem do TiO₂ com o Gd³⁺ e com outros diferentes elementos da família dos lantanídeos [90, 152-155]. É importante ressaltar que as variações reportadas do *band gap* são em geral relativamente pequenas, da ordem de poucas dezenas de meV, porém, são na maioria significativas para a melhoria da eficiência fotocatalítica destes materiais. Entretanto, encontramos também na literatura relatos de pequenos aumentos do *band gap* com a dopagem [132, 139, 156]. Particularmente, para as amostras deste estudo temos evidências da incorporação do Gd³⁺ à estrutura/superfície do TiO₂, os resultados de DRX, refinamento Rietveld, Raman e MET apresentados anteriormente. Nesse contexto interpretamos a invariância de E_g com a concentração de Gd³⁺ em nossas amostras devido à efeitos de confinamento quântico [157-160]. Como o reportado por Liqiang *et al.* [161], dada as pequenas variações envolvidas, com a dopagem com o Gd³⁺ esperaríamos uma diminuição do *band gap*, entretanto, dada a concentração do dopante majoritariamente na região próxima à superfície da nanopartícula e a subsequente diminuição do tamanho da nanopartícula, efeitos de confinamento levam a um aumento do *band gap*, no sentido a contrabalançar a diminuição devido à dopagem.

Figura 40 - (a) Espectros de reflectância difusa das amostras de Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ} com x_N = 0; 0,02; 0,04 e 0,06. Curvas [F(R)hv]² (*Tauc plot*) em função da energia do fóton incidente (hv) próxima à região do *band gap* para as amostras (b) x_N = 0 (TiO_{2-δ}); (c) 0,02; (d) 0,04 e (e) 0,06



Fonte: Do autor.

Os resultados aqui apresentados e discutidos para as amostras de TiO₂ dopadas com Gd³⁺ (Ti_{1-x}Gd_xO_{2-δ}) são, em mesma medida, correspondentes aos obtidos para as amostras de TiO₂ dopadas com La³⁺ (Ti_{1-x}La_xO_{2-δ}) apresentadas no apêndice final desta dissertação. Pertencentes a mesma família química, as distribuições eletrônicas do La e do Gd diferem, como apresentado anteriormente, apenas na ocupação dos orbitais 4*f*, sendo estes orbitais

protegidos do ambiente químico externo pelos orbitais preenchidos e radialmente mais externos ($5s^2$ e $5p^6$). Assim, os íons lantanídeos se apresentam ao ambiente externo como esferas de carga +3 com pequenas diferenças de raios iônicos, porém, relativamente maiores que o do Ti na estrutura anatásio do TiO_2 . Devido a estas características, os íons lantanídeos apresentam grande similaridade entre suas propriedades químicas, bem como apresentam pequena variação do grau de covalência em suas ligações químicas. Portanto, a equivalência entre os resultados obtidos entre nossas amostras de TiO_2 dopadas com Gd^{3+} e com La^{3+} é esperada e evidencia a sistematização e a padronização rigorosa dos procedimentos adotados de preparação das amostras e da qualidade dos reagentes utilizados.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação de mestrado apresentamos o estudo acerca da preparação e caracterização estrutural de amostras nanoestruturadas de TiO_2 dopado com Gd^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$) e com La^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$). Foi utilizada a técnica de preparação o método dos precursores poliméricos. A cinética reacional do material precursor foi determinada via análises térmicas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) e difração de raios-X (DRX). A partir dos resultados obtidos determinamos os parâmetros de preparação do TiO_2 . Na caracterização estrutural dos pós preparados nos valem também da técnica de DRX, agora associado à técnica de refinamento estrutural Rietveld, incluindo a espectroscopia de espalhamento Raman. A análise morfológica das amostras foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), já a composição química se deu via espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Nos valem da técnica de espectroscopia de reflectância difusa para a determinação do *band gap* dos materiais. Os resultados experimentais para os dois conjuntos de amostras indicam a incorporação dos dopantes, Gd^{3+} e La^{3+} , à matriz de TiO_2 sem a formação de fases secundárias indesejadas, como óxidos dos dopantes ou fases ternárias entre o Ti, Gd ou La e o O. Os resultados de MET em conjunto com as análises estatísticas relativas revelam que uma diminuição do diâmetro mediano das nanopartículas em função do aumento da concentração de dopante. Temos aqui evidências de que os dopantes se encontram majoritariamente na superfície da nanopartícula de TiO_2 . Entretanto, os resultados de espectroscopia de refletância difusa demonstram que não há variação do *band gap* em função da concentração de dopantes presentes nas amostras. Em face dos resultados da caracterização estrutural (DRX, refinamento Rietveld, Raman, MEV, EDS e MET), este resultado é interpretado como o produto da competição entre a diminuição do *band gap* devido a inserção de níveis eletrônicos do dopante no interior *band gap* do TiO_2 e o aumento do *band gap* devido à efeitos de confinamento quântico ligados à diminuição do tamanho da nanopartícula. Tendo em vista os objetivos deste trabalho e os resultados aqui apresentados podemos concluir que a preparação do de TiO_2 dopado com Gd^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$) e com La^{3+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$) via método dos precursores poliméricos mostrou-se efetiva.

Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas também, e principalmente, no aprendizado das técnicas de preparação e caracterizações utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente

significativo uma vez que possibilitou o aprendizado de uma importante técnica de preparação de materiais, o método dos precursores poliméricos, bem como o entendimento da natureza das propriedades térmicas e estruturais do material e suas potenciais aplicações.

Como perspectivas, pretendemos realizar as análises de EELS e XPS com o objetivo de estudar de modo mais detalhado a estrutura e a composição química da superfície das nanopartículas. Dependendo dos prazos envolvidos e a disponibilidade da técnica pretendemos ainda realizar medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS - *X-ray Absorption spectroscopy*). Esta técnica é oferecida pelo LNLS (Laboratório de Luz Síncrotron) em Campinas-SP, que no momento encontra-se fechado em função da mudança da linha de luz do antigo anel para novas instalações físicas de nova geração, o SIRIUS. A técnica de XAS nos permite fazer uma análise em escala local do ambiente cristalino em que se encontram os diferentes elementos em uma amostra. E, como não poderia faltar, para fecharmos esse projeto de pesquisas deveremos avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados na degradação de corantes e na inativação de micro-organismos.

REFERÊNCIAS

1. HARTLEY, T. W. Public perception and participation in water reuse. **Desalination**, v. 187, n. 1-3, p. 115-126, 2006.
2. WANG, K. H.; TSAI, H. H.; HSIEH, Y. H. A study of photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase on TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 36, n. 13, p. 2763-2773, 1998.
3. TONG, H. *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. **Advanced Materials**, v. 24, n. 2, p. 229-251, 2012.
4. BARANWAL, A. *et al.* Prospects of nanostructure materials and their composites as antimicrobial agents. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, 2018.
5. LIVERMORE, D. M. The 2018 garrod lecture: preparing for the black swans of resistance. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 73, n.11, p. 2907-2915, 2018.
6. VENTOLA, C. L. The antibiotic resistance crisis: part 1: causes and threats. **Pharmacy and Therapeutics**, v. 40, n. 4, p. 277-283, 2015.
7. LING, D. S.; HYEON, T. Chemical design of biocompatible iron oxide nanoparticles for medical applications. **Small**, v. 9, n.9-10, p. 1450-1466, 2013.
8. KUMAR, S. G.; RAO, K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). **Applied Surface Science**, v. 391, p. 124-148, 2017.
9. WANG, A. N. *et al.* Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 348-355, 2016.
10. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Orlando: Saunders College, [1976]. p. 561-588.
11. SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2009. p. 17-24.
12. VALADARES, E. C.; ALVES, E. G.; CHAVES, A. S. **Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia**. São Paulo: Livraria da Física, 2005. p. 15-34.
13. REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. p. 117-166.
14. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. p. 338-415.
15. SWART, J. W. **"Oficina de microfabricação": projetos e construção de CI's MOS**. Campinas: Editora Unicamp, 2002.

16. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 267-292.
17. ATKINS, P. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre (RS): Bookman, 2012. 965 p.
18. SHIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 398-421.
19. 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.
20. CASTANEDA, L. *et al.* Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 938-944, 2003.
21. ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.
22. VARGAS, S. *et al.* Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 10, p. 3932-3937, 1999.
23. IHARA, T. *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 42, n. 4, p. 403-409, 2003.
24. SHANNON, R. D.; PASK, J. A. Kinetics of anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 8, p. 391-&, 1965.
25. MACKENZIE, K. J. D. Calcination of titania .4. effect of additives on anatase-rutile transformation. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 74, n. 2, p. 29-34, 1975.
26. MACKENZIE, K. J. D. Calcination of titania .5. kinetics and mechanism of anatase-rutile transformation in presence of additives. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 74, n. 3, p. 77-84, 1975.
27. GAMBOA, J. A.; PASQUEVICH, D. M. Effect of chlorine atmosphere on the anatase rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 11, p. 2934-2938, 1992.
28. SYARIF, D. G. *et al.* Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure. **Applied Surface Science**, v. 193, n. 1-4, p. 287-292, 2002.
29. YANG, J.; HUANG, Y. X.; FERREIRA, J. M. F. Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 23, p. 1933-1935, 1997.
30. CHEN, C. H.; KELDER, E. M.; SCHOONMAN, J. Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 342, n. 1-2, p. 35-41, 1999.

31. YANG, J.; FERREIRA, J. M. F. On the titania phase transition by zirconia additive in a sol-gel-derived powder. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 3, p. 389-394, 1998.
32. DE SOUZA, T. E. *et al.* Structural and Magnetic Properties of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13252-13260, 2013.
33. GOMES, P. H. **Preparação e caracterização de TiO₂:Co:Sb nanoestruturado**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, 2017.
34. OKADA, K. *et al.* Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1591-1596, 2001.
35. SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
36. DA SILVA, R. T. *et al.* Multifunctional nanostructured co-doped ZnO: co spatial distribution and correlated magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 30, p. 20257-20269, 2018.
37. ES-SOUNI, M.; OJA, I.; KRUNKS, M. Chemical solution deposition of thin TiO₂-anatase films for dielectric applications. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 15, n. 6, p. 341-344, 2004.
38. PESSOA, R. S. *et al.* Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, 2015.
39. YAGHOUBI, H. *et al.* Nanomechanical Properties of TiO₂ Granular Thin Films. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 9, p. 2629-2636, 2010.
40. EVANS, C. C. *et al.* Multimode phase-matched third-harmonic generation in sub-micrometer-wide anatase TiO₂ waveguides. **Optics Express**, v. 23, n. 6, p. 7832-7841, 2015.
41. GUAN, X. W. *et al.* Compact titanium dioxide waveguides with high nonlinearity at telecommunication wavelengths. **Optics Express**, v. 26, n. 2, p. 1055-1063, 2018.
42. THOMAS, A. G. *et al.* Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v. 75, n. 3, 2007.
43. ZAKRZEWSKA, K. Nonstoichiometry in TiO_{2-y} studied by ion beam methods and photoelectron spectroscopy. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2012.
44. MILLS, A. *et al.* Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 160, n. 3, p. 185-194, 2003.

45. BABA, K. *et al.* Photocatalytic anatase TiO₂ thin films on polymer optical fiber using atmospheric-pressure plasma. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 15, p. 13733-13741, 2017.
46. WANG, L. L.; HU, C. ; SHAO, L. Q. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 1227-1249, 2017.
47. BRADLEY, J. D. B. *et al.* Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices. **Optics Express**, v. 20, n. 21, p. 23821-23831, 2012.
48. EVANS, C. C.; LIU, C. Y.; SUNTIVICH, J. TiO₂ nanophotonic sensors for efficient integrated evanescent Raman spectroscopy. **Acs Photonics**, v. 3, n. 9, p. 1662-1669, 2016.
49. SON, Y.J. *et al.* Influence of TiO₂ particle size on dye-sensitized solar cells employing an organic sensitizer and a cobalt (III/II) redox electrolyte. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 13, p. 7051-7060, 2018.
50. MANMADHA, R. B.; SOMNATH, C. R. Chemi-capacitive gas sensors based on TiO₂ and BaTiO₃ nanotube arrays. **Sensor Letters**, v. 16, n. 2, p. 100-104, 2018.
51. JUNG, J. *et al.* Sol-gel deposited double layer TiO₂ and Al₂O₃ anti-reflection coating for silicon solar cell. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 2, p. 1274-1278, 2018.
52. LORENZETTI, M. *et al.* The influence of surface modification on bacterial adhesion to titanium-based substrates. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 3, p. 1644-1651, 2015.
53. BRAUN, J. H.; BAIDINS, A.; Marganski, R. E. TiO₂ pigment technology - a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 20, n. 2, p. 105-138, 1992.
54. SENZUI, M. *et al.* Study on penetration of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles into intact and damaged skin in vitro. **Journal of Toxicological Sciences**, v. 35, n. 1, p. 107-113, 2010.
55. RADZIWIŁL-BIENKOWSKA, J. M. *et al.* Toxicity of food-grade TiO₂ to commensal intestinal and transient food-borne bacteria: new insights using nano-SIMS and synchrotron UV fluorescence imaging. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, n. 794, 2018.
56. WEIR, A. *et al.* Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 4, p. 2242-2250, 2012.
57. ROMPELBERG, C. *et al.* Oral intake of added titanium dioxide and its nanofraction from food products, food supplements and toothpaste by the Dutch population. **Nanotoxicology**, v. 10, n. 10, p. 1404-1414, 2016.
58. SONG, Y. *et al.* Amphiphilic TiO₂ nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4230-4232, 2009.

59. KULKARNI, M. *et al.* Titanium nanostructures for biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 26, n. 6, 2015.
60. LONG, Z. Q. *et al.* Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, 2020.
61. MAGDER, S. Reactive oxygen species: toxic molecules or spark of life? **Critical Care**, v. 10, n. 1, 2006.
62. CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, v. 51, p. 15-25, 2013.
63. ZHANG, J. *et al.* Photocatalysis: fundamentals, materials and application. **Springer Nature Singapore**, Singapore, 2018.
64. CHEN, C. H. *et al.* Architecture, optical absorption, and photocurrent response of oxygen-deficient mixed-phase titania nanostructures. **Acta Materialia**, v. 60, n. 18, p. 6429-6439, 2012.
65. CUSHING, S. K. *et al.* Effects of defects on photocatalytic activity of hydrogen-treated titanium oxide nanobelts. **Acs Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 1742-1748, 2017.
66. ZHANG, H. *et al.* Insights into the effects of surface/bulk defects on photocatalytic hydrogen evolution over TiO₂ with exposed {001} facets. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 220, p. 126-136, 2018.
67. HORIKOSHI, S. *et al.* Influence of lattice distortion and oxygen vacancies on the UV-driven/microwave-assisted TiO₂ photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 265, p. 20-28, 2013.
68. KHAN, M. M. *et al.* Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 637-644, 2014.
69. GUO, M. Y. *et al.* Effect of native defects on photocatalytic properties of ZnO. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 22, p. 11095-11101, 2011.
70. BAI, S. *et al.* Defect engineering in photocatalytic materials. **Nano Energy**, v. 53, p. 296-336, 2018.
71. LUTTRELL, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.
72. ZHANG, K. F. *et al.* Black N/H-TiO₂ nanoplates with a flower-like hierarchical architecture for photocatalytic hydrogen evolution. **Chemsuschem**, v. 9, n. 19, p. 2841-2848, 2016.
73. LIU, Y. W. *et al.* Vacancy engineering for tuning electron and phonon structures of two-dimensional materials. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 23, 2016.

74. YAN, J. Q. *et al.* Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 26, p. 10978-10988, 2013.
75. KONG, M. *et al.* Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 41, p. 16414-16417, 2011.
76. NOWOTNY, M. K. *et al.*, Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5275-5300, 2008.
77. ZHANG, X. Y. *et al.* Surface defects enhanced visible light photocatalytic H₂ production for Zn-Cd-S solid solution. **Small**, v. 12, n. 6, p. 793-801, 2016.
78. HOU, J. G. *et al.* Simultaneously efficient light absorption and charge transport of phosphate and oxygen-vacancy confined in bismuth tungstate atomic layers triggering robust solar CO₂ reduction. **Nano Energy**, v. 32, p. 359-366, 2017.
79. QU, Y. *et al.* Facile preparation of porous NiTiO₃ nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 32, p. 16471-16476, 2012.
80. YANG, H. G. *et al.* Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. **Nature**, v. 453, n. 7195, p. 638-641, 2008.
81. HAN, X. G. *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 3152-3153, 2009.
82. ATANACIO, A. J. *et al.* Segregation in titanium dioxide co-doped with indium and niobium. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 1, p. 419-428, 2017.
83. BORGARELLO, E. *et al.* Visible-light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium-dioxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 11, p. 2996-3002, 1982.
84. BAE, S. W. *et al.* Photophysical properties of nanosized metal-doped TiO₂ photocatalyst working under visible light. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 51, p. S22-S26, 2007.
85. AL-SALIM, N. I. *et al.*, Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2358-2363, 2000.
86. KANG, M. Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 173-183, 2003.

87. LITTER, M. I.; NAVIO, J. A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 98, n. 3, p. 171-181, 1996.
88. YANG, Y. *et al.* Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 163, n. 3, p. 517-522, 2004.
89. WILKE, K.; BREUER, H. D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 49-53, 1999.
90. XU, A. W.; GAO, Y.; LIU, H. Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 2, p. 151-157, 2002.
91. KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.
92. IMANI, R. *et al.* Multifunctional Gadolinium-Doped mesoporous TiO₂ nanobeads: photoluminescence, enhanced spin relaxation, and reactive oxygen species photogeneration, beneficial for cancer diagnosis and treatment. **Small**, v. 13, n. 20, 2017.
93. RANJIT, K. T. *et al.* Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: Novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 7, p. 1544-1549, 2001.
94. LI, F. B. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control. **Applied Catalysis a-General**, v. 285, n. 1-2, p. 181-189, 2005.
95. GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, v. 41, n.6, p. 678-690, 2018.
96. CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
97. COSTA, A. C. F. M., *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.
98. DOUMERC, J. P. *et al.* Transition-metal oxides for thermoelectric generation. **Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p. 1078-1082, 2009.
99. BOTTNER, H. Thermoelectrics for high temperatures - a survey of state of the art. **Materials and Devices for Thermal-to-Electric Energy Conversion**, v. 1166, p. 3-11, 2009.
100. HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit. **Physical Review B**, v. 47, n. 19, p. 727-731, 1993.

101. VENKATASUBRAMANIAN, R. *et al.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. **Nature**, v. 413, n. 6856, p. 597-602, 2001.
102. DA SILVA, R. S.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C. Synthesis of non-agglomerated $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 173-179, 2007.
103. KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 35-70.
104. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Orlando: Saunders College, [1976]. p. 95-110.
105. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 298 p.
106. RIETVELD, H. M. A method for including line profiles of neutron powder diffraction peaks in determination of crystal structures. **Acta Crystallographica**, v. S21, p. A228-&, 1966.
107. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
108. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Espectroscopia Raman, in **princípios de análise instrumental**. Bookman, Porto Alegre, 2009
109. FERRARO, J. R. **Introductory Raman spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2003. 434 p.
110. KNEIPP, K. *et al.* Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 10, p. 2957-2976, 1999.
111. ALLCOCK, H. R. **Introduction to materials chemistry**. Hoboken: Wiley, 2008. 432 p.
112. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman spectroscopy**. Amsterdam: Academic Press, 2003.
113. NUSSENZVEIG, M. H. **Curso de física básica: 4 - ótica, relatividade e física quântica**. São Paulo: E. Blucher, 1998. 437 p.
114. CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.
115. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
116. GOLDSTEIN, J. **Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis**. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
117. DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, p. 3-15, 2003.

118. SMITH, C. A.; OATLEY, C. W. The scanning electron microscopy and its field of application. **British Journal of Applied Physics**, v. 6, p. 391-399, 1955.
119. GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. *In*: CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
120. ULERY, A. L.; DREES, R. **Methods of soil analysis**. part 5 - mineralogical methods. Madison: Soil Science Society of America, 2008.
121. KORTÜM, G. **Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications**. New York: Springer-Verlag, 1969.
122. TAUC, J.; ABELES, F. **Optical properties of solids**. New York: Academic Press, 1972.
123. LOPEZ, R.; GOMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v 61, n. 1, p. 1-7, 2012.
124. ZHOU, J. *et al.* Exploring the transposition effects on the electronic and optical properties of Cs₂AgSbCl₆ via a combined computational-experimental approach. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2346-2352, 2018.
125. MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326-1337, 2007.
126. SASCA, V.; POPA, A. Band-gap energy of heteropoly compounds containing Keggin polyanion- [PV_xMo_{12-x}O₄₀]^{-(3+x)} relates to counter-cations and temperature studied by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 13, p. 7, 2013.
127. GIBBS, Z. M.; LALONDE, A.; SNYDER, G. J. Optical band gap and the Burstein-Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **New Journal of Physics**, v. 15, p. 18, 2013.
128. CRISAN, M. *et al.* Thermal behaviour study of some sol-gel TiO₂ based materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 7-13, 2008.
129. CERNEA, M. *et al.* Structural and thermoluminescence properties of undoped and Fe-doped-TiO₂ nanopowders processed by sol-gel method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 1, p. 77-85, 2011.
130. SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 744-750, 2003.
131. HARIZANOV, O.; IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A. Study of sol-gel TiO₂ and TiO₂MnO obtained from a peptized solution. **Materials Letters**, v. 49, n. 3-4, p. 165-171, 2001.

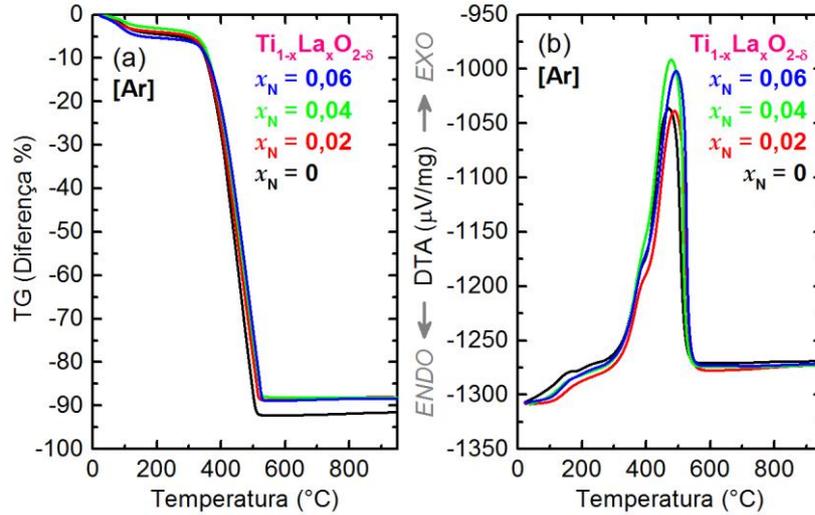
132. MAHALAKSHMI, M. *et al.* Preparation, characterization, and photocatalytic activity of Gd³⁺ doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 9, p. 3277-3285, 2007.
133. LI, F. B.; LI, X. Z.; HOU, M. F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 48, n. 3, p. 185-194, 2004.
134. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
135. LIN, J.; YU, J. C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 63-67, 1998.
136. BETSCH, R. J.; PARK, H. L.; WHITE, W. B. Raman spectra of stoichiometric and defect rutile. **Materials Research Bulletin**, v. 26, p. 613-622, 1991.
137. SWAMY, V. *et al.* Finite-size and pressure effects on the raman spectrum nanocrystalline anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 71, n. 184302, p. 1-11, 2005.
138. PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. **Physical Review**, v. 154, n. 2, p. 522-526, 1967.
139. PAL, M. *et al.* Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂:Eu nanophosphors. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2012.
140. CHOUDHURY, B.; DEY, M.; CHOUDHURY, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 25, 2013.
141. BEN CHOBBA, M. *et al.* Preparation and characterization of photocatalytic Gd-doped TiO₂ nanoparticles for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 32, p. 32734-32745, 2019.
142. PAUL, S.; CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Magnetic property study of Gd doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 601, p. 201-206, 2014.
143. WANG, M. *et al.* Gd-La codoped TiO₂ nanoparticles as solar photocatalysts. **Progress in Natural Science-Materials International**, v. 25, n. 1, p. 6-11, 2015.
144. NITHYAA, N.; JAYA, N. V. Structural, optical, and magnetic properties of gd-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 31, n. 12, p. 4117-4126, 2018.
145. ZENG, G. *et al.* Micro-Raman mapping on an anatase TiO₂ single crystal with a large percentage of reactive (001) facets. **Vibrational Spectroscopy**, v. 68, p. 279-284, 2013.

146. TIAN, F. *et al.* Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7515-7519, 2012.
147. COLOMBAN, P.; SLODCZYK, A. Raman intensity: an important tool to study the structure and phase transitions of amorphous/crystalline materials. **Optical Materials**, v. 31, n. 12, p. 1759-1763, 2009.
148. TAN, J. Z. Y.; XIA, F.; MAROTO-VALER, M. M. Raspberry-like microspheres of core-shell Cr₂O₃@TiO₂ nanoparticles for CO₂ photoreduction. **Chemosuschem**, v. 12, n. 24, p. 5246-5252, 2019.
149. LAKHERA, S. K.; NEPPOLIAN, B. Role of molecular oxygen on the synthesis of Ni(OH)₂/TiO₂ photocatalysts and its effect on solar hydrogen production activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7627-7640, 2020.
150. CHEN, Q. *et al.* Fabrication of uniform Ge-nanocrystals embedded in amorphous SiO₂ films using Ge-ion implantation and neutron irradiation methods. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 073103-1 - 073103-3, 2011.
151. LIMPERT, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n.5, p. 341-352, 2001.
152. STENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURAFKA, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n.1, p. 217-226, 2009.
153. XU, J. J. *et al.* Synthesis of Gd-doped TiO₂ nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 334, n. 1-3, p. 107-111, 2009.
154. AGORKU, E. S. *et al.* Sulfur/gadolinium-codoped TiO₂ nanoparticles for enhanced visible-light photocatalytic performance. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1-11, 2014.
155. PAUL, S. *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of Gadolinium doped nanocrystalline titania: an experimental and theoretical study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 439, p. 54-61, 2015.
156. ROZMAN, N. *et al.* Hydrothermal synthesis of rare-earth modified titania: influence on phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. **Materials**, v. 12, n. 713, p. 1-13, 2019.
157. SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles - size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16646-16654, 1995.
158. KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Preparation and characterization of quantum-size titanium-dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 18, p. 5196-5201, 1988.

159. LEE, S. *et al.* Correlation of anatase particle size with photocatalytic properties. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 207, n. 10, p. 2288-2291, 2010.
160. XUE, X. *et al.* Raman investigation of nanosized TiO₂: effect of crystallite size and quantum confinement. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 15, p. 8792-8797, 2012.
161. JING, L. Q. *et al.* The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 10, p. 3375-3382, 2004.

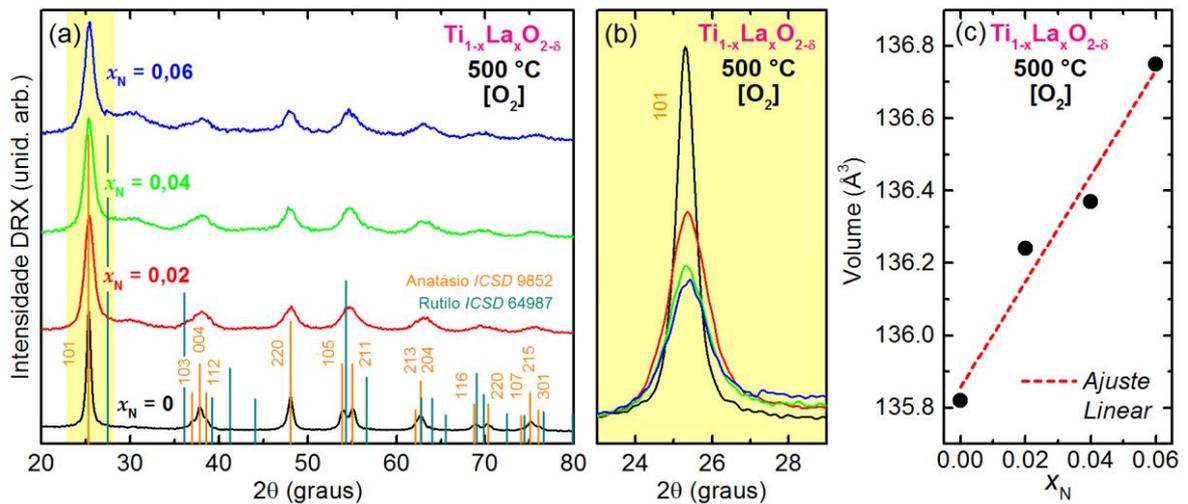
APÊNDICE - Amostras de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$

Figura 41 - (a) Resultados de termogravimetria (TG) e de (b) análise térmica diferencial (DTA) do *puffs* da amostra $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$



Fonte: Do autor.

Figura 42 - (a) Difratomogramas para pós nanoestruturados de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$. (b) Detalhe do difratograma ao redor do pico de difração 101 sem normalização. (c) Variação linear do volume da célula unitária obtido pelo refinamento Rietveld



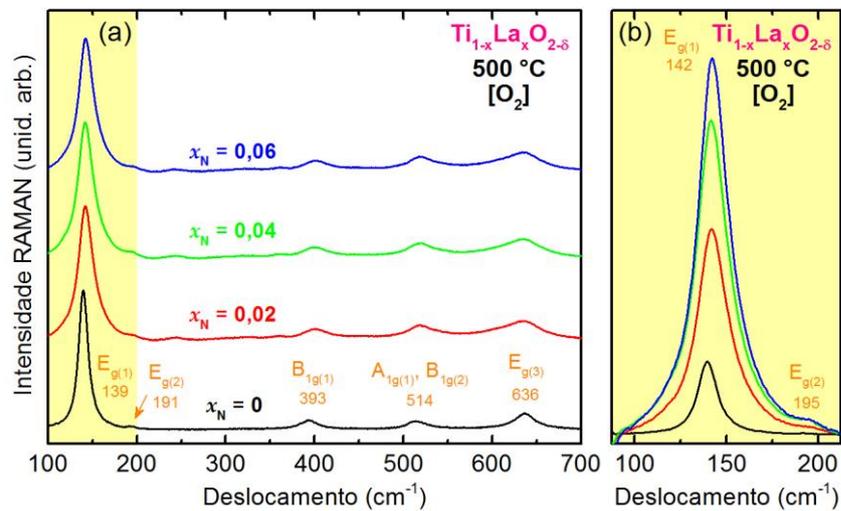
Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Dados estruturais obtidos via refinamento *Rietveld* para amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$; a e c são os parâmetros de rede estruturais, V é o volume da célula unitária, χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. *Occ-Ti*, *Occ-La* e *Occ-O* correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti, Gd e O, respectivamente

x_N	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R_B	<i>Occ-Ti</i>	<i>Occ-La</i>	<i>Occ-O</i>
0	3.7824(1)	9.494(1)	135.82(1)	2.1	2.3	0.998(1)	-	0.992(3)
0,02	3.7952(4)	9.458(2)	136.24(5)	3.6	7.0	0.977(2)	0.019(1)	0.991(5)
0,04	3.8027(4)	9.430(3)	136.37(6)	3.6	8.0	0.958(2)	0.039(1)	0.986(6)
0,06	3.8086(5)	9.427(5)	136.75(8)	3.5	9.1	0.939(3)	0.059(1)	0.976(7)

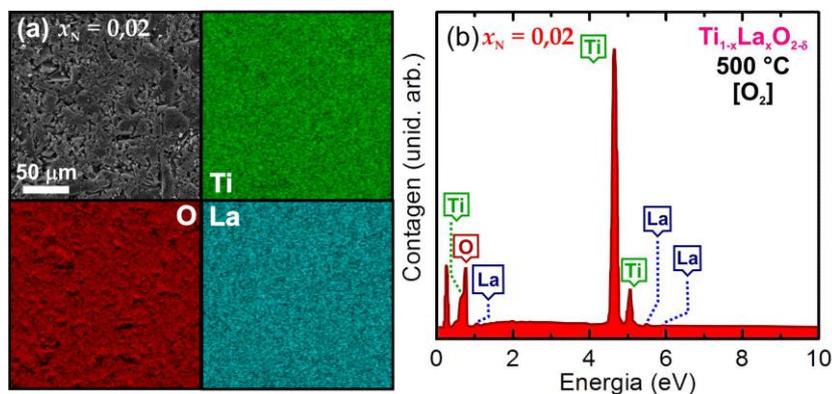
Fonte: Do autor.

Figura 43 - (a) Espectros Raman para pós nanoestruturados de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$. (b) Detalhe do espectro Raman ao redor do modo vibracional $E_{g(1)}$ sem normalização



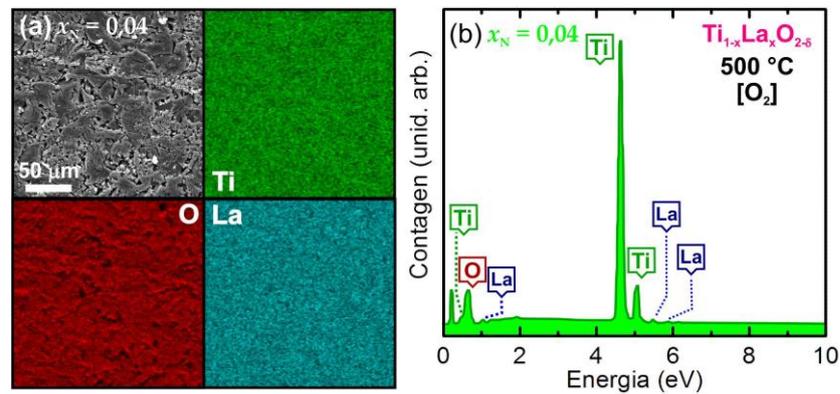
Fonte: Do autor.

Figura 44 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,02$ ($\text{Ti}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{O}_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



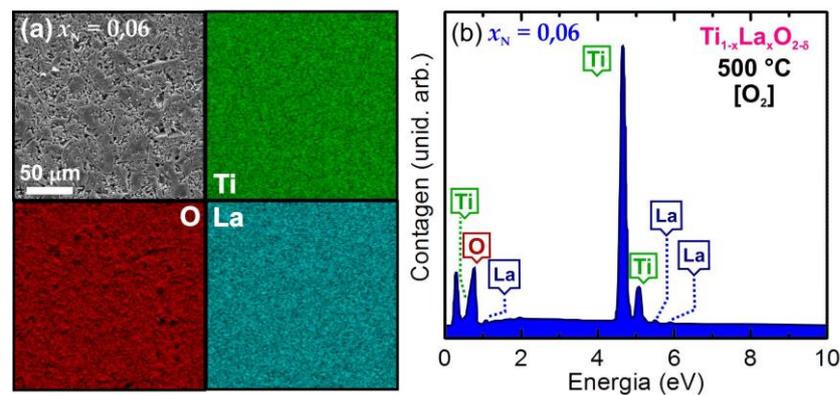
Fonte: Do autor.

Figura 45 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,03$ ($Ti_{0,98}La_{0,03}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



Fonte: Do autor.

Figura 46 - (a) Imagem e mapeamento dos elementos, Ti, La e O na superfície da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,98}La_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Espectro EDS representativo



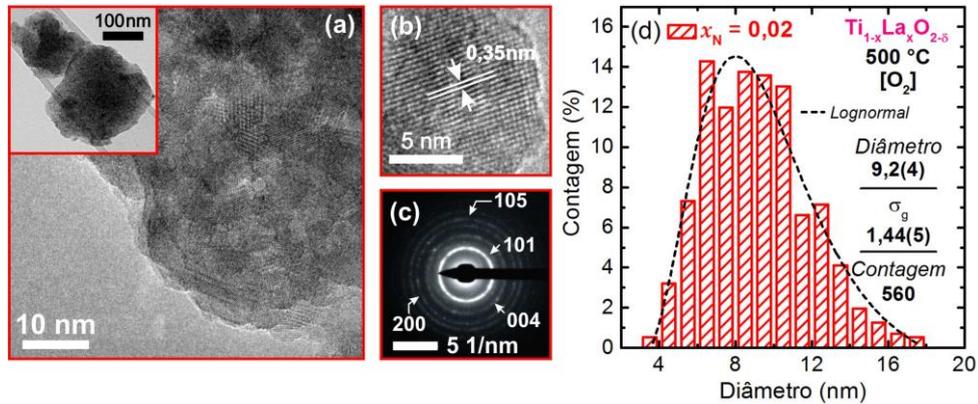
Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Valores das concentrações efetivas (x_E) de La medidas via EDS. Variáveis estatísticas de análise da distribuição de tamanho de grão: diâmetro mediano (d), desvio padrão geométrico (σ_g) e número de contagens (N). Energias de *band gap* (E_g) para amostras de $Ti_{1-x}La_xO_{2-\delta}$

x_N	x_E	d (nm)	σ_g	N	E_g (eV)
0,02	0,0171(3)	9,2(4)	1,44(5)	560	3,13(9)
0,04	0,0339(8)	8,4(1)	1,41(2)	688	3,1(1)
0,06	0,050(2)	8,1(1)	1,43(2)	618	3,1(1)

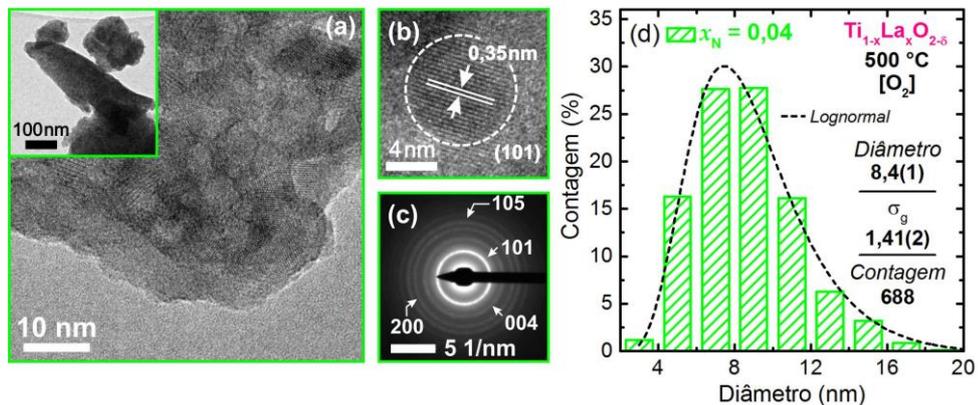
Fonte: Do autor.

Figura 47 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,02$ ($Ti_{0,98}La_{0,02}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



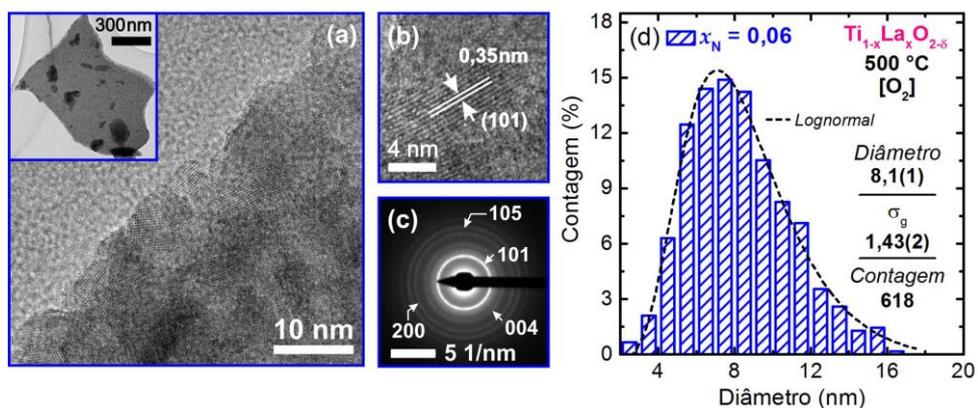
Fonte: Do autor

Figura 48 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,04$ ($Ti_{0,96}La_{0,04}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



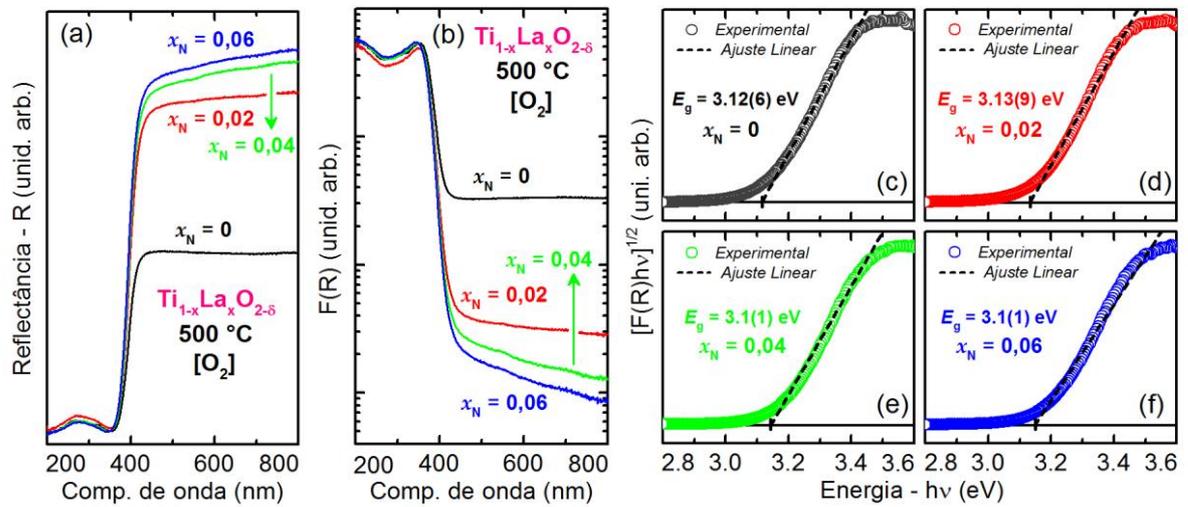
Fonte: Do autor

Figura 49 - (a) Imagem de alta resolução obtida por MET representativa da amostra $x_N = 0,06$ ($Ti_{0,94}La_{0,06}O_{2-\delta}$). (b) Imagem de alta resolução onde observamos os planos cristalinos da família (101). (c) Padrão de difração de elétrons (SAED) do aglomerado observado na inserção (a). (d) Histograma da distribuição dos tamanhos dos grãos. A curva foi ajustada através de uma função log-normal



Fonte: Do autor

Figura 50 - (a) Espectros de reflectância difusa das amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x_N = 0; 0,02; 0,04$ e $0,06$. Curvas $[F(R)hv]^2$ (*Tauc plot*) em função da energia do fóton incidente (hv) próxima à região do *band gap* para as amostras (b) $x_N = 0$ ($\text{TiO}_{2-\delta}$); (c) $0,02$; (d) $0,04$ e (e) $0,06$



Fonte: Do autor.