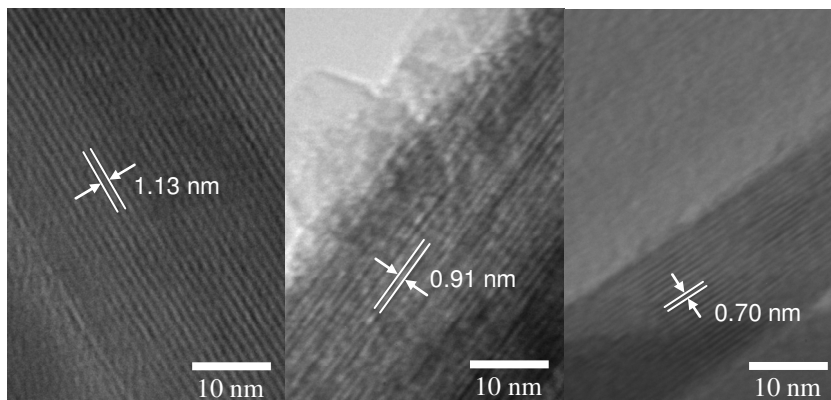




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



Síntese e Fotosensibilização de Nanotubos de Titanatos

VANESSA RODRIGUES BEM

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientadores:

Professor Doutor António Jorge Silvestre
Doutora Olinda Coelho Monteiro

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Professor Doutor Manuel José de Matos
Professora Doutora Maria Helena Mendonça
Professor Doutor António Jorge Silvestre
Doutora Olinda Coelho Monteiro

Dezembro de 2011

AGRADECIMENTOS

A concretização desta dissertação de mestrado representa o culminar de uma longa caminhada, onde vivi momentos de optimismo e de desânimo, de certezas e de dúvidas. Num trabalho desta natureza as dificuldades surgem quase etapa a etapa e a resolução destas exige capacidade de determinação e vontade. Mas são também elas próprias que promovem o desenvolvimento pessoal e profissional, desenvolvimento este particularmente estimulante quando se trabalha com pessoas competentes e muito profissionais.

Aos meus orientadores, Professores Doutor António Silvestre e Doutora Olinda Coelho Monteiro, agradeço todo o apoio, atenção, dedicação, disponibilidade, conselhos, simpatia e contínuo incentivo.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, local onde foi realizado o trabalho experimental que deu corpo a esta tese, agradeço a forma como me acolheram e todas as facilidades que me concederam. Agradeço também ao ICEMS-IST as facilidades concedidas na utilização do microscópio electrónico de transmissão. Agradeço igualmente à Área Departamental de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa por me ter aceite como estudante de mestrado.

À Doutora Márcia Neves, investigadora do CICECO - Laboratório Associado da Universidade de Aveiro, agradeço as medidas do potencial zeta dos TNTs.

Quero ainda prestar os meus agradecimentos aos meus amigos e colegas, pela ajuda, amizade, apoio, atenção, companheirismo e compreensão. Obrigada por partilharem comigo os bons e maus momentos, e estarem sempre disponíveis e presentes quando foi necessário.

Por fim, quero agradecer à minha família, que sempre acreditou nas minhas capacidades, em particular aos meus pais e avó por todo o apoio e oportunidades que me proporcionaram ao longo da vida. Um agradecimento muito sentido ao meu avô que, apesar de já não estar entre nós, estaria certamente orgulhoso de mim.

Este trabalho foi realizado no quadro do projecto “*fotosensibilização de nanotubos de titanatos por nanopartículas de semicondutores de hiato óptico estreito*”, referência PTDC/CTM-NAN/113021/2009, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

RESUMO

Nesta tese é descrita a preparação de nanotubos de titanatos (TNT) via síntese hidrotérmica alcalina, usando uma nova metodologia que evita a utilização de TiO_2 cristalino como precursor. Foi estudada a influência da substituição sódio/protão na estrutura, morfologia e propriedades ópticas dos materiais preparados. Os resultados mostraram que a substituição $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ resulta numa redução na distância intercadas dos TNTs, tendo sido medidos valores entre 1.13 ± 0.03 nm e 0.70 ± 0.02 nm para aquele parâmetro. O comportamento óptico dos TNTs foi estudado na região UV-vis, estimando-se um hiato óptico de energia 3.27 ± 0.03 eV para a amostra com maior teor de sódio enquanto que para a amostra protonada foi determinado um valor de 2.81 ± 0.02 eV. Estes valores mostram que a troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ teve influência no desvio da banda de absorção dos TNTs para a região do visível próximo. A actividade fotocatalítica dos TNTs na degradação do corante rodamina 6G (R6G) foi posteriormente estudada. Verificou-se que, apesar de a amostra com maior teor de sódio ter sido a que exibiu maior capacidade para adsorver o R6G, foi a amostra protonada que apresentou a actividade catalítica mais elevada na fotodegradação deste corante.

Numa segunda fase, e com o objectivo de preparar novos materiais nanoestruturados foto-sensíveis, procedeu-se à decoração dos TNTs protonados com semicondutores (SC) nanocristalinos usando um método novo. Para o efeito os TNTs foram decorados com nanocristalites de ZnS, CdS e Bi_2S_3 . Foi estudada a influência do tipo de semiconductor na estrutura, morfologia e propriedades ópticas dos SC/TNTs obtidos. Verificou-se que, para qualquer dos semicondutores usados no processo de decoração, a estrutura dos TNTs é preservada e não ocorre segregação do SC. Verificou-se ainda que a morfologia dos nanocompósitos preparados depende fortemente da natureza do semiconductor. No que respeita ao comportamento óptico destes materiais, foram determinados hiatos ópticos de energia 3.67 ± 0.03 eV, 2.47 ± 0.03 eV e 1.35 ± 0.01 eV para as amostras ZnS/TNT, CdS/TNT e Bi_2S_3 /TNT, respectivamente. Estes resultados mostram que através do processo de decoração de TNTs com semicondutores podem ser preparados materiais nanocompósitos inovadores, com propriedades ópticas novas e/ou pré-definidas numa gama alargada do espectro electro-magnético.

Palavras chave: Nanotubos de titanatos (TNT); troca iónica sódio/protão; energia do hiato óptico; fotocatalise; nanocompósitos SC/TNT.

ABSTRACT

This thesis reports on the synthesis of titanate nanotubes (TNT) with different sodium contents using a new hydrothermal approach avoiding the use of crystalline TiO_2 as precursor material. The influence of the sodium/proton replacement on the structural and morphological characteristics of the prepared materials was studied. XRD and high resolution TEM analyses showed that the $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ replacement leads to a shortening TNT interlayer distance. Values ranging from 1.13 ± 0.03 nm to 0.70 ± 0.02 nm were measured for that structural parameter. The UV-vis optical behaviour of the TNTs samples was studied. Depending on the samples' Na^+/H^+ content a different optical behaviour was observed. A band gap energy of 3.27 ± 0.03 eV was estimated for the sample with higher sodium content while a value of 2.81 ± 0.02 eV was inferred for the protonated one, bringing its absorption edge to the near visible region. The photocatalytic performance of the TNTs samples was evaluated for the rhodamine 6G (R6G) degradation process. The nanomaterial with the best R6G adsorption capability was the one with higher sodium content. Nevertheless the best photocatalytic results were obtained for the protonated sample.

This work also reports on a new chemical route to decorate protonated TNTs with semiconductors (SC) in order to form photosensitized nanostructured materials. TNTs decorated with nanocrystalline ZnS, CdS and Bi_2S_3 were prepared. The influence of the semiconductor on the structure and morphology of the prepared SC/TNT nanocomposite materials was studied. Whatever the semiconductor used in the decoration process, the nanostructure of TNTs is conserved and no SC segregation occurs. Depending on the SC used different morphologies were observed in the decorated nanostructures. As expected, the optical behaviour of the SC/TNT nanocomposite samples strongly depends on the semiconductor's optical properties. Band gap energies of 3.67 ± 0.03 eV, 2.47 ± 0.03 eV and 1.35 ± 0.01 eV were estimated for the ZnS/TNT, CdS/TNT and Bi_2S_3 /TNT materials, respectively. This shows that through the decorating process described one can prepare innovative nanocomposite SC/TNT materials with new and/or pre-defined optical properties in a broad range of the electromagnetic spectrum.

Keywords: Titanate nanotubes (TNT); sodium/proton exchange; band gap energy; photocatalysis; SC/TNT nanocomposites.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolos

A	Absorvância
C	Concentração
C_0	Concentração inicial ($t = 0$)
d_{hkl}	Distância entre planos cristalográficos de índices de Miller (hkl)
E	Energia
E_g	Energia do hiato óptico
f	Função de Henry
f_{KM}^n	Função utilizada no traçado de gráficos que permitem inferir a energia do hiato óptico (Tauc plots), $f_{KM}^n = (F_{KM} h\nu)^n$
F_{KM}	Função de Kubelka-Munk
h	Constante de Planck (6.626×10^{-34} J s)
I	Intensidade da radiação transmitida
I_0	Intensidade da radiação incidente
k	Vector de onda
L	Percurso óptico
p	Momento linear
R	Reflectância
$\langle R \rangle$	Valor médio do raio dos TNTs
t	Tempo
T	Temperatura
U_e	Mobilidade electroforética
α	Coefficiente de absorção
ε	Absortividade de uma solução
η	Viscosidade
λ	Comprimento de onda da radiação
ν	Frequência da radiação

θ_{hkl}	Ângulo entre o planos cristalográfico de índices de Miller (hkl) e a direcção do feixe incidente de raios X
ζ	Potencial zeta

Abreviaturas

<i>ca.</i>	Cerca de, do latim <i>circa</i>
c.d.o.	Comprimento de onda
<i>cf.</i>	Confronte ou confira com, do latim <i>confer</i>
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa, do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>
DSSC	Células solares sensibilizadas por corantes, do inglês <i>dye-sensitized solar cells</i>
<i>e.g.</i>	Por exemplo, do latim <i>exempli gratia</i>
HRTEM	Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução, do inglês <i>high resolution transmission electron microscopy</i>
<i>i.e.</i>	Isto é, do latim <i>id est</i>
p.z.c.	Ponto isoeléctrico, do inglês <i>point of zero charge</i>
R6G	Rodamina 6G
SAED	Difracção de electrões numa área seleccionada, do inglês, <i>selected area electron diffraction</i>
SC	Semicondutor
SC/TNT	Compósito semicondutor/nanotubo de titanato
TEM	Microscopia electrónica de transmissão, do inglês <i>transmission electron microscopy</i>
TNT	Nanotubo de titanato, do inglês <i>titanate nanotube</i>
UV	Ultravioleta
vis	Visível
<i>vs.</i>	Versus
XRD	Difracção de raios X, do inglês <i>X-ray diffraction</i>

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
Referências	3
1. REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1. O dióxido de titânio	4
1.1.1. <i>Estrutura e polimorfos do TiO₂</i>	4
1.1.2. <i>A estrutura de bandas de um semicondutor: uma visão simplificada</i>	5
1.1.3. <i>Fotoactividade do TiO₂: características e limitações</i>	8
1.2. Os titanatos	11
1.2.1. <i>Morfologia, composição e estrutura dos titanatos de forma alongada</i>	11
1.2.2. <i>Métodos de síntese de TNTs</i>	15
1.2.3. <i>Estabilidade térmica, química e mecânica dos TNTs</i>	16
1.2.4. <i>Fotoactividade dos TNTs</i>	17
1.2.5. <i>Potenciais aplicações dos TNTs</i>	18
Referências	21
2. EXPERIMENTAL	26
2.1. Procedimentos experimentais	26
2.1.1. <i>Síntese e decoração de TNTs</i>	26
2.1.1.1. <i>Síntese do precursor dos TNTs</i>	26
2.1.1.2. <i>Síntese dos TNTs</i>	27
2.1.1.3. <i>Síntese dos precursores dos semicondutores</i>	28
2.1.1.3.1. <i>Dietilditiocarbamato de Cádmio – Cd[S₂CN(C₂H₅)₂]₂</i>	28
2.1.1.3.2. <i>Dietilditiocarbamato de Bismuto III – Bi₂[S₂CN(C₂H₅)₂]₃</i>	29
2.1.1.3.3. <i>Dietilditiocarbamato de Zinco – Zn[S₂CN(C₂H₅)₂]₂</i>	29
2.1.1.4. <i>Decoração dos TNTs com semicondutores</i>	30
2.1.2. <i>Adsorção</i>	30
2.1.3. <i>Fotocatálise</i>	31
2.2. Técnicas de caracterização	32
2.2.1. <i>Difracção de raios X</i>	32
2.2.2. <i>Microscopia electrónica de transmissão</i>	34
2.2.3. <i>Espectrofotometria UV-vis</i>	35
2.2.3.1. <i>Cálculo de concentrações por espectrofotometria UV-Vis</i>	36

2.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis	37
2.2.4.1. Energia do hiato óptico	38
2.2.5. Potencial zeta	39
Referências	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1. Caracterização do precursor dos TNTs	43
3.1.1. Caracterização estrutural e morfológica	43
3.2. Caracterização dos TNTs	44
3.2.1. Caracterização estrutural e morfológica	44
3.2.2. Caracterização óptica	47
3.2.3. Ponto isoelétrico	49
3.2.4. Adsorção de corantes pelos TNTs	50
3.2.4.1. Adsorção de rodamina 6G	50
3.2.5. Degradação fotocatalítica do R6G	52
3.3. TNTs decorados com semicondutores	56
3.3.1. Caracterização estrutural e morfológica	56
3.3.2. Caracterização óptica	61
Referências	66
4. CONCLUSÕES	69
ANEXO	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Introdução

Figura 1	Micrografia TEM dos primeiros nanotubos de titanatos sintetizados por via hidrotérmica alcalina reportados na literatura [5].	1
-----------------	---	---

Capítulo 1

Figura 1.1	Representação das células unitárias da fase rutilo e da fase anatase do TiO ₂ . Adaptado da referência [1].	5
Figura 1.2	Representação esquemática de uma estrutura de bandas de um sólido semiconductor. Podem transitar electrões da banda de valência para a banda de condução quer por excitação térmica quer por absorção de radiação com energia $E > E_g$	6
Figura 1.3	Representação esquemática dos processos de excitação por absorção fotónica da banda de valência para a banda de condução segundo a) um processo de transição directa (semiconductor de hiato óptico directo) e b) um processo de transição indirecta (semiconductor de hiato óptico indirecto).	7
Figura 1.4	Reflectância difusa de uma amostra de nanopartículas de TiO ₂ (fase anatase) com dimensões da ordem de 20 nm [17]. Note-se que só na região da radiação UV a absorção é elevada (reflectância reduzida). ...	8
Figura 1.5	Esquema da fotogeração de pares electrão/lacuna (e^-/h^+) numa partícula de TiO ₂ e dos processos de transferência de cargas envolvendo espécies adsorvidas na superfície da partícula.	9
Figura 1.6	Representação esquemática das várias morfologias das nanoestruturas de titanatos reportadas na literatura. a) nanotubos multiparede; b) nanovaras; c) nanofibras; d) nanopartículas; e) nanofolhas. Adaptado da referência [27].	12
Figura 1.7	Esquema das estruturas cristalográficas dos titanatos a) Na ₂ Ti ₃ O ₇ e b) H ₂ Ti ₃ O ₇ . Código de cores usado: vermelho (oxigénio), lilás (iões Na ⁺), cinzento claro (iões H ⁺). Adaptado da referência [34].	13
Figura 1.8	Esquema do processo de enrolamento dos TNTs. a) Esfoliação das lamelas de Na ₂ Ti ₃ O ₇ ; b) enrolamento de uma lamela com o eixo principal do TNT da direcção [010]; c) vista de topo do enrolamento em espiral formando um TNT multiparede. Os iões Na ⁺ ficam retidos entre as paredes do nanotubo.	14
Figura 1.9	Evidência experimental do enrolamento em espiral dos TNTs. a) TNT mostrando 4 camadas na parte superior e cinco camadas na parte inferior; b) secção transversal de um TNT que permite seguir o enrolamento em espiral da lamela que lhe deu origem (tracejado a branco). Micrografias adaptadas da referência [41].	15

Capítulo 2

Figura 2.1	Material precursor utilizado na síntese dos TNTs.	27
Figura 2.2	Autoclave utilizada na síntese hidrotérmica alcalina do TNTs.	28
Figura 2.3	(a) Esquema do fotorreator; (b) imagem do sistema usado nos ensaios de fotocatalise.	31
Figura 2.4	Reflexão especular de um feixe de radiação X a partir de dois planos cristalográficos adjacentes. Para que ocorra interferência construtiva é necessário que a diferença de percurso óptico, $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$, seja múltipla do comprimento de onda da radiação (lei de Bragg).	33
Figura 2.5	Esquema da geometria focal utilizada nos difractómetros de raios X convencionais (geometria de Bragg-Brentano).	33
Figura 2.6	Espectro de absorção UV-vis do corante rodamina 6G.	35
Figura 2.7	Esquema da absorção da radiação UV-vis por uma solução com uma determinada concentração (lei de Beer-Lambert).	36
Figura 2.8	Reflexão especular e reflexão difusa.	37
Figura 2.9	Esquema de um espectrofotómetro de reflexão difusa.	38

Capítulo 3

Figura 3.1	Difractograma do material usado como precursor na síntese dos TNTs. O <i>inset</i> mostra uma micrografia TEM e uma imagem de difracção de electrões (SAED) do referido material. A imagem SAED foi obtida na região delimitada pelo quadrado desenhado a tracejado na micrografia TEM.	43
Figura 3.2	Difractogramas das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5. Símbolos usados: (•) – $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, JCPDS file N° 31-1329; (*) – $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, JCPDS file N° 41-192.....	44
Figura 3.3	(a) Detalhe dos padrões de difracção das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5, em torno do pico associado à distância intercâmara dos TNTs; (b) posição angular do referido pico em função do <i>pH</i> de referência das amostras.	45
Figura 3.4	Micrografia TEM da amostra TNT-pH7. Os <i>insets</i> mostram detalhes dos TNTs.	46
Figura 3.5	Imagens de microscopia electrónica de alta resolução das diferentes amostras de TNTs preparadas. (a) TNT-pH9; (b) TNT-pH7; (c) TNT-pH5.	47
Figura 3.6	Espectros de absorção das amostras de TNTs.	48
Figura 3.7	Gráficos usados na determinação da energia do hiato óptico das diferentes amostras de TNTs (Tauc <i>plots</i>).	48
Figura 3.8	Potencial zeta vs. <i>pH</i> para as diferentes amostras de TNTs.	49

Figura 3.9	Capacidade de adsorção das amostras de TNTs (1 g L^{-1}), em suspensão numa solução aquosa de corante R6G (10 mg L^{-1}).	51
Figura 3.10	Estrutura do corante rodamina 6G.	52
Figura 3.11	Dimensões da molécula do corante R6G de acordo com Iyi <i>et al.</i> [10]. Esquema adaptado da mesma referência.	52
Figura 3.12	Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de R6G (125 mL , 10 mg L^{-1}) usando como fotocatalisador 25 mg dos diferentes TNTs.	53
Figura 3.13	Evolução no tempo dos espectros de absorção UV-vis de 125 mL de soluções aquosas de R6G (10 mg L^{-1}) durante a fotocatalise com 25 mg de TNTs. (a) fotólise, (b) TNT-pH5, (c) TNT-pH7 e (d) TNT-pH9.	54
Figura 3.14	Evolução no tempo das intensidades relativas das bandas de absorção UV-vis em torno de (a) $\lambda = 275 \text{ nm}$ e (b) $\lambda = 246 \text{ nm}$. Valores deduzidos a partir dos espectro de absorção UV-vis apresentados na figura 3.12.	55
Figura 3.15	TNTs protonados (TNT-pH5) decorados com diferentes semicondutores: (a) amostra não decorada; (b) amostra ZnS/TNT-pH5; (c) amostra CdS/TNT-pH5; (d) amostra Bi_2S_3 /TNT-pH5.	56
Figura 3.16	Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de ZnS. As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do ZnS - <i>wurtzite</i> , JCPDS file N° 10-0443.	57
Figura 3.17	Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com CdS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de CdS. As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do CdS - <i>greenockite</i> , JCPDS file N° 41-1049.	58
Figura 3.18	Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com Bi_2S_3 . Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de Bi_2S_3 . As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do Bi_2S_3 - <i>bismuthinite</i> JCPDS file N° 17-0320.	59
Figura 3.19	Micrografias TEM mostrando a morfologia dos TNTs protonados decorados com diferentes semicondutores. (a) ZnS/TNT-pH5; (b) CdS/TNT-pH5; (c) Bi_2S_3 /TNT-pH5; (d) histograma com a distribuição do diâmetro dos agregados de CdS na amostra CdS/TNT-pH5. Os <i>insets</i> nas micrografias (a), (b) e (c) mostram detalhes ampliados das respectivas amostras e imagens de difracção de electrões (SAED). O <i>inset</i> no gráfico (d) mostra a micrografia usada na determinação do histograma.	60

Figura 3.20	Espectro de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o espectro de absorção de uma amostra nanocristalina de ZnS.	62
Figura 3.21	Determinação da energia do hiato óptico da amostra de ZnS/TNT-pH5 (<i>Tauc plot</i>).	62
Figura 3.22	Espectro de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com CdS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o espectro de absorção de uma amostra nanocristalina de CdS.	63
Figura 3.23	Determinação da energia do hiato óptico da amostra de CdS/TNT-pH5 (<i>Tauc plot</i>).	64
Figura 3.24	Determinação da energia do hiato óptico da amostra de Bi ₂ S ₃ /TNT-pH5 (<i>Tauc plot</i>).	64

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1	Estrutura cristalina e respectivo grupo de simetria das diferentes fases do TiO_2	4
Tabela 1.2	Estrutura cristalina e respectivo grupo de simetria dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [34].	12
Tabela 1.3	Hiatos de energia dos semicondutores usados para decorar os TNTs. Os valores indicados referem-se a medições efectuadas à temperatura ambiente.	18

Capítulo 2

Tabela 2.1	Corantes utilizados nos estudos de adsorção.	30
-------------------	---	----

INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios actuais na área do desenvolvimento nanotecnológico é o controle das propriedades intrínsecas dos materiais. A síntese de materiais compósitos à escala nanométrica tem sido um dos métodos mais usados para atingir este objectivo. De facto, a combinação sinérgica de dois ou mais compostos pode permitir criar novos materiais com propriedades inovadoras e adaptadas a novas exigências.

O trabalho experimental desenvolvido para elaboração desta dissertação insere-se nesta temática e teve como principal objectivo a preparação de nanoestruturas tubulares de titanatos fotosensibilizadas pela incorporação de semicondutores nanocristalinos.



Figura 1 – Micrografia TEM dos primeiros nanotubos de titanatos sintetizados por via hidrotérmica alcalina reportados na literatura [5].

As nanoestruturas alongadas de titanatos, de entre as quais se destacam os nanotubos (*vide* figura 1), têm sido objecto de intenso trabalho de investigação recente, quer do ponto de vista da sua síntese, mecanismos de formação e estabilização quer das suas potenciais aplicações, como por exemplo em fotocatalise, células fotovoltaicas, células de combustível e baterias, condensadores electrolíticos, sensores e armazenamento de hidrogénio [1,2]. A maior limitação actual dos nanotubos de titanatos (TNTs) como materiais fotoactivos reside na fraca capacidade de absorção de radiação na região do visível. Contudo, os TNTs parecem apresentar uma taxa de recombinação dos pares electrão/lacuna fotogerados menor do que a do dióxido de titânio (TiO_2) [3] e são, por isso, considerados nanoestruturas que poderão vir a ter um impacto significativo no desenvolvimento de novos materiais fotoactivos de elevada eficiência. Poderá ser o caso dos TNTs que sofram alterações estruturais induzidas por trocas iónicas ou dopagem, ou o caso da combinação de TNTs com um material semiconductor ou com um elemento que absorva radiação visível ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) e/ou que promova a redução da taxa de recombinação de carga, de que pode resultar um material nanocompósito funcional com propriedades ópticas distintas e performances fotoquímicas melhoradas relativamente às dos materiais que lhe deram origem [2,4].

Os processos de síntese de TNTs usualmente reportado na literatura têm como base o método hidrotérmico alcalino descrito por Kasuga *et al.* [5]. Estes processos utilizam como precursor o TiO_2 cristalino (*e.g.* *titania* comercial P25), residindo neste facto um dos problemas actuais subjacentes à preparação de TNTs: a morfologia do material final é fortemente influenciada pela fonte de TiO_2 usada. Neste contexto, descreve-se nesta tese um método inovador de síntese de TNTs que evita a utilização do TiO_2 cristalino como material de partida, garantido uma maior reprodutibilidade e uniformidade na morfologia das nanoestruturas sintetizadas. Por outro lado, foram produzidos e caracterizados TNTs com diferentes teores de sódio e desenvolvidos os métodos necessários para incorporar¹ diferentes semicondutores nos TNTs sintetizados, designadamente CdS, Bi_2S_3 e ZnS.

A presente dissertação encontra-se estruturada em quatro capítulos e um anexo. No primeiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o dióxido de titânio e as nanoestruturas de titanatos, sobre as características químicas e físicas destes materiais, com especial ênfase nas propriedades ópticas, bem como sobre as suas actuais e potenciais aplicações. No segundo capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados na síntese dos TNTs e na decoração das nanoestruturas com diferentes semicondutores. Igualmente neste capítulo são descritas sumariamente as técnicas de análise usadas na caracterização dos materiais sintetizados e as principais características dos equipamentos utilizados. No terceiro capítulo é feita a apresentação dos resultados experimentais bem como a sua discussão. No quarto capítulo estão compiladas as principais conclusões do presente estudo.

No que respeita à bibliografia citada no texto, adoptou-se o sistema em que as referências bibliográficas são constituídas por um número entre parêntesis recto e coligidas no final de cada capítulo por ordem numérica de citação no texto.

Por fim, um comentário ao facto das unidades utilizadas ao longo do presente texto não obedecerem de forma sistemática ao sistema internacional de unidades. Este critério foi tomado para as grandezas em que existe uma forte tradição na literatura científica no uso de unidades diferentes ou para facilitar a percepção da ordem de grandeza dos valores utilizados. É o caso, por exemplo, da energia associada aos hiatos entre bandas, expressa usualmente em electrão-volt, ou o caso dos volumes, expressos nos submúltiplos do litro. Deve ainda ser referido que se optou por utilizar o ponto decimal em vez da vírgula decimal.

¹ No presente trabalho iremos descrever frequentemente os TNTs com incorporação de semicondutores como “*TNTs decorados*”, de acordo com a nomenclatura habitualmente utilizada na literatura científica.

Referências

1. H.-H. Ou and S.-L. Lo, “*Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*”, Sep. Purif. Technol. **58** (2007)179.
2. D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “*Elongated titanate nanostructures and their applications*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2009** (2009) 977.
3. E. K. Ylhäinen, M. R. Nunes, A. J. Silvestre and O. C. Monteiro, “*Titania-free synthesis of titanates nanostructures*”, submetido para Sol. Stat. Sci.
4. M. W. Xiao, L. S. Wang, Y. D. Wu, J. J. Huang and Z. Dang, “*Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties*”, Nanotechnology **19** (2008) 15706.
5. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “*Formation of titanium oxide nanotube*”, Langmuir **14** (1998) 3160.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. O dióxido de titânio

O dióxido de titânio ou *titania* (TiO_2) é o composto de titânio mais comum, sendo quimicamente muito estável e não tóxico. Encontra actualmente uma vasta e diferenciada gama de aplicações como por exemplo na produção de tintas e de cosméticos (como pigmento), na fotocatalise, em células fotovoltaicas, em sensores de gás, em revestimentos anticorrosão, em revestimentos ópticos e em dispositivos electrónicos [1]. Mais recentemente, quando dopado com cobalto ou outros metais de transição, o TiO_2 tem sido estudado como potencial óxido semiconductor diluído magnético para aplicações em electrónica de spin (spintrónica) [2,3].

1.1.1. Estrutura e polimorfos do TiO_2

O TiO_2 é um óxido que se pode apresentar à pressão e temperatura ambiente em três fases polimórficas¹: *anatase*, *rutilo* e *broquite*². Os seus sistemas cristalográficos e os respectivos parâmetros de rede e grupos de simetria encontram-se descritos na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Estrutura cristalina e respectivo grupo de simetria das diferentes fases do TiO_2 .

Fase	Sistema cristalográfico	Grupo de simetria	Parâmetros de rede (nm)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>Rutilo</i>	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2 / mnm$	0.4584	0.4584	0.2953
<i>Anatase</i>	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1 / amd$	0.3782	0.3782	0.9502
<i>Broquite</i>	Romboédrica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.5436	0.9166	0.5135

Das três fases acima referidas, as fases *rutilo* e *anatase* são as que apresentam maior interesse do ponto de vista das aplicações tecnológicas. Em particular, é a fase *anatase* que apresenta maior actividade fotocatalítica [4]. O *rutilo* é termodinamicamente estável a qualquer temperatura e a fase *anatase* é metaestável a temperaturas inferiores a cerca de 600 °C [4], ainda que na forma de nanopartículas possa ser estável até 800 °C [5].

¹ O conceito de polimorfismo está associado à possibilidade de um dado composto poder surgir na natureza ou ser sintetizado em mais do que uma estrutura cristalina. Das diferentes estruturas decorrem propriedades físicas e químicas distintas, apesar do composto ser o mesmo.

² Para além dos três polimorfos mais conhecidos, existe também o polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoclínico, C_2/m , $a = 1.2163$ nm, $b = 0.3755$ nm, $c = 0.6513$, $\beta = 107.29^\circ$) e ainda outras fases polimórficas não estequiométricas com a forma geral $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ com $4 \leq n \leq 10$.

Na figura 1.1 estão representadas as células unitárias do *rutilo* e da *anatase*. As unidades básicas em ambas as estruturas cristalinas consistem num átomo de titânio ligado a seis átomos de oxigénio (TiO₆) numa configuração octaédrica mais ou menos distorcida. Na *anatase* cada octaedro está em contacto com 8 vizinhos, partilhando arestas com 4 e vértices com os outros 4. No *rutilo* cada octaedro está em contacto com 10 vizinhos, partilhando arestas com 2 e vértices com os outros 8. Os octaedros no *rutilo* não são exactamente regulares, mostrando uma pequena distorção de tipo ortorrômbica. Na *anatase* esta distorção é maior, de que resulta uma estrutura menos compacta comparativamente à do *rutilo*. As distâncias interatómicas Ti-Ti são maiores na *anatase* do que no *rutilo* ao passo que as distâncias Ti-O são ligeiramente inferiores na primeira fase. Ambas as fases tem células unitárias tetragonais com grupos espaciais I41/amd (*anatase*) e P42/mnm (*rutilo*). A *anatase* tem uma densidade teórica de 3850 kg m⁻³ e o *rutilo* de 4260 kg m⁻³.

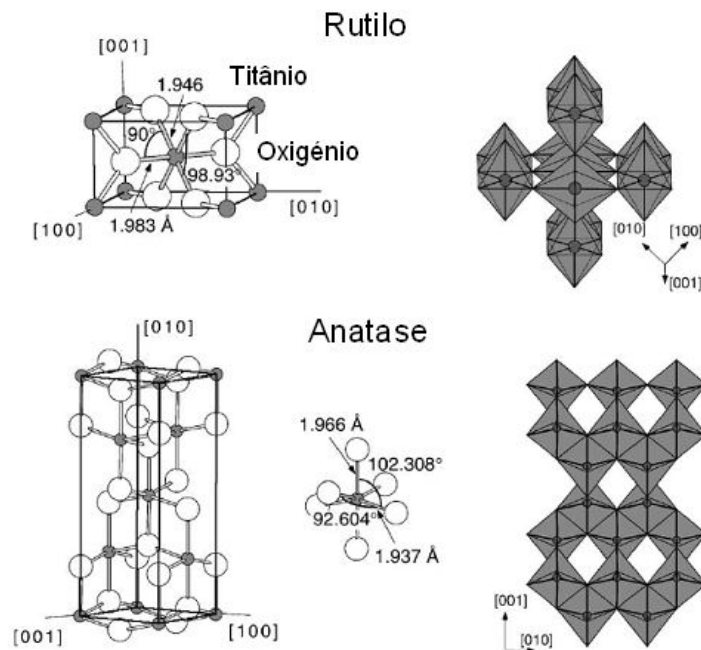


Figura 1.1 – Representação das células unitárias da fase *rutilo* e da fase *anatase* do TiO₂. Adaptado da referência [1].

1.1.2. A estrutura de bandas de um semiconductor: uma visão simplificada

Os níveis de energia dos electrões num átomo são, como bem se sabe, discretos. Contudo, numa rede cristalina, devido ao elevado número de átomos que a formam, os níveis de energia tornam-se contínuos em intervalos de valores bem definidos. São as chamadas

bandas de energia. De entre as bandas preenchidas com electrões, a de maior valor de energia é chamada *banda de valência*. A banda de energia acima da banda de valência é denominada *banda de condução* (vide figura 1.2). A diferença de valores entre o nível de energia superior da banda de valência e o nível inferior da banda de condução é denominada *hiato óptico* (E_g) e a sua largura corresponde à denominada *banda proibida* porque delimita um intervalo de valores de energia a que os electrões não podem, em condições normais, aceder. E_g permite distinguir os materiais condutores dos materiais semicondutores e isolantes. Nos materiais condutores a banda de valência sobrepõe-se com a banda de condução ($E_g = 0$) existindo, por isso, uma elevada densidade de electrões livres que contribuem para a alta condutibilidade eléctrica que caracteriza estes materiais. Nos materiais semicondutores e isolantes tem-se $E_g > 0$, sendo o hiato de energia nos materiais isolantes superior ao dos semicondutores. Nos materiais isolantes tem-se tipicamente $E_g > 4$ eV.

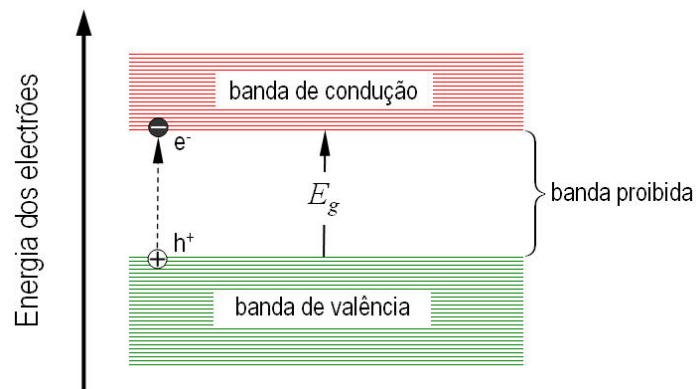


Figura 1.2 – Representação esquemática de uma estrutura de bandas de um sólido semiconductor. Podem transitar electrões da banda de valência para a banda de condução quer por excitação térmica quer por absorção de radiação com energia $E > E_g$.

No caso particular dos semicondutores, o hiato de energia pode ser transposto pelos electrões da banda de valência, quer por excitação térmica (através da absorção de fonões), quer por absorção de radiação com energia $E > E_g$, dando origem a estados excitados. Ao transitarem da banda de valência para a banda de condução, os electrões (e^-) “*deixam para trás*” lacunas electrónicas (h^+) que se comportam como partículas idênticas aos electrões mas de carga positiva. Para que seja mantido o equilíbrio de cargas no semiconductor, cada electrão que transita para a banda de condução terá que dar origem a uma lacuna na banda de valência. São os chamados pares electrão/lacuna (e^-/h^+). Estes estados excitados são, em geral, instáveis, decaindo através da recombinação electrónica dos pares (e^-/h^+) com libertação de calor.

A estrutura de bandas de um material cristalino é descrita pela relação entre a energia E e o vector de onda k . Deste modo, os estados de energia mínima da banda de condução e de energia máxima da banda de valência são caracterizados por um certo valor de energia e um certo vector de onda. Num semiconductor de *hiato óptico directo* o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem para o mesmo vector de onda (*vide* figura 1.3a). Nestes casos, a absorção da energia do fotão é transmitida directamente ao electrão da banda de valência que passa para a banda de condução com o mesmo momento linear $p = \hbar k$ ³ que tinha anteriormente. Num semiconductor de *hiato óptico indirecto* o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem para vectores de onda diferentes (*vide* figura 1.3b) e, por isso, dão-se sem conservação do momento linear uma vez que k é alterado. Para que as transições ocorram nestes materiais os processos têm que envolver não só um fotão mas também um fonão⁴. A energia absorvida do fotão é transmitida em parte ao electrão da banda de valência e em parte à rede, sob a forma de fonões. Apenas desta forma o electrão pode transitar, já que necessita de alterar o seu momento linear para que se dê a transição.

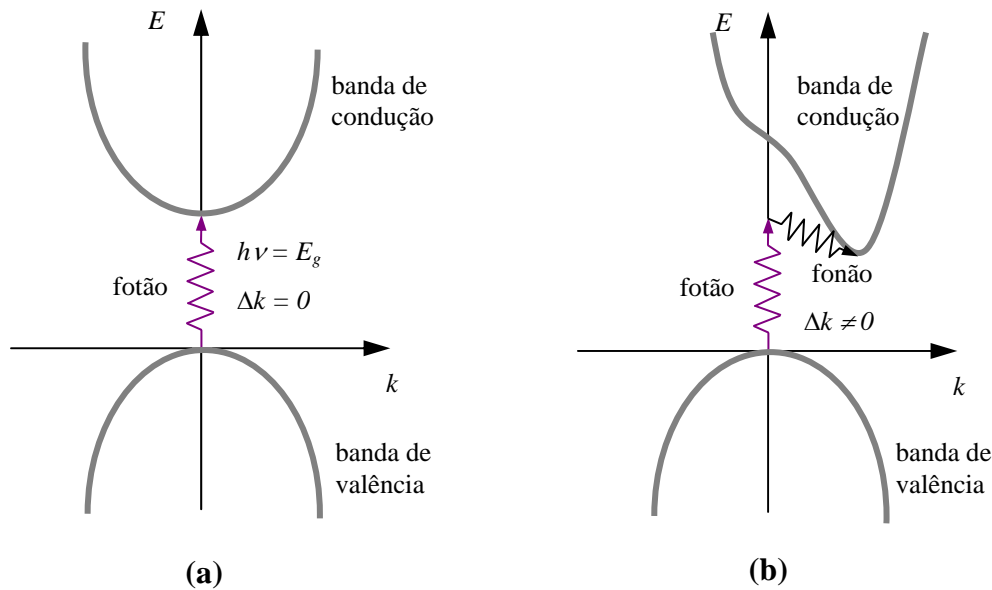


Figura 1.3 – Representação esquemática dos processos de excitação por absorção fotónica da banda de valência para a banda de condução segundo a) um processo de transição directa (semiconductor de hiato óptico directo) e b) um processo de transição indirecta (semiconductor de hiato óptico indirecto).

³ \hbar representa a constante de Plank reduzida $\hbar = h / 2\pi = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

⁴ Um fonão é uma “quasipartícula” que representa a quantização dos modos vibracionais da estrutura periódica das redes cristalinas.

1.1.3. Fotoatividade do TiO_2 : características e limitações

Desde a descoberta por Fujishima e Honda da decomposição fotoinduzida da água na presença de dióxido de titânio [6], o TiO_2 tem sido intensamente estudado e aplicado como fotocatalisador na decomposição de poluentes orgânicos, contaminantes de solos, do ar e de águas, utilizando radiação UV [7-14]. Contudo, a fotoatividade do TiO_2 tem duas limitações críticas que diminuem o seu rendimento nestes processos, designadamente:

- i. Devido ao largo hiato de energia que o caracteriza, o TiO_2 absorve apenas radiação ultra-violeta (UV), desperdiçando-se nos fotoprocessos toda a quantidade de radiação visível que atinge a superfície terrestre⁵;
- ii. Tem uma taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) fotogerados elevada.

O dióxido de titânio é um semicondutor de tipo *n* (os portadores de carga são electrões)

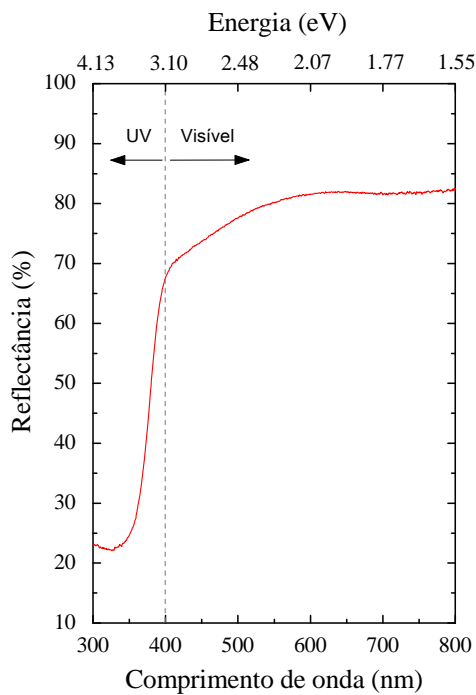


Figura 1.4 – Reflectância difusa de uma amostra de nanopartículas de TiO_2 (fase anatase) com dimensões da ordem de 20 nm [17]. Note-se que só na região da radiação UV a absorção é elevada (reflectância reduzida).

cujo hiato de energia (E_g) se situa na banda do UV próximo: $E_g = 3.2$ eV para a fase *anatase* e $E_g = 3.0$ eV para a fase *rutilo*. Deste modo, toda a região do visível ($\lambda = 400 - 700$ nm) fica excluída dos fotoprocessos que envolvam o dióxido de titânio (*vide* figura 1.4). Porém, quando o TiO_2 é exposto à radiação UV, são induzidas transições electrónicas da banda de valência para a banda de condução, com a geração de lacunas na banda de valência e de electrões na banda de condução. Se a fotogeração dos pares (e^-/h^+) decorrer na presença de espécies químicas adsorvidas na superfície das partículas de TiO_2 , haverá transferência de fotoelectrões para moléculas receptoras (espécies reduzidas) e de fotolacunas para moléculas

⁵ Da radiação solar total que atinge a superfície terrestre, cerca de 45 % corresponde a radiação visível e apenas cerca de 5% a radiação UV [16].

dadoras⁶ (espécies oxidadas), de acordo com o esquema representado na figura 1.5. Cada ião formado reage formando espécies intermédias que, subseqüentemente, conduzem à formação dos produtos finais. Por exemplo, na presença de partículas de TiO₂ fotoexcitadas, as moléculas de água originam os radicais superóxido (O₂⁻) e hidroxilo (·OH). Pelo seu elevado poder oxidante, estes radicais são altamente reactivos, reagindo com a maioria dos materiais orgânicos poluentes, destruindo-os. A formação destes radicais explica também a capacidade do TiO₂ para fotocatalisar reacções de transformação de óxidos de nitrogénio em ácido nítrico. Mais, estes mesmos radicais são letais para muitos microrganismos, o que explica o poder bactericida do dióxido de titânio [18]. Contudo, o rendimento quântico⁷ destes fotoprocessos pode ser substancialmente reduzido pela recombinação dos pares electrão/lacuna. É precisamente o que acontece com o TiO₂ que apresenta uma taxa de recombinação electrónica elevada.

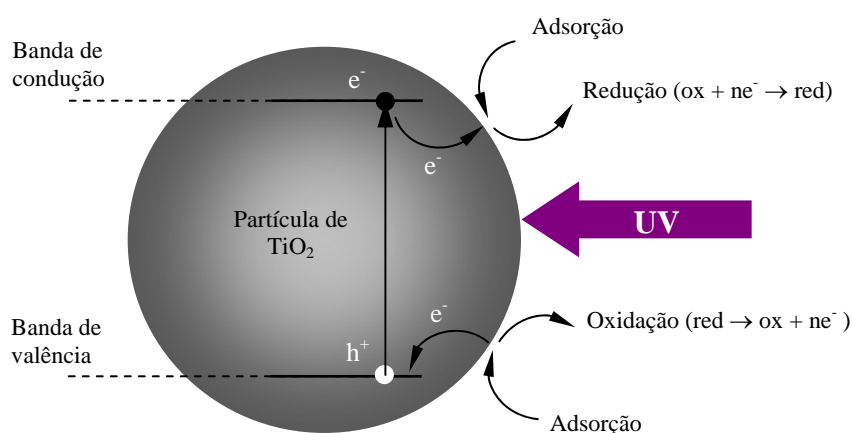


Figura 1.5 – Esquema da fotogeração de pares electrão/lacuna (e^-/h^+) numa partícula de TiO₂ e dos processos de transferência de cargas envolvendo espécies adsorvidas na superfície da partícula.

Na tentativa de ultrapassar as limitações do TiO₂ como material fotoactivo acima referidas, têm sido realizados diversos estudos que incluem a diminuição significativa do tamanho das partículas e conseqüente simultâneo da superfície específica⁸ [5] ou a dopagem do

⁶ De facto, a transferência de fotolacunas corresponde à cedência de electrões de moléculas dadoras para a banda de valência do TiO₂.

⁷ Define-se rendimento quântico dos fotoprocessos em discussão como a razão entre o número de moléculas decompostas e o número de fotões absorvidos pelo TiO₂.

⁸ A determinação da superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos é habitualmente realizada pelo método de adsorção de N₂ empregando a técnica BET. O acrónimo BET deriva dos nomes Brunauer, Emmett e Teller, que desenvolveram o modelo teórico que descreve a adsorção física de um gás numa superfície sólida (S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.).

TiO₂ com cátions de elementos de transição (*e.g.* Cr, Co, Cu) [19-22] ou aniões (*e.g.* F, N, C) [20,23,24]. Em particular neste último caso, o elemento dopante dá origem a um nível adicional, dador ou receptor, na banda proibida do TiO₂, formando um centro de absorção de radiação visível. Contudo, a dopagem também dificulta a migração rápida dos fotoelectrões ou das fotolacunas, quer na superfície quer no material em volume, na medida em que o elemento dopante frequentemente origina um nível discreto de energia em vez de uma banda de energia [25]. Por exemplo, Herrmann *et al.* [19] reportaram que a actividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com Cr para a oxidação de certos compostos orgânicos (*e.g.* ácido oxálico, propano, 2-propanol) é reduzida quando comparada com a do TiO₂ não dopado, mesmo quando irradiado com radiação UV. Mais, na maioria dos casos é difícil manter um equilíbrio de cargas eléctricas quando um elemento dopante é introduzido na matriz do TiO₂. Este equilíbrio de cargas só pode ser conseguido à custa da geração de defeitos na rede cristalina do TiO₂ que funcionam como centros de recombinação das cargas electrónicas fotogeradas [25]. A título de exemplo, quando o dióxido de titânio é dopado com cátions Cr³⁺, substituindo os cátions Ti⁴⁺, são geradas lacunas de oxigénio e/ou gerados cátions Cr⁶⁺ para manter a carga total da rede cristalina neutra. E são precisamente estes defeitos que originam centros que conduzem ao aumento da taxa de recombinação dos fotoelectrões e das fotolacunas. Deste modo, a dopagem do TiO₂ parece ser algo controversa ou até mesmo prejudicial para o desenvolvimento de materiais fotosensíveis na região do visível.

Na tentativa de ultrapassar os efeitos negativos da dopagem acima referidos, têm sido reportados alguns estudos envolvendo a co-dopagem do TiO₂ com um segundo elemento. Por exemplo, Kato e Kudo [25] mostraram que o TiO₂ (fase *rutilo*) co-dopado com Cr³⁺ e Sb⁵⁺ é um fotocatalisador eficaz na oxidação de soluções de nitrato de prata quando irradiado com luz visível, mostrando uma actividade fotocatalítica muito superior ao TiO₂ quando dopado apenas com Cr³⁺. Os referidos autores justificam este resultado alegando que a co-dopagem com Cr³⁺ e Sb⁵⁺ mantém o equilíbrio de cargas na rede cristalina do dióxido de titânio, reduzindo a formação de lacunas de oxigénio e/ou de cátions Cr⁶⁺ e, por isso, conseguindo diminuir a taxa de recombinação das cargas electrónicas fotogeradas. Ainda no campo da co-dopagem, parecem ser promissores os resultados obtidos com o TiN_xO_yF_z (fase *anatase*). Maeda *et al.* [26] estimaram o hiato de energia do TiN_xO_yF_z em 2.34 eV, substancialmente inferior ao do TiO₂. Contudo, deve ser realçado que a síntese destes materiais com base na co-dopagem do TiO₂ envolve procedimentos algo complexos,

o que pode ser restritivo da sua transposição para processos industriais.

Como materiais fotossensíveis alternativos ao TiO_2 , têm sido recentemente exploradas as nanoestruturas de titanatos, precisamente a base dos materiais alvo do estudo que deram corpo a esta tese. No parágrafo seguinte analisar-se-á com detalhe as principais características destes materiais e as suas potenciais aplicações.

1.2. Os titanatos

O interesse nas nanoestruturas de titanatos foi despoletado em 1998 pelo artigo de Kasuga *et al.* [27]. Neste trabalho foi descrito pela primeira vez a síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanatos⁹. Em particular, foi realçado por aqueles investigadores a enorme superfície específica medida nos materiais sintetizados ($\sim 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) por comparação com a do TiO_2 (tipicamente entre 20 e $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), antecipando por este motivo a sua potencial utilização na preparação de materiais adsorventes e de catalisadores. Anteviram igualmente a possibilidade de decorar as nanoestruturas tubulares com diferentes materiais metálicos ou semicondutores, com o objectivo de sintetizar materiais nanocompósitos com novas propriedades físicas e químicas.

1.2.1. Morfologia, composição e estrutura dos titanatos de forma alongada

Na sequência da descoberta dos nanotubos de titanatos, têm sido reportadas na literatura outras nanoestruturas alongadas de titanatos com diferentes morfologias, designadamente, nanobastões¹⁰, nanofibras, nanopartículas e nanofolhas¹¹ [28]. Enquanto que os nanotubos são estruturas de forma cilíndrica com uma cavidade oca ao longo do comprimento do nanotubo, os nanobastões são estruturas igualmente cilíndricas mas sem cavidade interior. As nanofibras são estruturas paralelepípedicas compactas e as nanopartículas apresentam uma forma esferóide. As nanofolhas são estruturas bidimensionais de forma plana. Representa-se na figura 1.6 um esquema de que cada uma das morfologias mencionadas. O presente trabalho focar-se-á estritamente nos nanotubos de titanatos, que se designarão abreviadamente pelo acrónimo TNT. Refira-se ainda que nos materiais que dão origem a nanoestruturas tubulares, como é o caso do carbono, é habitual distinguir os nanotubos de

⁹ De facto Kasuga *et al.* julgaram terem sintetizado nanotubos de *anatase*- TiO_2 . Sabe-se hoje que as nanoestruturas que se formam pelo método de síntese descrito por aqueles investigadores são nanotubos de titanatos.

¹⁰ Tradução do inglês “*nanorods*”.

¹¹ Tradução do inglês “*nanosheets*”.

parede simples dos nanotubos de parede múltipla¹². No caso vertente dos TNTs, são estruturas nanotubulares abertas de tipo multiparede, não se conhecendo na literatura qualquer referência a TNTs de parede simples.

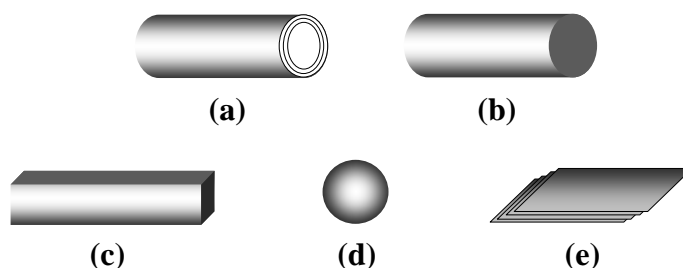


Figura 1.6 – Representação esquemática das várias morfologias das nanoestruturas de titanatos reportadas na literatura. a) nanotubos multiparede; b) nanovarvas; c) nanofibras; d) nanopartículas; e) nanofolhas. Adaptado da referência [27].

A composição química dos TNTs depende fortemente das condições de síntese usadas. Em particular, nos processos de síntese hidrotérmica alcalina têm sido apontadas como as mais prováveis as seguintes composições químicas: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (titanato de sódio) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (titanato protonado) ou, numa forma mais geral, $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com $0 \leq x \leq 2$ [28-39].

As estruturas em volume dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são muito semelhantes. O titanato de sódio cristalino é em geral obtido por reacção em estado sólido de uma mistura estequiométrica de Na_2CO_3 e *anatase*- TiO_2 aquecida a 850 °C durante 12 horas ao ar [40]. O titanato protonado $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pode ser em seguida obtido a partir do titanato de sódio por troca dos iões Na^+ por iões H^+ por imersão/lavagem do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em soluções ácidas diluídas. Os sistemas cristalográficos e os respectivos parâmetros de rede e grupos de simetria dos dois titanatos encontram-se descritos na tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Estrutura cristalina e respectivo grupo de simetria dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [34].

Titanato	Sistema cristalográfico	Grupo de simetria	Parâmetros da rede			
			<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β°
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínico	$P2_1/m$	0.8740	0.3879	0.9320	101.40
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínico	$P2_1/m$	0.8998	0.3764	0.9545	102.65

¹² Tradução do inglês “single-wall nanotubes” e “multi-wall nanotubes”.

Na figura 1.7 estão representadas de forma esquemática as estruturas cristalográficas dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. São ambos constituídos por camadas de iões $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ constituídas por blocos de 6 octaedros de TiO_6 que partilham vértices e arestas. A principal diferença entre os dois titanatos reside na posição entre camadas dos iões Na^+ e H^+ . Enquanto que os iões Na^+ estão em posições intercamadas e apresentam um elevado grau de mobilidade (figura 1.7a), os iões H^+ estão adsorvidos nas camadas (figura 1.7b) [34]. A elevada mobilidade dos iões Na^+ no titanato de sódio é o factor responsável pela elevada eficiência deste composto nos processos de trocas iónicas.

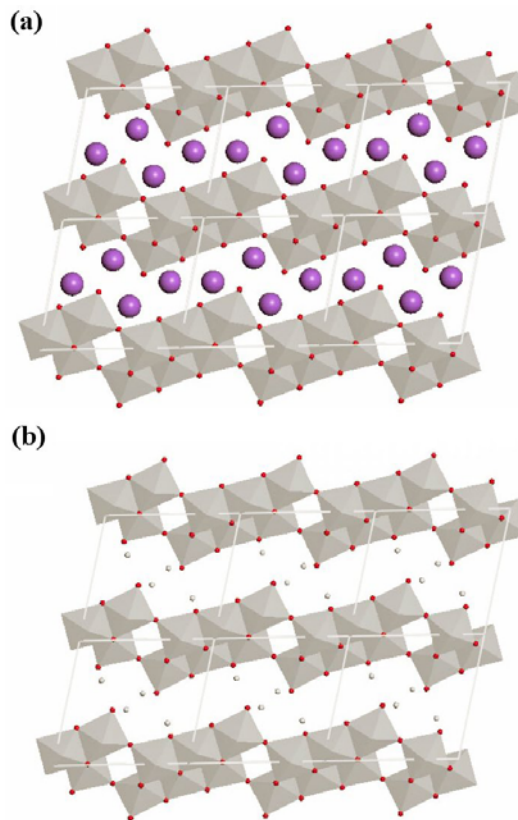
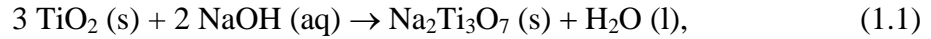


Figura 1.7 – Esquema das estruturas cristalográficas dos titanatos a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e b) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Código de cores usado: vermelho (oxigénio), lilás (iões Na^+), cinzento claro (iões H^+). Adaptado da referência [34].

Retomando a descrição da estrutura dos TNTs, e como acima se referiu, grande parte da literatura existente sobre o assunto aponta para que os TNTs resultem do enrolamento das lamelas de titanato de sódio. De acordo com o método de síntese hidrotérmico em autoclave descrito por Kasuga *et al.* [27] (*vide* parágrafo seguinte), a sua formação é iniciada com uma dissolução lenta de TiO_2 numa solução aquosa concentrada de NaOH , de acordo com a equação



existindo um forte consenso de que o titanato de sódio inicialmente formado apresenta uma morfologia em placas bidimensionais, resultantes do empilhamento de um número reduzido de lamelas [39]. As assimetrias de carga na superfície das lamelas, com origem em variações de estados de oxidação ou défice de cations, poderão determinar a força motriz que induz o esfoliamento mecânico inter-lamelar (figura 1.8a) e de que resulta o enrolamento que dá origem aos nanotubos (figura 1.8b) [39,41,42]. Neste processo de enrolamento em espiral em torno do eixo [010], os iões Na^+ são mantidos entre as paredes devido ao meio reaccional fortemente alcalino em que são preparados os nanotubos (figura 1.8c). A concentração dos cations Na^+ pode ser modificada após a síntese por processos de troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ via lavagens dos nanotubos com soluções ácidas. Ferreira *et al.* [39] propuseram para a composição dos TNTs a seguinte fórmula geral: $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com $0 \leq x \leq 2$, dependendo x e n fortemente das condições de lavagem dos nanotubos preparados; $x \approx 0$ e $n \approx 2$ para as amostras lavadas com água deionizada até um pH entre 11 e 12 (composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e $x \approx 2$ e $n \approx 1.5$ para amostras mergulhadas durante 24 h numa solução de HCl de concentração 0.1 mol L^{-1} (composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$).

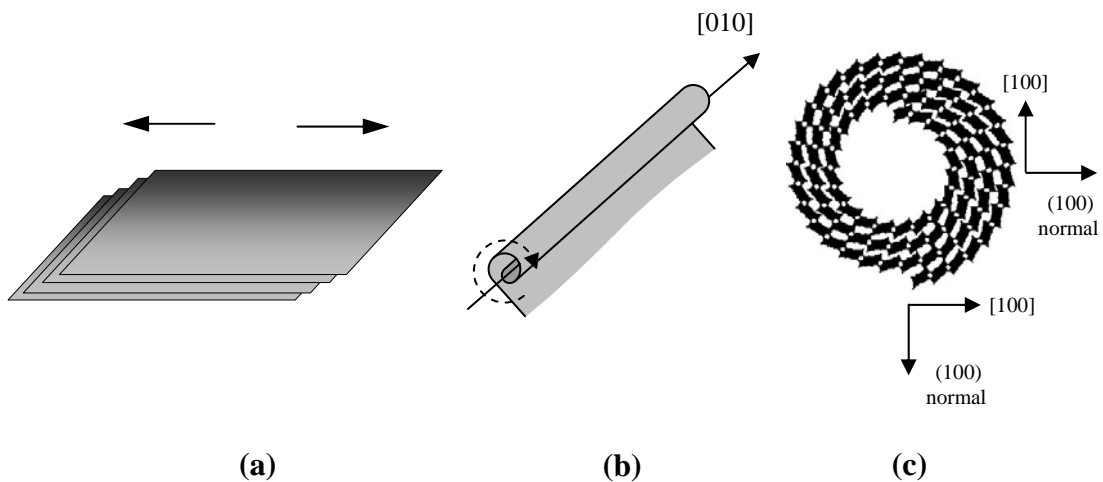


Figura 1.8 – Esquema do processo de enrolamento dos TNTs. a) Esfoliação das lamelas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; b) enrolamento de uma lamela com o eixo principal do TNT da direcção [010]; c) vista de topo do enrolamento em espiral formando um TNT multiparede.

O modelo de enrolamento em espiral acima referido é sustentado experimentalmente pelo facto dos TNTs não serem simétricos. A micrografia da figura 1.9a mostra, a título de exemplo, um TNT que apresenta 4 camadas no lado superior e cinco camadas no lado infe-

rior. Esta observação só pode ser explicada se o TNT resultar do enrolamento em espiral de uma única estrutura lamelar. Para reforço deste modelo, a micrografia da figura 1.9b mostra uma secção transversal de um nanotubo que permite seguir com facilidade o enrolamento em espiral que deu origem ao TNT. Contudo, não pode deixar de ser referido de que Bavykin *et al.* [43] colocaram a possibilidade de os TNTs poderem ter também origem no enrolamento conjunto de várias lamelas.

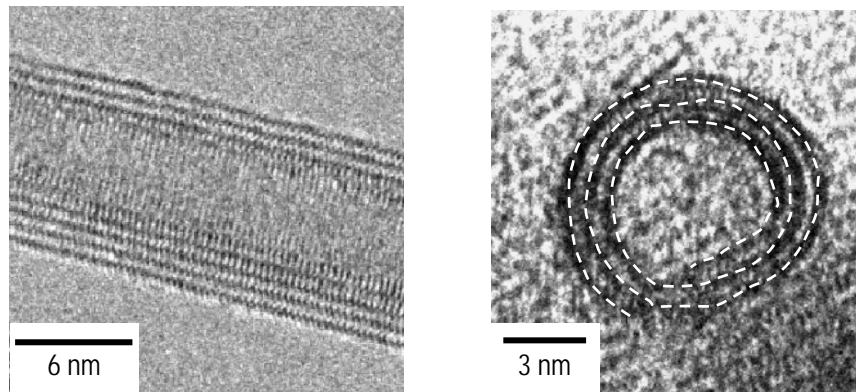


Figura 1.9 – Evidência experimental do enrolamento em espiral dos TNTs. a) TNT mostrando 4 camadas na parte superior e cinco camadas na parte inferior; b) secção transversal de um TNT que permite seguir o enrolamento em espiral da lamela que lhe deu origem (tracejado a branco). Micrografias adaptadas da referência [41].

Os diâmetros exteriores típicos dos TNTs são da ordem da dezena de nanómetros, podendo os seus comprimentos variar entre as dezenas e as várias centenas de nanómetros. Os diâmetros internos são aproximadamente metade dos diâmetros exteriores (~ 5 nm) e o espaço típico entre camadas de cerca de 0.8 nm, podendo este último valor variar consoante o catião existente entre camadas [41]. No que diz respeito à superfície específica dos nanotubos, encontram-se relatados na literatura valores compreendidos entre 400 e 177 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [27,28,39,43]. Do ponto de vista da porosidade, os TNTs são classificados como materiais mesoporosos, com dimensões de poros entre 2 e 10 nm [28].

1.2.2. Métodos de síntese de TNTs

De entre as técnicas de síntese conhecidas para produção de TNTs, a síntese hidrotérmica alcalina é a mais usual. Tem como base o método descrito por Kasuga *et al.* [27], envolvendo o processo de preparação de TNTs as seguintes etapas:

- i. uma determinada quantidade de TiO_2 (2 a 5 g) é suspensa numa solução concentra-

- da de NaOH (5 a 10 M) e agitada durante algum tempo (15 a 30 minutos);
- ii. a suspensão é transferida para uma autoclave com copo de teflon e bem selada;
 - iii. a autoclave é em seguida aquecida numa mufla durante cerca de 20 horas, a temperaturas ~ 110 °C;
 - iv. o sólido resultante é separado por centrifugação e lavado em seguida com uma solução ácida ou com água deionizada, consoante se queira promover ou não a troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.

A síntese hidrotérmica é considerada uma técnica eficiente, de baixo custo e facilmente redimensionada para produção de TNTs em larga escala, sendo por isso muito apelativa para aplicações industriais. Contudo, deve ser referido que a optimização dos parâmetros de síntese (*e.g.* temperatura e tempo em autoclave) não está definitivamente estabelecida e, em particular, a uniformidade das nanoestruturas formadas parece depender fortemente não só dos parâmetros de síntese como da qualidade, pureza e dimensão das partículas do material de partida [28]. Como referido na introdução, o método de síntese de TNTs utilizado neste trabalho tenta obviar este último problema usando um precursor diferente.

Para além da síntese hidrotérmica alcalina, têm sido reportadas na literatura outras técnicas de preparação de nanoestruturas de titanatos, designadamente técnicas electrolíticas envolvendo a oxidação anódica de titânio metálico, métodos de sol-gel ou ainda métodos de crescimento de nanoestruturas envolvendo “*templates*” [28,44,45]. Estes processos, embora considerados versáteis, são relativamente dispendiosos e dificilmente poderão ser aplicados na produção de TNTs em larga escala.

1.2.3. Estabilidade térmica, química e mecânica dos TNTs

Em muitas aplicações, as nanoestruturas de titanatos poderão ser sujeitas a ambientes quimicamente agressivos e/ou de alta temperatura. É importante por isso conhecer os limites de estabilidade dos TNTs.

No que diz respeito à estabilidade térmica dos TNTs, os resultados reportados na literatura parecem indicar que o sódio tende a favorecer a estabilidade térmica da estrutura tubular. De facto, os TNTs com uma composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tendem a decompor-se na fase *anatase*- TiO_2 quando submetidos a $T \geq 300$ °C, ao passo que os TNTs com composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são estáveis até temperaturas da ordem de 600 °C [28,39,46].

Relativamente à estabilidade química, os TNTs são estáveis em meios alcalinos ou neutros

mas são pouco estáveis na presença de ácidos inorgânicos (*e.g.* HNO₃, H₂SO₄), transformando-se ao longo do tempo em nanopartículas de *rutilo*-TiO₂, mesmo à temperatura ambiente [28,47]. A taxa de transformação depende da natureza do ácido e está correlacionada com a solubilidade do titanato no referido ácido [47].

Ressalve-se ainda que os TNTs são estruturas frágeis do ponto de vista mecânico, podendo ser facilmente fragmentados por tratamentos ultrasónicos de suspensões aquosas, o que permite diminuir o comprimento médio dos TNTs preparados e deste modo controlar a razão diâmetro/comprimento dos nanotubos [28].

1.2.4. Fotoactividade dos TNTs

As propriedades ópticas dos TNTs têm sido estudadas por diversos métodos [28]. Em particular, Riss *et al.* [48], usando medidas de reflectância difusa, determinaram um hiato de energia para os TNTs muito próximo do valor do hiato que caracteriza a fase *anatase*-TiO₂ (3.2 eV). Deste modo, a absorção de radiação pelos TNTs está limitada à região do UV. Apesar deste facto, a utilização dos TNTs como materiais fotoactivos é potencialmente vantajosa relativamente ao TiO₂ devido especialmente à elevada superfície específica que apresentam. Por outro lado, a absorção de radiação pelos TNTs resulta na geração de portadores de carga, os quais podem eventualmente relaxar em electrões retidos em lacunas de oxigénio (um electrão por lacuna de oxigénio) [49] ou retidos por iões Ti⁺⁴ para formarem centros Ti⁺³ que podem promover a absorção da radiação visível [28]. Estudos de fotogeração de portadores de cargas em TNTs mostram que a vida-média dos electrões retidos é significativamente maior nestas nanoestruturas do que em nanopartículas de TiO₂, o que induz a uma diminuição da taxa de recombinação dos pares (e⁻/h⁺) fotogerados nos TNTs por comparação com a taxa de recombinação característica do TiO₂, diminuição esta associada à morfologia alongada dos nanotubos [28,50].

Na tentativa de alargar a banda de absorção dos TNTs, têm sido conduzidos vários estudos com o propósito de fotosensibilizar os nanotubos à radiação visível. De entre eles destacam-se os trabalhos que envolvem a dopagem dos TNTs com azoto através de processos hidrotérmicos alcalinos usando TiO₂ previamente dopado com azoto. Chen *et al.* [51] mostraram que a dopagem dos TNTs com azoto diminui o hiato de energia característico dos nanotubos, tendo medido para as nanoestruturas dopadas e calcinadas a 300 °C um valor $E_g = 3.04$ eV ($\lambda = 407.9$ nm), já dentro, portanto, da região do visível. Uma outra abordagem potencialmente promissora para alargar a banda de absorção do TNTs é a da associa-

ção dos nanotubos com outros semicondutores devido ao facto de os materiais nanocompósitos assim formados poderem proporcionar efeitos de acoplamento não existentes nos nanomateriais primários. É o caso da incorporação de sulfureto de cádmio (CdS) nos TNTs [52,53,54]. Os electrões fotogerados no CdS são transferidos para os nanotubos, enquanto que as lacunas permanecem nas partículas de CdS. Isto não só contribui para a separação das cargas fotogeradas, isolando electrões e lacunas em dois nanocristais distintos, mas parece também permitir a extensão da fotoresposta destes nanomateriais à região do visível [53,54]. Efectivamente, Zhu *et al.* [54] mostraram que a incorporação de nanopartículas CdS nos nanotubos permite expandir o limite de absorção nestes materiais até aos 540 nm, demonstrando igualmente que os nanocompósitos CdS/TNT apresentam uma elevada eficiência na degradação do azul metileno sob radiação visível. Deve ser referido, contudo, que este tipo de nanocompósitos está actualmente muito pouco explorado, constituindo uma área de estudo em aberto e muito promissora. Mais, face aos resultados reportados para o sistema CdS/TNT, parece ser importante testar a possibilidade de incorporar outros semicondutores nos TNTs, em particular materiais semicondutores com um hiato de energia na região do visível, ou, ainda que caracterizados por um hiato de energia largo, que o acoplamento com os TNTs possa induzir uma maior eficiência na absorção da radiação. No presente trabalho, para além do estudo da incorporação de CdS nos TNTs, desenvolveram-se os métodos para a decoração dos TNTs com sulfureto de bismuto (Bi_2S_3) e sulfureto de zinco (ZnS). Para referência, na tabela 1.3 estão indicados a energia dos hiatos ópticos directos destes semicondutores.

Tabela 1.3 - Hiatos de energia dos semicondutores usados para decorar os TNTs. Os valores indicados referem-se a medições efectuadas à temperatura ambiente.

<i>Semicondutor</i>	E_g (eV)	<i>Referência</i>
Bi_2S_3	1.30	[55]
CdS	2.40 - 2.42	[55,56]
ZnS	3.60	[56,57]

1.2.5. Potenciais aplicações dos TNTs

A morfologia alongada e a estrutura mesoporosa dos TNTs, aliadas à elevada superfície específica, às eficientes propriedades de troca iónica e à relativa boa condutividade protó-

nica e electrónica¹³, fazem destas nanoestruturas materiais promissores para muitas aplicações. As potenciais aplicações cobrem diversas áreas como a catálise e a fotocatalise, células de combustível, eléctrodos para baterias de lítio (baterias recarregáveis), condensadores de elevada capacidade eléctrica, células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, células de Grätzell), armazenamento de hidrogénio, sensores e biosensores. No artigo de revisão de Bavykin e Walsh [28] pode ser encontrada uma exposição crítica e detalhada das potenciais aplicações dos TNTs. Far-se-á aqui apenas uma exposição sumária de algumas das referidas aplicações, podendo encontrar-se no referido artigo de revisão todas as referências bibliográficas com elas relacionadas.

A maioria dos estudos de catálise com TNTs sublinha o papel preponderante da superfície dos nanotubos como suporte para catalisadores altamente dispersos. A elevada área superficial do suporte facilita a dispersão do catalisador enquanto que a estrutura mesoporosa oferece um meio de transporte eficiente de reagentes e produtos. Para além destas propriedades os nanotubos apresentam benefícios a nível da versatilidade na química de superfície e das interacções electrónicas entre suporte e catalisador, que melhoram a actividade catalítica. A título de exemplo refira-se que o catalisador mais estudado suportado por TNTs é o ouro, sendo o sistema Au/TNT (nanopartículas de ouro dispersas na superfície dos TNTs) muito promissor na oxidação a baixa temperatura do CO. Este mesmo sistema demonstrou ser também bastante eficiente na redução do CO₂ pelo hidrogénio. Em processos fotocatalíticos, os TNTs têm sido testados na oxidação de resíduos orgânicos, quer no ar quer em meio aquoso. Estudos recentes sugerem igualmente a possibilidade da sua utilização na remoção de corantes dos resíduos da indústria têxtil.

A elevada capacidade que os TNTs apresentam para acumular hidrogénio molecular numa gama de temperaturas entre -196 °C e 125 °C abre a possibilidade da sua utilização em aplicações relacionadas com o armazenamento de hidrogénio. Tem sido sugerido na literatura que o hidrogénio pode ocupar as cavidades intersticiais entre as camadas dos nanotubos sem a formação de ligações químicas. Outra propriedade interessante dos TNTs é a diminuição drástica da sua resistência eléctrica na presença de hidrogénio, o que permite antever a sua utilização em sensores de H₂.

No que diz respeito às células de combustível, vários estudos mostraram que a adição de TNTs aos catalisadores usualmente utilizados nestas células (*e.g.* Pt/C) melhora a eficiên-

¹³ A condutividade electrónica nos TNTs é superior à da anatase [28].

cia dos catalisadores na oxidação do combustível. Os TNTs têm também atraído muita atenção por parte da comunidade científica como possíveis materiais a serem utilizados como eléctrodos negativos em baterias de lítio, devido à sua estrutura aberta e mesoporosa e elevada eficiência no transporte dos iões Li^+ . Estas propriedades resultam em eléctrodos com uma elevada capacidade de carga/descarga ($< 300 \text{ mA h g}^{-1}$), associada a uma boa robustez e elevada segurança. Daqui resulta a expectativa que os eléctrodos de TNTs possam vir a substituir os actuais eléctrodos construídos com base em carbono, que apresentam perdas de carga consideráveis.

Os TNTs têm também sido estudados como materiais com potencial utilização na construção de eléctrodos em células solares sensibilizadas por corantes. A vantagem da utilização dos TNTs face a outros materiais reside essencialmente na sua maior capacidade de absorção dos iões (positivos) dos corantes na sua superfície (negativa). Estima-se que seja possível formar uma camada de corante com cerca de 1000 moléculas ao longo da superfície de um TNT. Esta monocamada de corante melhora a eficácia da absorção da radiação o que, combinada com a morfologia alongada dos TNTs, permite uma maior eficiência no transporte e armazenamento de electrões nas DSSCs.

De referir por fim que estes materiais também têm sido explorados para aplicações biomédicas, visto que, os TNTs revestidos superficialmente com aderentes bioactivos são potencialmente úteis para ortopedia e implantes dentários. Mais, a melhoria dos métodos de preenchimento dos poros dos nanotubos com moléculas bioactivas proporcionaria um passo significativo para o desenvolvimento de sistemas controladores de distribuição dessas moléculas.

Referências

1. U. Diebold, “*The surface science of titanium dioxide*”, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53.
2. R. Janisch, P. Gopal and N. A. Spalding, “*Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field*”, J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005)R657.
3. L. C. J. Pereira, M. R. Nunes, O. C. Monteiro and A. J. Silvestre, “*Magnetic properties of Co-doped TiO₂ anatase nanopowders*”, App. Phys. Lett. **93** (2008) 222502.
4. S. C. Pillai, P. Periyat, R. George, D. E. McCormack, M. K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S. J. Hinder, “*Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst*”, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 1605.
5. A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa and M.H. Florêncio, “*Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity*”, Sol. Stat. Sci. **10** (2008) 602.
6. A. Fujishima and K. Honda, “*Electrochemical photolysis of water at a Semiconductor Electrode*”, Nature **238** (1972) 37.
7. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, “*Environmental applications of semiconductor photocatalyst*”, Chem. Rev. **95** (1995) 69
8. M. M. Higarashia and W. F. Jardim, “*Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light*”, Catal. Today **76** (2002) 201.
9. M. Muruganandham and M. Swaminathan, “*Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 by TiO₂-UV process*”, Dyes and Pigments **68** (2006) 133.
10. C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu and P. K. Wong, “*Degradation of azo dye procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation*”, Chemosphere **46** (2002) 905.
11. O. Zahraa, H. Y. Chen and M. Bouchy, “*Photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane on supported TiO₂*”, J. Adv. Oxid. Technol. **4** (1999) 167.
12. M. Munner, R. Philips and S. Das, “*Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40*”, Res. Chem. Intermed. **23** (1997) 233.
13. K. Tanaka, W. Luesaiwong and T. Hisanaga, “*Photocatalytic degradation of mono, di and trinitro-phenol in aqueous TiO₂ suspension*”, J. Mol. Catal. **122** (1997) 67.
14. R. W. Matthews, “*Photooxidative degradation of coloured organics in water using*

supported catalysts TiO₂ on sand”, Water Res. **25** (1991) 1169.

15. I. Poulios and I. Aetopoulou, “*Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions*”, Environ. Technol. **20** (1999) 479.

16. J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. Lou and X. Chen, “*Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale*”, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 1230.

17. M. R. Nunes, O. C. Monteiro, A. L. Castro, D. A. Vasconcelos and A. J. Silvestre, “*A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2008** (2008) 961.

18. S. S. Zumdahl, in “*Chemical principles*”, 5th edition, Houghton Mifflin Co., Boston, 2002, p. 740.

19. J.-M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, “*Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination*”, Chem. Phys. Lett. **108** (1984) 618.

20. S. H. Lim, C. Ferraris, M. Schreyer, K. Shih, J. O. Leckie and T. J. White, “*The influence of cobalt doping on photocatalytic nano-titania: crystal chemistry and amorphicity*”, J. Sol. Stat. Chem. **180** (2007) 2905 e referências citadas.

21. R. S. Sonawane, B. B. Kale and M.K. Dongare, “*Preparation and photo-catalytic activity of Fe–TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating*”, Mater Chem. Phys. **85** (2004) 52.

22. Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura and S. Tsuchiya, “*Generation of visible light response on the photocatalyst of a copper ion containing TiO₂*”, Chem. Lett. **27** (1998) 1253.

23. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, “*Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*”, Science **293** (2001) 269.

24. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler, “*Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂*”, Science **297** (2002) 2243.

25. H. Kato and A. Kudo, “*Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium*”, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 5029.

26. K. Maeda, Y. Shimodaira, B. Lee, K. Teramura, D. Lu, H. Kobayashi and K. Domen, “*Studies in $TiN_xO_yF_z$ as visibel-light-responsive photocatalyst*”, J. Phys. Chem. **111** (2007) 18264.
27. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “*Formation of titanium oxide nanotube*”, Langmuir **14** (1998) 3160.
28. D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “*Elongated titanate nanostructures and their applications*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2009** (2009) 997 e referências citadas.
29. X. Sun and Y. Li, “*Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*”, Chem. Eur. J. **9** (2003) 2229.
30. Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, “*Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **241** (2004) 173.
31. A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine and W. Zhou, “*Formation, structure and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity*”, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 5439.
32. D. Wu, Y. Chen, J. Liu, X. Zhao, A. Li and N. Ming, “*Co-doped titanate natubes*”. Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 112501.
33. R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa “*Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*”, Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 409.
34. S. Zhang, Q. Chen and L.-M. Peng, “*Structure and formation of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes in an alkali environment*”, Phys. Rev. B **71** (2005) 014104.
35. E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo and A. S. Araújo, “*A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content*”, Sol. Stat. Sci. **8** (2006) 888.
36. M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, D. H. Kim, J. H. Jho, K. S. Lee, W. J. Lee, H. G. Lee and S. J. Kim, “*Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes*”, Nanotechnology **17** (2006) 5922.
37. L.-Q. Weng, S.-H. Song, S. Hodgson, A. Baker and J. Yu, “*Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania*”, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 1405.
38. S. K. Pradhan, Y. Mao, S. S. Wong, P. Chupas and V. Petkov, “*Atomic-scale structure*

- of nanosized titania and titanate: particles, wires, and tubes*”, Chem. Mater. **19** (2007) 6180.
- 39.** O. P. Ferreira, A. G. S. Filho, J. M. Filho and O. L. Alves, “*Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes*”, J. Braz. Chem. Soc. **17** (2006) 393.
- 40.** S.-S. Lee and S.-H. Byeon, “*Structural and morphological behavior of TiO₂ rutile obtained by hydrolysis reaction of Na₂Ti₃O₇*”, Bull. Korean Chem. Soc. **25** (2004) 1051.
- 41.** Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang and L.-M. Peng, “*The structure of trititanate nanotubes*”, Acta Cryst. B **58** (2002) 587.
- 42.** Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du and L.-M. Peng, “*Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*”, Adv. Mater. **14** (2002) 1208.
- 43.** D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, “*The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes*”, Chem. Mater. **14** (2004) 3370.
- 44.** X. Chen and S. S. Mao, “*Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications*”, Chem. Rev. **107** (2007) 2891.
- 45.** P. Hoyer, “*Formation of a titanium dioxide nanotube array*”, Langmuir **12** (1996) 1411.
- 46.** R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, “*Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*”, Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 409.
- 47.** D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, “*Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes*”, Chem. Mater. **18** (2006) 1124.
- 48.** A. Riss, T. Berger, H. Grothe, J. Bernardi, O. Diwald and E. Kno1zinger, “*Chemical control of photoexcited states in titanate nanostructures*”, Nano Lett. **7** (2007) 433.
- 49.** Q. Li, J. Zhang, Z. Jin, D. Yang, X. Wang, J. Yang and Z. Zhang, “*Photo and photoelectrochemical properties of p-type low-temperature dehydrated nanotube titanate acid*”, Electrochem. Commun. **8** (2006) 741.
- 50.** T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino and T. Majima, “*Photoinduced charge separation in titania nanotubes*”, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 14055.

51. Y. Chen, S. Zhang, Y. Yu, H. Wu, S. Wang, B. Zhu, W. Huang and S. Wu, “*Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of n-doped TiO₂ nanotubes*”, *J. Dispersion Sci. Technol.* **32** (2008) 1038.
52. M. W. Xiao, L. S. Wang, Y. D. Wu, X. J. Huang and Z. Dang, “*Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties*”, *Nanotechnology* **19** (2008) 015706.
53. H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang and W. Huang “*Synthesis, characterization of TiO₂ nanotubes-supported MS (TiO₂NTs@MS, M = Cd, Zn) and their photocatalytic activity*”, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 2136
54. J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen and Z. Jiang, “*Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity*”, *J. Nanopart. Res.* **10** (2008) 729.
55. R. Vogel, P. Hoyer and H. Weller, “*Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide- bandgap semiconductors*”, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3183.
56. B. G. Streetman and S. Banerjee in “*Solid state electronic devices*”, Prentice Hall, 5th edition, New Jersey, 2000, p. 524.
57. K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel and C. J. Murphy, “*Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn²⁺*”, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 4551.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Procedimentos experimentais

2.1.1. Síntese e decoração de TNTs

No âmbito do trabalho desenvolvido nesta tese, os nanotubos de titanato foram preparados via síntese hidrotérmica alcalina através do método de Kasuga *et al.* [1]. Contudo, e como anteriormente foi referido, a uniformidade das nanoestruturas formadas depende fortemente, não só dos parâmetros de síntese, como da qualidade, pureza e dimensão das partículas do material de partida, em geral TiO_2 industrial (*e.g.* Degussa P25). O método de síntese dos TNTs descrito nesta dissertação permite obviar este último problema usando um precursor amorfo, cuja preparação foi desenvolvida pelo grupo de investigação onde foi conduzido o presente trabalho [2,3] e que em seguida se descreve.

A síntese dos precursores dos semicondutores usados na decoração dos TNTs baseia-se nos processos desenvolvidos por O. C. Monteiro [4,5].

Todos os reagentes químicos utilizados foram reagentes de grau pró-análise sem qualquer purificação adicional. Quer na preparação das soluções usadas, quer nas lavagens do precursor e dos TNTs, foi usada água destilada.

2.1.1.1. Síntese do precursor dos TNTs

O precursor dos TNTs foi sintetizado usando o seguinte procedimento:

1. Num copo de precipitação diluem-se 50 mL de solução de TiCl_3 (10 wt.% TiCl_3 em 20-30 wt.% HCl, Aldrich) em 100 mL de uma solução aquosa de HCl 2M (37% HCl, Panreac);
2. A mistura é em seguida colocada sob forte agitação numa placa magnética. Obtém-se uma suspensão de cor roxa muito escura, quase preta;
3. À suspensão anterior adiciona-se, gota a gota e muito lentamente, uma solução aquosa 4 M de amónia (25% NH_4OH , Merck) até se obter um precipitado de cor branca. O processo de precipitação está completo após se terem adicionado ~350 mL da solução de amónia;
4. A suspensão obtida é mantida à temperatura ambiente e em repouso durante cerca de 15 horas. Após este período o precipitado é filtrado e lavado vigorosamente com

água destilada para remoção dos iões Cl^- e NH_4^+ ;

5. O precipitado é em seguida armazenado para uso futuro como material precursor dos TNTs;

Na figura 2.1 pode ser observada uma imagem do precursor preparado pelo método de síntese acima descrito.

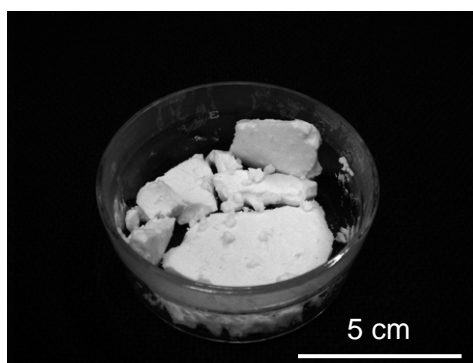


Figura 2.1 – Material precursor utilizado na síntese dos TNTs.

2.1.1.2. Síntese dos TNTs

Como acima se referiu, os TNTs foram preparados via síntese hidrotérmica alcalina, usando o seguinte procedimento:

1. Numa autoclave de aço com copo de teflon de volume 100 mL (*vide* figura 2.2) adicionam-se cerca de 70 mL de uma solução 10 M de NaOH (Aldrich) a 2 g do precursor previamente preparado;
2. A mistura é agitada até ficar homogénea, após o que a autoclave é selada;
3. Depois de bem fechada, a autoclave é colocada numa mufla a uma temperatura de 200 °C durante 12 horas;
4. Em seguida desliga-se a mufla, deixando a autoclave arrefecer até à temperatura ambiente. Abre-se e filtra-se a suspensão. Os nanotubos de titanato constituem o sólido branco resultante;

Com o objectivo de se obterem TNTs livres de iões amónio e com diferentes graus de substituição dos iões Na^+ , procedeu-se a sucessivas lavagens do sólido branco com água e posteriormente com uma solução 0.1 M de HNO_3 . Foram seguidos os seguintes procedimentos de lavagem: num copo de 100 mL, o sólido branco foi misturado com água destilada formando uma suspensão que é agitada magneticamente durante cerca de 1 hora. A sus-

pensão foi em seguida filtrada sob vácuo. Este processo foi repetido sucessivamente, tendo o pH de cada filtrado sido medido e registrado até se obter um filtrado com $pH = 9$. Recolheu-se parte do sólido para armazenamento, continuando o sólido restante a ser lavado com água, em idênticas e sucessivas operações de lavagem e filtração, até se obter um filtrado com $pH = 7$. Recolheu-se outra parte do sólido para armazenamento. O sólido restante foi em seguida lavado com uma solução 0.1 M de HNO_3 , igualmente em idênticas e sucessivas operações de lavagem e filtração, até se obter um filtrado com $pH = 5$, procedendo-se em seguida à recolha do sólido.

As três amostras de TNTs, a que corresponderam os filtrados com pH 9, 7 e 5, foram centrifugadas, secas em estufa e armazenadas para futura caracterização e posterior decoração com semicondutores. As referidas amostras foram identificadas como TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5. Deste modo, a identificação de cada amostra está explicitamente relacionada com o pH do filtrado de lavagem, que é tomado neste trabalho como o pH de referência.

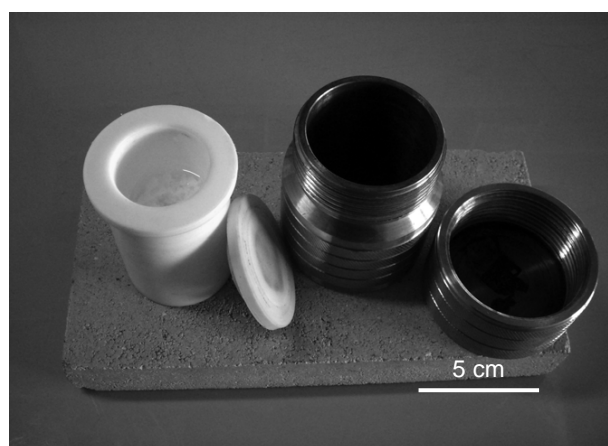


Figura 2.2 – Autoclave utilizada na síntese hidrotérmica alcalina do TNTs.

2.1.1.3. Síntese dos precursores dos semicondutores

Como referido no primeiro capítulo, os semicondutores usados na decoração dos TNTs foram os seguintes: sulfureto de cádmio (CdS), sulfureto de bismuto (Bi_2S_3) e sulfureto de zinco (ZnS). Os precursores dos referidos semicondutores foram sintetizados usando os seguintes procedimentos [5,6,7]:

2.1.1.3.1. Dietilditiocarbamato de Cádmio – $Cd[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$

1. Num copo de precipitação, 20 mmol de etilenodiamina ($C_2H_8N_2$) e 13.5 mmol de

- sulfureto de carbono (CS_2) são adicionados à suspensão que contém 10 mmol de hidróxido de cádmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) em 50 mL de etanol;
2. A mistura é colocada sob agitação durante 2 horas. Após esse período o sólido branco é filtrado e lavado com etanol;
 3. O precipitado branco é recristalizado com diclorometano quente e metanol, na proporção 3:1. Posteriormente é filtrado e lavado com metanol;
 4. Depois de seco, o precursor do CdS é armazenado em recipiente apropriado.

2.1.1.3.2. Dietilditiocarbamato de Bismuto III – $\text{Bi}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

1. Num copo de precipitação adicionam-se 250 mL de água destilada a 18 mmol (com 10 % de excesso) de sal de sódio dietilditiocarbamato tri-hidratado ($\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e de seguida a mistura é colocada sob forte agitação numa placa magnética;
2. À suspensão anterior adicionam-se 6 mmol de nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), obtendo-se uma suspensão de cor amarela continuando em agitação durante cerca de 17 horas.
3. O precipitado amarelo é recristalizado com diclorometano quente e metanol, na proporção 3:1. Posteriormente é filtrado e lavado com metanol;
4. Depois de seco o precursor do Bi_2S_3 é armazenado em recipiente apropriado.

2.1.1.3.3. Dietilditiocarbamato de Zinco – $\text{Zn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

1. Num copo de precipitação, 20 mmol de etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) e 13.5 mmol de sulfureto de carbono (CS_2) são adicionados à suspensão que contém 10 mmol de cloreto de zinco (ZnCl_2) em 50 mL de água destilada;
2. A mistura é colocada sob agitação durante 2 horas. Após esse período o sólido branco é filtrado e lavado com água destilada e acetona;
3. O precipitado branco é recristalizado com diclorometano quente e metanol, na proporção 3:1. Posteriormente é filtrado e lavado com metanol;
4. Depois de seco o precursor do ZnS é armazenado em recipiente apropriado.

2.1.1.4. Decoração dos TNTs com semicondutores

Para a decoração dos TNTs com os semicondutores nanocristalinos foram utilizados os complexos metálicos acima referidos. A decoração foi efectuada usando o seguinte procedimento:

1. Adicionam-se 2.5 mL de etilenodiamina, gota a gota e lentamente, a uma suspensão de 50 mL de acetona contendo 0.3 mmol do respectivo complexo metálico e 0.03 g de TNTs, sob agitação;
2. A suspensão é colocada em refluxo e com agitação;
3. Após 4 horas, os sólidos obtidos são recolhidos por centrifugação, lavados com acetona e secos à temperatura ambiente numa *hotte*.

As amostras de TNTs decoradas foram identificadas com as referências CdS/TNT-pH9, CdS/TNT-pH7 e CdS/TNT-pH5, Bi₂S₃/TNT-pH9, Bi₂S₃/TNT-pH7 e Bi₂S₃/TNT-pH5, ZnS/TNT-pH9, ZnS/TNT-pH7 e ZnS/TNT-pH5, conforme correspondência com o *pH* 9, 7 e 5 dos filtrados das amostras de TNTs preparadas. No presente trabalho foram apenas estudadas as amostras com *pH* de referência 5, por limitação de tempo e pelas razões que adiante se explicarão.

2.1.2. Adsorção

Realizaram-se estudos de adsorção entre soluções de corantes e as amostras de TNTs, para posterior escolha do(s) corante(s) a usar nos ensaios fotocatalíticos. Os corantes utilizados estão indicados na tabela 2.1, podendo ser divididos em dois grupos: corantes aniónicos e corantes catiónicos. Para todos os corantes foram utilizadas soluções com concentração de 50 mg/L.

Tabela 2.1 – Corantes utilizados nos estudos de adsorção.

Corantes aniónicos	Amarelo de naftol S
	Preto azul de naftol
	Sal de sódio laranja II
	Alaranjado de metilo
Corantes catiónicos	Violeta de cristal
	Rodamina B
	Azul-de-Metileno
	Rodamina 6G

O estudo da adsorção dos corantes na superfície dos TNTs foi efectuado usando o seguinte procedimento:

1. Adicionam-se 5 mL da solução de corante a um tubo de ensaio que contém 5 mg de TNTs;
2. Coloca-se a suspensão aquosa por 1 hora no escuro, depois de devidamente homogeneizada;
3. Após centrifugação, a concentração do corante é estimada por absorvância (*vide* parágrafo 2.2.3).

2.1.3. Fotocatálise

Os ensaios de fotocatálise foram efectuados num reactor de vidro (borossilicato) (*vide* figura 2.3). A fonte de radiação usada tem uma potência de 450 W, sendo a energia total irradiada aproximadamente 40 a 43% na região do visível e 40 a 48% da região do ultravioleta. A densidade de radiação é de 0.37 W/cm^2 .

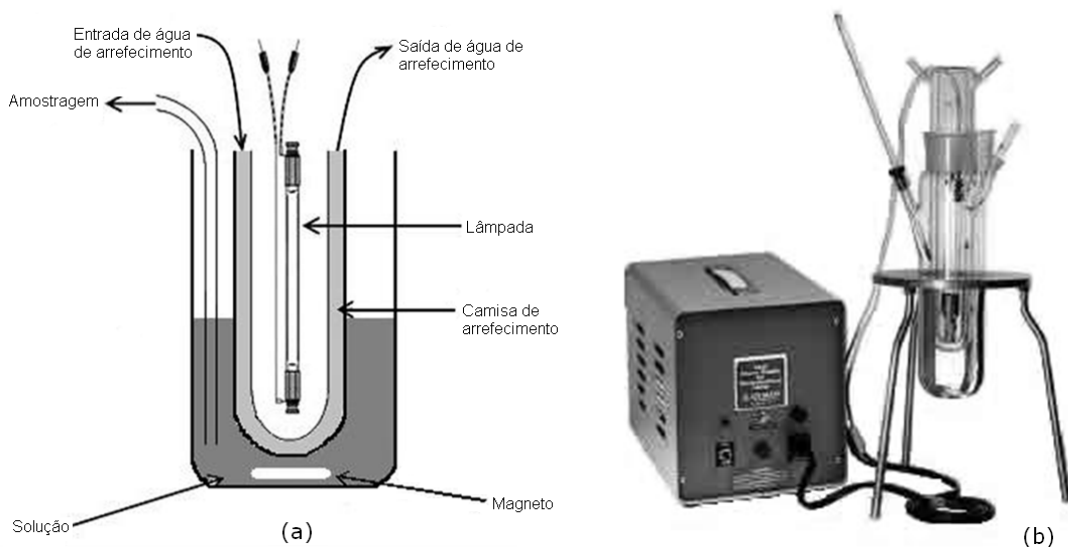


Figura 2.3 – (a) Esquema do fotorreactor; (b) imagem do sistema usado nos ensaios de fotocatálise.

O procedimento utilizado na fotocatálise foi o seguinte:

1. Adicionam-se ao fotorreactor 125 mL de uma solução aquosa de corante com concentração 10 mg L^{-1} , contendo em suspensão 25 mg de catalisador (TNTs ou TNTs decorados);

2. Coloca-se a suspensão aquosa em agitação e no escuro por 1 hora, de modo a garantir que é atingido o equilíbrio de adsorção;
3. Durante a irradiação são recolhidas amostras em intervalos de tempo regulares;
4. As amostras referidas no ponto anterior são centrifugadas e a concentração do corante estimada por absorvância (*vide* parágrafo 2.2.3);

2.2. Técnicas de caracterização

No texto que se segue são descritas sumariamente as técnicas de análise usadas na caracterização dos materiais sintetizados, bem como as principais características dos equipamentos utilizados.

2.2.1. Difracção de raios X

A difracção de raios X (XRD) é uma técnica analítica não destrutiva com vasta utilização na caracterização de materiais, permitindo a identificação directa das espécies cristalinas neles presentes. Dado que os comprimentos de onda (c.d.o.) da radiação X são da mesma ordem de grandeza das distâncias reticulares das estruturas cristalinas, um cristal pode actuar como uma rede de difracção. Em determinadas condições os electrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, para certas direcções, as ondas difundidas estejam em fase ocorrendo em simultâneo o fenómeno da difracção. A sua base interpretativa é uma relação geométrica conhecida por lei de Bragg. De acordo com esta lei, ao fazer incidir um feixe de radiação X de comprimento de onda λ sobre uma substância cristalina, verificam-se máximos de difracção para distâncias interplanares dadas pela expressão [8]

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (2.1)$$

onde h , k e l são os índices de Miller do plano cristalográfico (hkl) considerado, d_{hkl} a distância entre dois planos adjacentes, θ_{hkl} o ângulo entre o plano (hkl) e a direcção do feixe incidente e n um número inteiro que define a ordem da reflexão (*vide* figura 2.4). A intensidade dos feixes reflectidos é determinada pelas espécies de átomos presentes e respectiva distribuição na malha cristalina enquanto que a posição dos feixes reflectidos apenas depende das características dimensionais da rede.

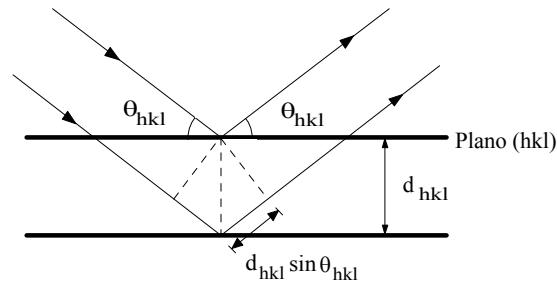


Figura 2.4 – Reflexão especular de um feixe de radiação X a partir de dois planos cristalográficos adjacentes. Para que ocorra interferência construtiva é necessário que a diferença de percurso óptico, $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$, seja múltipla do comprimento de onda da radiação (lei de Bragg).

Num difractómetro de raios X (*vide* figura 2.5), o feixe emergente do gerador de raios X (ampola) incide na superfície do espécime segundo um ângulo θ . Se forem verificadas as condições de difracção, o feixe primário é difractado segundo um ângulo 2θ . Nos difractómetros convencionais (geometria de Bragg-Brentano) o registo da intensidade do feixe difractado é efectuado em função do ângulo de difracção 2θ impondo um movimento angular a um detector – do tipo contador proporcional ou de cintilação – sobre o círculo goniométrico em sincronia com o movimento de rotação da amostra em torno do eixo do goniómetro. Associado ao detector existe um sistema para contagem e registo. Um conjunto de fendas próprias permite limitar a divergência vertical e horizontal da radiação incidente e difractada. Na medida em que é conhecido o comprimento de onda da radiação utilizada, as distâncias interplanares correspondentes a um dado valor de θ podem ser calculadas mediante a relação de Bragg.

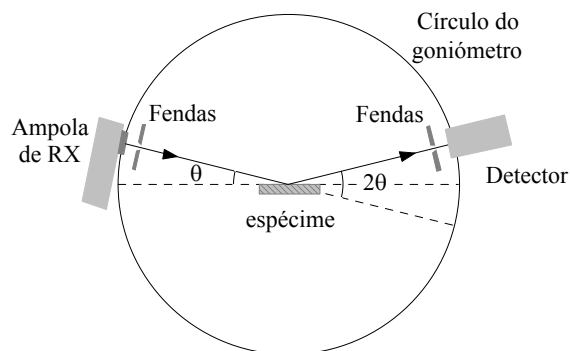


Figura 2.5 – Esquema da geometria focal utilizada nos difractómetros de raios X convencionais (geometria de Bragg-Brentano).

A identificação das substâncias e/ou fases presentes e respectivas concentrações numa amostra é feita através da determinação das distâncias d_{hkl} ou dos ângulos $2\theta_{hkl}$ e das respectivas intensidades relativas das riscas de difracção, por comparação com os difractogramas dos padrões de referência. Estes difractogramas padrão encontram-se coligidos em bases de dados do tipo JCPDS [9]¹, editadas em vários volumes ou, mais recentemente, em suportes digitais. Encontram-se em anexo cópias das fichas JCPDS de identificação dos picos dos padrões de difracção dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bem como dos semicondutores utilizados na decoração dos TNTs.

No presente trabalho foi utilizado um difractómetro de raios X de marca Philips, modelo PW 1730, com um sistema de aquisição automática de dados APD Philips v3.6B, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) e operado a 40 kV/30 mA. As medidas foram realizadas na gama de 2θ entre 7 e 60°, tendo sido as medidas efectuadas com um passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2 s por passo. Os difractogramas foram obtidos pelo método dos pós utilizando um substrato de silício amorfo. Antes de qualquer medida, o difractómetro foi calibrado usando um alvo de silício policristalino.

2.2.2. *Microscopia electrónica de transmissão*

A microscopia electrónica de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia semelhante à microscopia óptica de transmissão mas que, em substituição da radiação visível, utiliza um feixe de electrões para formar as imagens ampliadas. Pelo facto dos electrões terem um c.d.o. muito menor que o da radiação visível, um TEM permite ampliações e resoluções muito superiores ao microscópio óptico. Em condições ideais os microscópios electrónicos de transmissão permitem ampliações superiores a 300.000x e resoluções da ordem de 0.5 nm.

Apesar de um microscópio electrónico de transmissão ser um equipamento bastante complexo, podemos sintetizar a sua arquitectura de forma simples: é constituído por um sistema de produção de vácuo, uma fonte de emissão de electrões, um sistema de lentes electromagnéticas e conjunto de placas electrostáticas, que permitem ao operador orientar e manipular o feixe de electrões, um dispositivo que possibilite a inserção, o movimento interno e a retirada de amostras do trajecto do feixe e um sistema de projecção de imagem. As imagens resultam da interacção dos electrões transmitidos através da amostra, sendo

¹ Acrónimo de "Joint Committee on Powder Diffraction Standards".

ampliadas e focadas num ecrã fluorescente, podendo ser igualmente registadas em filme fotográfico ou, mais recentemente, num sensor digital de uma câmara CCD.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio JEOL 200CX operado a 200 kV (tensão de aceleração dos electrões). Este microscópio pode igualmente operar em modo de microscopia electrónica de alta resolução (HRTEM), o que permite obter imagens das estruturas cristalográficas à escala atómica. Permite igualmente obter imagens de difracção de electrões em áreas seleccionadas das amostras (SAED). Como suporte das amostras analisadas foram utilizadas grelhas de cobre revestidas com um filme de *formvar* perfurado.

2.2.3. Espectrofotometria UV-vis

Os espectrofotómetros UV-vis permitem estudar a absorção de radiação por compostos em função do comprimento de onda da radiação neles incidente, desde o ultravioleta até ao

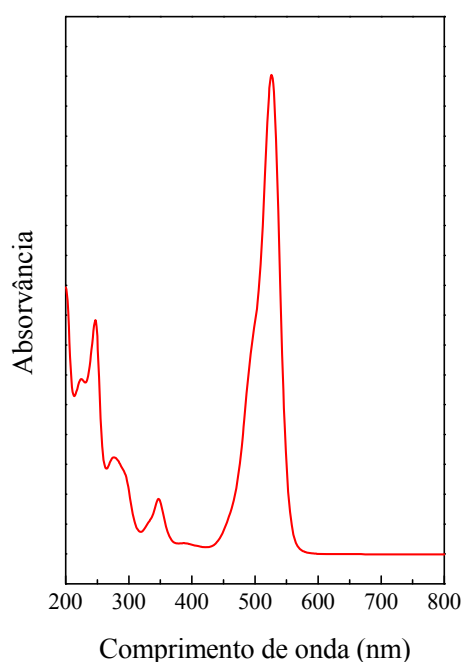


Figura 2.6 – Espectro de absorção UV-vis do corante rodamina 6G.

visível incluindo, por vezes, o infravermelho próximo. As energias associadas a esta gama de radiações são suficientemente elevadas para excitar os níveis electrónicos dos átomos ou moléculas. Contudo, se apenas as transições electrónicas estivessem envolvidas na espectroscopia UV-vis, os espectros dos compostos apresentariam bandas de absorção muito estreitas. Não é, efectivamente, o que se observa num espectro UV-vis real. A maioria dos compostos apresenta espectros de absorção com bandas alargadas devido ao facto das variações de energia associadas às transições entre níveis electrónicos serem sempre acompanhadas por variações dos níveis de energia associados aos modos

vibracionais e rotacionais [10]. Apesar deste alargamento das bandas, as curvas de absorção UV-vis são distintas para os diferentes compostos, o que possibilita a sua identificação. Como exemplo, mostra-se na figura 2.6 o espectro de absorção do corante rodamina 6G. Neste espectro podem ser claramente identificadas várias bandas de absorção, designadamente a mais intensa para $\lambda \sim 528$ nm, que é a banda que define a cor do corante.

2.2.3.1. Cálculo de concentrações por espectrofotometria UV-vis

A determinação quantitativa da concentração de compostos em solução por espectrofotometria UV-vis é calculada mediante o uso da lei de Beer-Lambert [10],

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon CL, \quad (2.2)$$

onde A representa a absorvância medida, I_0 a intensidade da radiação incidente a um dado comprimento de onda, I a intensidade transmitida pela amostra, L o percurso óptico percorrido pela radiação através da amostra, C a concentração da solução e ε o coeficiente de absorção ou a absortividade; é uma constante característica de cada composto diluído num solvente particular e para um dado comprimento de onda. O cálculo de ε é feito a partir de rectas de calibração A vs. C , usando várias soluções com concentrações conhecidas (soluções padrão). Na medida em que a absorvância é uma grandeza adimensional, as unidades de ε dependem das unidades de C e de L . No caso particular de C ser expresso em mol L^{-1} e L ser expresso em cm , a absortividade é expressa em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ e fala-se neste caso na absortividade molar. Deve ainda ser referido que a lei expressa pela relação 2.2. é apenas válida para soluções pouco concentradas (onde a dispersão da luz é desprezável). A lei de Beer-Lambert encontra-se esquematicamente representada na figura 2.7.

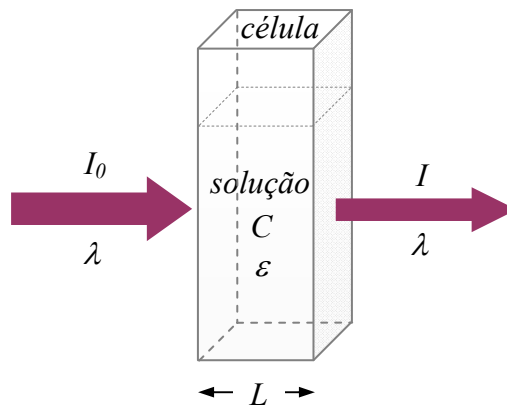


Figura 2.7 – Esquema da absorção da radiação UV-vis por uma solução com uma determinada concentração (lei de Beer-Lambert).

No presente estudo foi utilizado um espectrofotómetro de marca Jasco, modelo 560V, para medição das concentrações de corantes, quer nos processos de adsorção quer nos processos de degradação fotocatalítica. Este equipamento utiliza 2 feixes idênticos de radiação monocromática de c.d.o. variável entre os 190 nm e os 900 nm, um incidindo numa célula con-

tendo apenas o solvente e o outro incidindo numa segunda célula contendo a solução em estudo. Os espectros de absorção são, neste caso, obtidos por diferença dos dois sinais. De referir ainda que se utilizaram células de quartzo, material que é transparente para a radiação ultravioleta e visível.

2.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis

Quando um feixe de radiação incide numa superfície especular, o feixe incidente é reflectido pela superfície apenas numa direcção. Neste caso a reflexão diz-se especular. Ao contrário, quando um feixe da radiação incide numa superfície não especular o feixe é reflectido em mais que uma direcção. Fala-se neste caso em reflectância difusa (*vide* figura 2.8).

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é particularmente apropriada para estudar as propriedades ópticas de substâncias que se apresentam sob a forma de superfícies rugosas, de pós ou de partículas muito finas como são, em particular, os TNTs que foram preparados no âmbito desta tese.

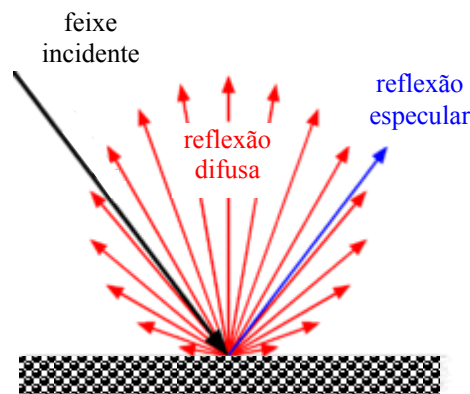


Figura 2.8 – Reflexão especular e reflexão difusa.

As propriedades ópticas dos TNTs e dos compostos SC/TNT foram estudadas por reflectância difusa UV-vis. Os espectrofotómetros que permitem este tipo de espectroscopia têm um princípio de funcionamento simples. Contêm uma fonte de radiação monocromática de c.d.o. variável que emite um feixe incidente na amostra a estudar. A radiação difusa refletida pela amostra é em seguida colectada num sistema óptico integrador (*e.g.* uma esfera integradora) que a faz convergir num detector (fotomultiplicador), sendo posteriormente o sinal processado por software (*vide* figura 2.9). Podem assim ser obtidos espectros da reflectância, R , em função do comprimento de onda da radiação incidente.

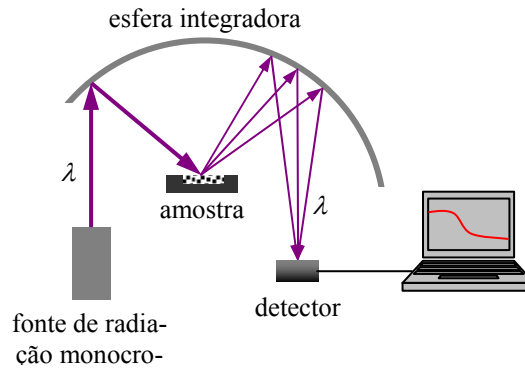


Figura 2.9 – Esquema de um espectrofotômetro de reflexão difusa.

Os materiais sintetizados no âmbito desta tese foram analisados por DRS usando um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo UV-2450PC, na gama de comprimentos de onda entre 220 nm e 850 nm, com um passo de 0.5 nm. Para obtenção dos espectros de DRS, as amostras das nanoestruturas foram dispersas numa matriz de sulfato de bário (composto de referência, dito “*branco*”) e compactadas, utilizando como suporte o porta-amostras do equipamento.

2.2.4.1. Energia do hiato óptico

Os espectros de reflectância difusa foram utilizados, em particular, para a determinação da energia dos hiatos ópticos das nanoestruturas preparadas. Conhecidos os valores da reflectância das amostras em função do c.d.o., calcularam-se os valores da função de Kubelka-Munk,

$$F_{KM}(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.3)$$

que é proporcional ao coeficiente de absorção do material, α [11]. Sendo $F_{KM} \propto \alpha$, as energias dos hiatos ópticos podem ser inferidas através do traçado de gráficos da função $f_{KM}^n = (F_{KM}h\nu)^n$ vs. $h\nu$ (“*Tauc plots*”), onde h representa a constante de Planck, e ν e $E = h\nu$ a frequência e a energia da radiação, respectivamente, extrapolando para zero a parte linear da curva definida por f_{KM}^n , imediatamente após o início da absorção (“*band edge*”). O expoente n tem valor 2 para o caso de materiais com um hiato óptico directo e 1/2 no caso de materiais com um hiato óptico indirecto. Refira-se que os TNTs apresentam um hiato óptico indirecto [12,13].

2.2.5. Potencial zeta

A suspensão de nanopartículas finamente dispersas num meio líquido dá origem a uma suspensão do tipo coloidal. Em geral, as partículas em suspensão apresentam na sua superfície uma carga eléctrica não nula. Quanto maior for a carga na superfície das partículas, mais intensas serão as forças de repulsão electrostática entre elas. A magnitude da carga na superfície das partículas condiciona, portanto, a distância mínima de equilíbrio entre as partículas em suspensão. O potencial zeta ou potencial electrocinético, ζ , é uma medida da referida força de repulsão entre partículas e representa a diferença de potencial eléctrico entre a superfície das partículas em suspensão e o meio em que estão suspensas.

Em meios aquosos, o factor que mais fortemente condiciona o potencial zeta é o pH da amostra. Imagine-se uma suspensão com $\zeta < 0$. Se se adicionar à suspensão uma solução alcalina, as partículas tendem a adquirir mais cargas negativas. Pelo contrário, se se adicionar uma solução ácida à suspensão, as partículas tenderão a receber cargas positivas, até um ponto em que a carga superficial das partículas é neutralizada. É o chamado ponto isoelectrico ou p.z.c.². A partir daqui, a adição de mais ácido induzirá uma carga superficial total positiva nas partículas em suspensão. Deste modo, uma curva do potencial zeta em função do pH da suspensão, será positiva para valores baixos de pH e negativa para valores mais elevados de pH . O ponto isoelectrico é o ponto onde a curva cruza o eixo horizontal, i.e., o ponto onde $\zeta(pH) = 0$.

Neste trabalho determinou-se o potencial zeta de suspensões aquosas dos três tipos de TNTs sintetizados, com o objectivo de inferir o tipo de carga superficial apresentado pelos diferentes nanotubos e de calcular os respectivos pontos isoelectricos. As medidas foram efectuadas com um sistema Zetasizer Nano Series da marca Malvern, sendo o pH das suspensões ajustado usando uma solução aquosa 0.1 M de HCl. Por aplicação de um campo eléctrico na célula que contém a suspensão em estudo, é induzido um movimento nas partículas (carregadas). O equipamento acima referido mede a velocidade das partículas por interferometria laser (He-Ne, 633 nm), permitindo a determinação da mobilidade electroforética, U_e . Esta grandeza define-se como a razão entre a velocidade das partículas e o campo eléctrico aplicado e está relacionada com o potencial ζ através da relação de Henry [14],

² Do inglês “point of zero charge”.

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f}{3\eta} \quad (2.4)$$

onde ε e η são a constante dielétrica e a viscosidade da suspensão, respectivamente, e f é a função de Henry que assume o valor 1.5 para as suspensões em meio aquoso. Note-se que os valores de ε e de η são também determinados pelo equipamento. As medições dos potenciais zeta foram efectuadas na Universidade de Aveiro, no âmbito de uma colaboração existente entre o centro de investigação CQB - Centro de Química e Bioquímica da FCUL onde foi desenvolvido o trabalho descrito nesta dissertação e o CICECO - Laboratório Associado daquela universidade.

Referências

1. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, “*Formation of titanium oxide nanotube*”, *Langmuir* **14** (1998) 3160.
2. A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa and M.H. Florêncio, “*Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity*”, *Sol. Stat. Sci.* **10** (2008) 602.
3. M. R. Nunes, O. C. Monteiro, A. L. Castro, D. A. Vasconcelos and A. J. Silvestre, “*A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 961.
4. O. C. Monteiro, “*Síntese e propriedades de nanoestruturas de semicondutores*”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2003.
5. A. C. C. Esteves, O. C. Monteiro, A. M. V. Barros-Timmons, C. Boemare, M. J. Soares and T. Trindade, “*Optical properties of the synthetic nanocomposites SiO₂/CdS/Poly(styrene-co-maleic anhydride) and SiO₂/CdS/Poly(styrene-co-maleimide)*”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2** (2002) 177.
6. R. Albuquerque, M. C. Neves, M. H. Mendonça, T. Trindade, O. C. Monteiro, “*Adsorption and catalyst properties of SiO₂/Bi₂S₃ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **328** (2008) 107.
7. A. Franco, M. C. Neves, M. M. L. R. Carrott, M. H. Mendonça, M. I. Pereira, O. C. Monteiro, “*Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites*”, *Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 545.
8. B. D. Cullity and S. R. Stock, “*Elements of x-ray diffraction*”, 3rd edition Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.
9. JCPDS Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, U.S.A..
10. R. C. Denney and R. Sinclair, “*Visible and ultraviolet spectroscopy*”, John Willey & Sons, New York, 1991.
11. G. Kortuem, “*Reflectance spectroscopy: principles, methods and applications*”, Springer-Verlag, New York 1969.

- 12.** G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar and C. A. Grimes, “*A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*”, Sol. Energy Matter. Sol. Cells **90** (2006) 2011.
- 13.** D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “*Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications*”, RSC Publishing, Cambridge, 2010.
- 14.** “*Zetasizer Nano Series user manual*”, Malvern Instruments Ltd., 2004.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do precursor dos TNTs

Como anteriormente foi mencionado, o método de síntese dos TNTs teve como base a utilização de um precursor amorfo, cuja preparação foi desenvolvida pelo grupo de investigação onde foi conduzido o presente trabalho [1-3]. Nesta secção será analisada a estrutura e a morfologia do precursor, colocando-se em evidência a sua natureza fortemente amorfa.

3.1.1. Caracterização estrutural e morfológica

Na figura 3.1 é mostrado um difractograma típico do material sintetizado como precursor. Como pode ser observado, não existe qualquer pico de difracção o que sugere um elevado grau de amorfização deste material. A sua morfologia pode ser observada na micrografia TEM do *inset* da figura 3.1. É constituído por nanopartículas de dimensão ~5 nm, fortemente agregadas e com fronteiras bastante difusas. O carácter amorfo do precursor foi confirmado por difracção de electrões (SAED) sobre diferentes zonas seleccionadas do material estudado (*vide inset* da figura 3.1), não apresentando as imagens qualquer padrão típico de uma estrutura cristalina.

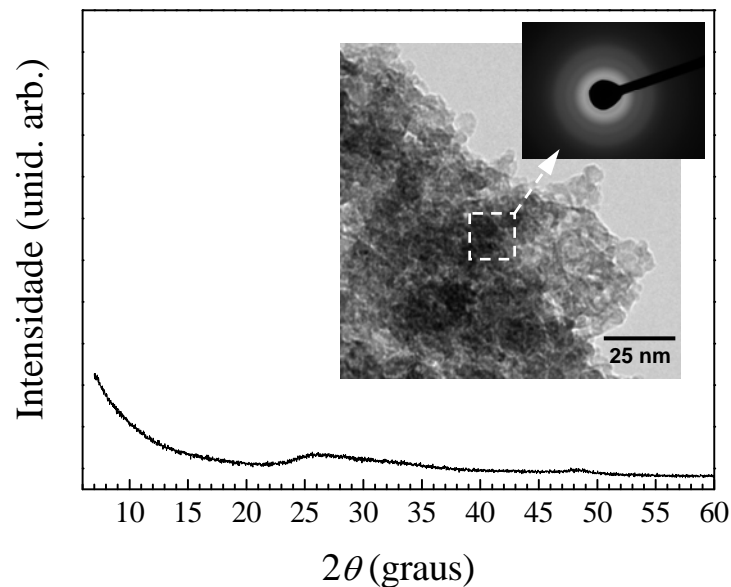


Figura 3.1 – Difractograma do material usado como precursor na síntese dos TNTs. O *inset* mostra uma micrografia TEM e uma imagem de difracção de electrões (SAED) do referido material. A imagem SAED foi obtida na região delimitada pelo quadrado desenhado a tracejado na micrografia TEM.

Refira-se em complemento, que a razão Ti:O determinada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X no material precursor foi de 0.25:1 [3], duas vezes superior à estequiometria do TiO_2 .

3.2. Caracterização dos TNTs

3.2.1. Caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural dos TNTs foi efectuada por difracção de raios X, encontrando-se na figura 3.2 os difractogramas das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5.

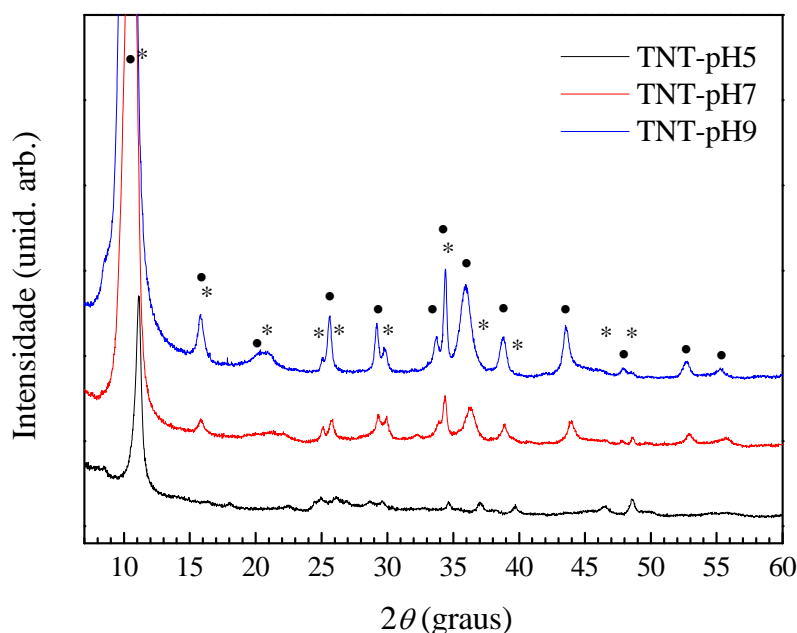


Figura 3.2 – Difractogramas das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5. Símbolos usados: (•) – $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, JCPDS file N° 31-1329; (*) – $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, JCPDS file N° 41-192.

Todos os padrões de difracção são compatíveis com titanatos nanoestruturados em camadas da forma $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, diminuindo o valor de x com o valor do pH de referência (pH do filtrado). O pico de difracção em torno de 10.5° está relacionado com a distância intercamadas dos TNTs¹, enquanto que os picos a 24.5° , 28.6° e 48.6° são característicos dos trititanatos unidimensionais [4]. Como pode ser observado no difractograma da figura 3.3a, quando o pH de referência das amostras diminui o pico associado à distância intercamadas

¹ Neste contexto, referimo-nos às camadas relacionadas com a estrutura cristalina dos titanatos e não às camadas que resultam do enrolamento de uma ou mais lamelas (*cf.* secção 1.2.1, figura 1.7).

diminui de intensidade, variando ainda a sua posição de 10.46° (TNT-pH9) para 10.58° (TNT-pH7) e para 11.10° (TNT-pH5). No gráfico da figura 3.3b encontra-se representado o valor da posição angular dos referidos picos em função do pH de referência das amostras. Notar que esta variação em 2θ implica uma diminuição da distância intercamadas quando o pH de referência das amostras diminui, como se confirmará adiante pela análise das imagens de microscopia electrónica de alta resolução obtidas para as diferentes amostras. Associado ao desvio deste pico, pode também ser observado o seu alargamento quando o pH de referência diminui.

Estes resultados podem ser relacionados com os diferentes conteúdos de sódio nas amostras [4,5], podendo por isso serem interpretados como indicativos da ocorrência de processos de troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ na região intercamadas de TiO_6 que formam os TNTs (*cf.* figura 1.7). De sublinhar que a existência destes processos de troca iónica é também corroborada pela diminuição dos picos associados ao $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (*e.g.* $2\theta = 25.7^\circ$) e o aumento simultâneo dos picos associados ao $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (*e.g.* $2\theta = 48.5^\circ$) quando o pH de referência das amostras diminui.

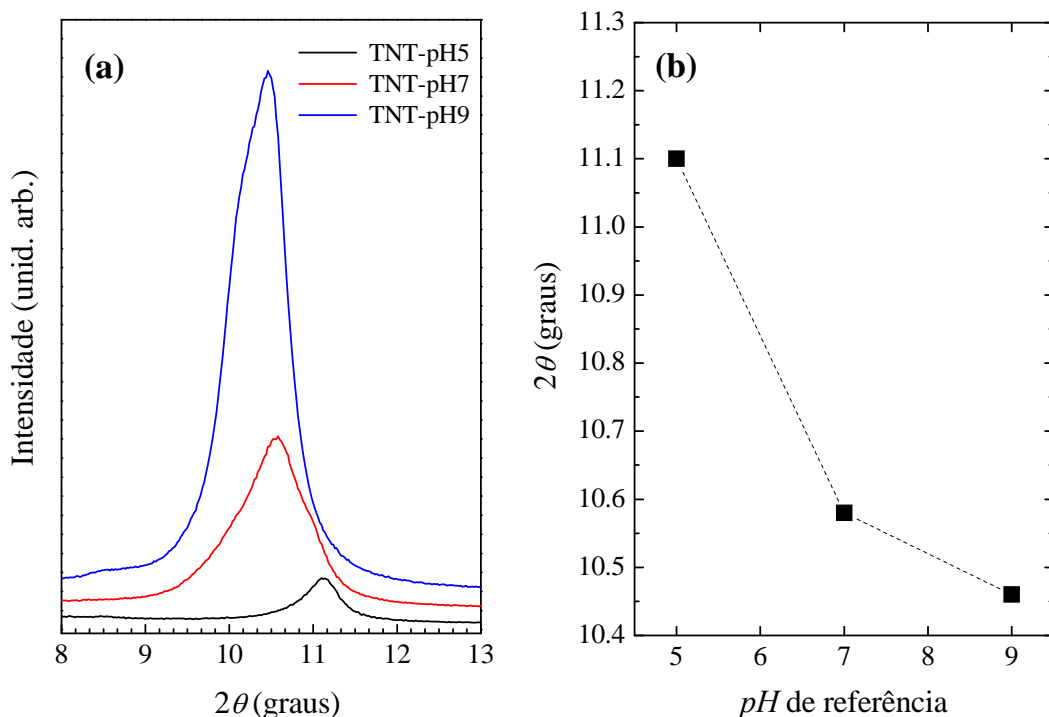


Figura 3.3 – (a) Detalhe dos padrões de difração das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5, em torno do pico associado à distância intercamadas dos TNTs; (b) posição angular do referido pico em função do pH de referência das amostras.

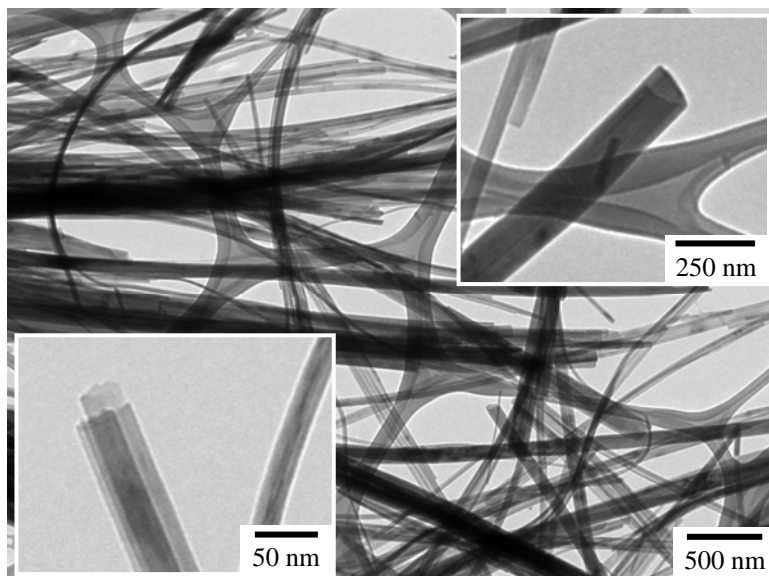


Figura 3.4 – Micrografia TEM da amostra TNT-pH7. Os *insets* mostram detalhes dos TNTs.

A morfologia dos TNTs foi analisada por microscopia electrónica de transmissão, mostrando-se na figura 3.4 uma micrografia TEM representativa das amostras preparadas. Do ponto de vista morfológico todas as amostras são semelhantes, independentemente do *pH* de referência de cada uma. Em particular, todas as amostras são constituídas por nanoestruturas tubulares com raios semelhantes e cujo valor médio, medido directamente sobre as imagens, é $\langle R \rangle = 100.16$ nm, com um desvio padrão de 35.33 nm. Foram igualmente estimadas razões entre o comprimento e o raio² superiores a 130. A semelhança morfológica entre amostras com diferentes *pH*s de referência permite inferir que os processos de troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ não se revelam à escala mesoscópica. Contudo, à escala nanométrica, o resultado da referida troca iónica é bem patente na estrutura de cada amostra, como se ilustra no conjunto de imagens de microscopia electrónica de alta resolução da figura 3.5. Como pode ser observado, nas imagens HRTEM que se obtiveram as distâncias intercamadas são bem resolvidas e, por isso, passíveis de serem medidas directamente. Os valores medidos foram 1.13 ± 0.03 nm (TNT-pH9), 0.91 ± 0.05 nm (TNT-pH7) e 0.70 ± 0.02 nm (TNT-pH5). Os valores habitualmente reportados na literatura variam entre ~ 0.72 nm para os TNTs protonados e ~ 0.91 nm para os TNTs alcalinos [6,7]. Os resultados obtidos estão de acordo com a substituição crescente dos iões sódio por protões à medida que o *pH* de referência diminui. Deve ser ainda referido que a distância intercamadas obtida para a

² A razão comprimento/raio dos TNTs é habitualmente conhecida na literatura anglo-saxónica por *aspect ratio*.

amostra TNT-pH9 é mais elevada do que a citada por Bavykin *et al.* [6,7] para TNTs alcalinos. A diferença de valores poderá estar relacionada com conteúdos de sódio mais elevados nas nossas amostras. Por outro lado, a comparação entre o valor medido na amostra TNT-pH5 e o valor mencionado por aqueles autores para as amostras de TNTs (totalmente) protonadas permite inferir que aquela sofreu uma substituição completa dos iões sódio por protões.

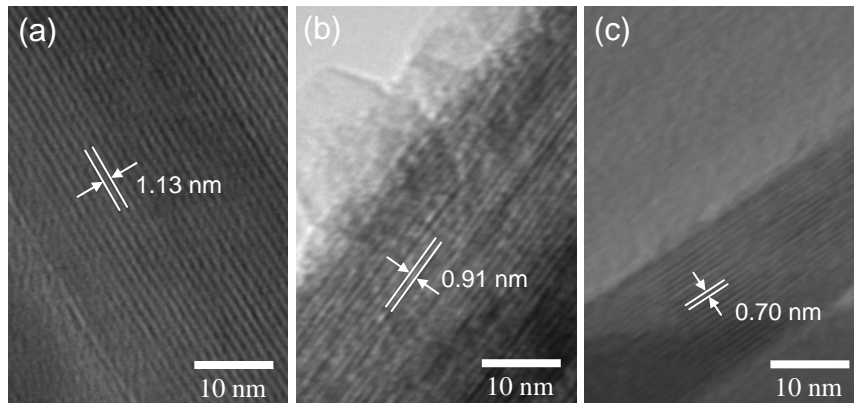


Figura 3.5 – Imagens de microscopia electrónica de alta resolução das diferentes amostras de TNTs preparadas. (a) TNT-pH9; (b) TNT-pH7; (c) TNT-pH5.

3.2.2. Caracterização óptica

A caracterização óptica das amostras de TNTs foi efectuada com base nos seus espectros de reflectância difusa e posterior conversão da reflectância na absorção através da função de Kubelka-Munk, F_{KM} , (*cf.* eq. 2.3). Os espectros de absorção das amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5 estão representados no gráfico da figura 3.6. Como pode ser observado, a banda de absorção da amostra protonada (TNT-pH5) está marcadamente desviada para o vermelho (maiores c.d.o.) em relação às outras duas amostras, deixando antever a possibilidade desta amostra absorver não só radiação UV mas também radiação na região do visível próximo.

A determinação da energia do hiato óptico das três amostras foi efectuada traçando os gráficos $f_{KM}^n = (F_{KM}h\nu)^n$ vs. $h\nu$, de acordo com os procedimentos descritos na secção 2.2.4.1. Os referidos gráficos estão representados na figura 3.7. Para as amostras TNT-pH9 e TNT-pH7 foram estimados hiatos ópticos com energias $E_g = 3.27 \pm 0.03$ eV e $E_g = 3.30 \pm 0.06$ eV, respectivamente. Para a amostra protonada (TNT-pH5) determinou-se $E_g = 2.81 \pm 0.02$ eV, valor bastante inferior quando comparado com os das outras duas

amostras. Em particular, este resultado comprova que a amostra TNT-pH5 absorve radiação numa região mais alargada do espectro electromagnético, confirmando o que anteriormente se antecipou por análise directa dos espectros de absorção, e que a troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ é fundamental para alargar a banda de absorção dos TNTs à região do visível próximo. Deve ser ainda referido que o valor $E_g = 2.81 \pm 0.02$ eV é menor do que qualquer outro valor da energia do hiato óptico de TNTs reportado na literatura, deixando antever a possibilidade de utilizar materiais do tipo TNT-pH5 como materiais fotoactivos mais eficientes.

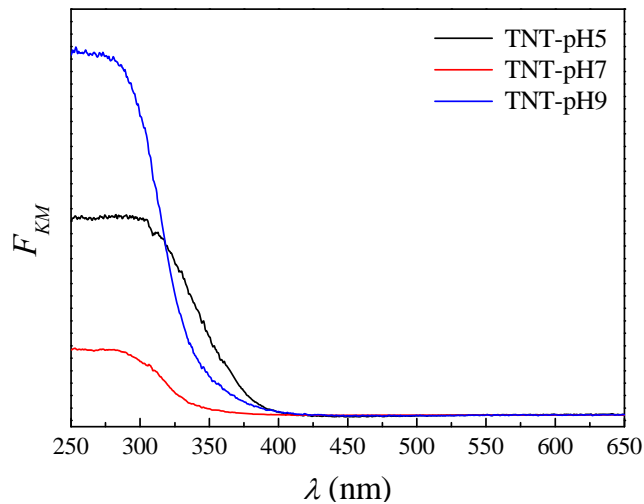


Figura 3.6 – Espectros de absorção das amostras de TNTs.

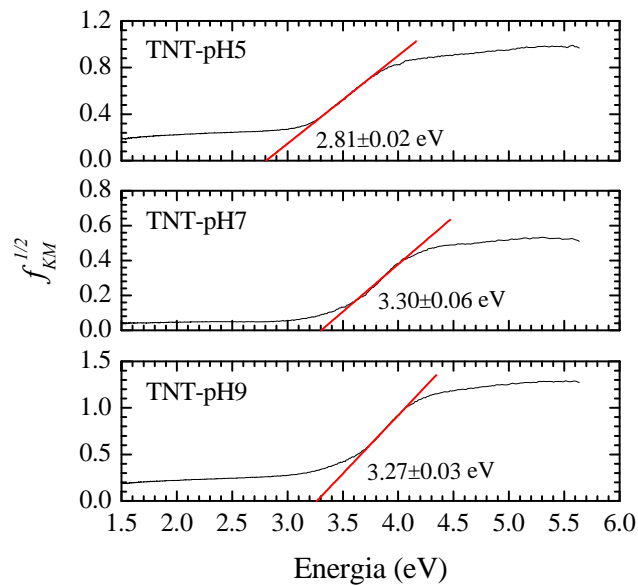
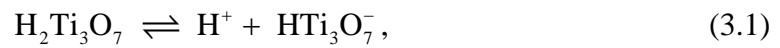


Figura 3.7 – Gráficos usados na determinação da energia do hiato óptico das diferentes amostras de TNTs (Tauc plots).

3.2.3. Ponto isoeléctrico

Considerando a influência da carga superficial nos processos de adsorção, foi efectuado um estudo do potencial zeta dos TNTs sintetizados e, em particular, do ponto isoeléctrico (p.z.c.) em função do pH de referência das amostras. Quando preparados via síntese hidrotérmica alcalina em meio aquoso, os TNTs apresentam carga superficial negativa e, por isso, é esperado que interajam de forma atractiva com espécies de cargas positiva (catiões). Esta interacção é devida à presença de sítios de ligação cationica formados durante a síntese pela incorporação de iões Na^+ [8].

Através da troca iónica $Na^+ \rightarrow H^+$, os TNTs protonados tendem a desenvolver um potencial zeta negativo devido à dissociação do ácido titânico de acordo com a reacção,



podendo este fenómeno ter um efeito condicionante sobre a capacidade de certas espécies carregadas serem adsorvidas na superfície dos TNTs.

O pH para o qual a superfície dos TNTs apresenta carga neutra (p.z.c. = 0) foi avaliado para todos os TNTs sintetizados através das curvas do potencial zeta vs. pH (vide figura 3.8).

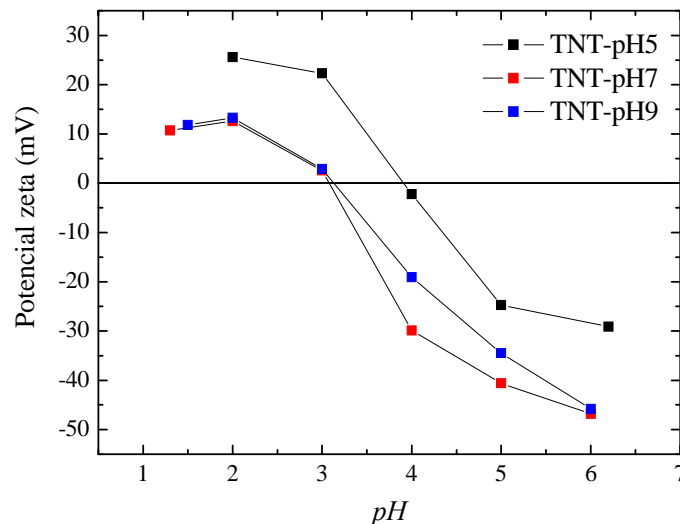


Figura 3.8 – Potencial zeta vs. pH para as diferentes amostras de TNTs.

Os valores obtidos para os pontos isoeléctricos das amostras TNT-pH9 e TNT-PH7 foram 3.2 e 3.1, respectivamente. Estes resultados mostram que estes materiais apresentam super-

fície com carga negativa para uma gama extensa de valores de pH (maior do que *ca.* 3) e estão de acordo com alguns estudos que reportaram pontos isoeléctricos de TNTs em torno do valor 3 [6,9]. A análise do gráfico da figura 3.8 permite concluir que as amostras TNT-pH9 e TNT-pH7 apresentam um potencial zeta positivo e curvas quase sobrepostas para valores de pH inferiores ao pH correspondente ao ponto isoeléctrico. Note-se contudo que para valores de pH superiores ao valor do ponto isoeléctrico, estas amostras mostram curvas de potencial zeta distintas, facto que pode estar ligado à capacidade de troca iónica $Na^+ \rightarrow H^+$ distinta de cada uma delas. No caso da amostra protonada (TNT-pH5) foi determinado um ponto isoeléctrico de valor 3.9. O valor de p.z.c. comparativamente mais elevado determinado para esta última amostra está directamente relacionado com as suas características ácidas (*vide* eq. 3.1)

3.2.4. Adsorção de corantes pelos TNTs

A influência dos fenómenos de adsorção nos processos fotocatalíticos é muito importante. Foi por isso realizado um estudo preliminar sobre a capacidade de adsorção de vários corantes nas superfícies dos TNTs. Para fins comparativos, e de acordo com os resultados de microscopia electrónica anteriormente mostrados, a área superficial dos diferentes TNTs foi considerada independente do pH de referência das amostras. Como esperado, considerando o valor dos pontos isoeléctricos das amostras, os TNTs sintetizados não mostraram afinidade significativa para adsorverem os corantes aniónicos mencionados na tabela 2.1. Em contrapartida, os corantes catiónicos referidos na mesma tabela são adsorvidos pelos TNTs. Estes resultados confirmam que a superfície das três amostras de TNTs têm carga negativa quando dispersas em soluções aquosas de corantes catiónicos, confirmando o facto de as interacções envolvidas nos processos de adsorção serem, predominantemente, de natureza electrostática [7].

No parágrafo que se segue faz-se uma apresentação mais detalhada da adsorção do corante rodamina 6G (R6G) pelos TNTs, na medida em que este corante foi seleccionado como poluente modelo para os ensaios de degradação fotocatalítica efectuados com as nanoestruturas sintetizadas.

3.2.4.1. Adsorção de rodamina 6G

Na figura 3.9 é mostrada a percentagem do R6G adsorvido pelas três amostras de TNTs durante os ensaios realizados. Como se pode observar, este corante catiónico é adsorvido

na superfície dos TNTs, em quantidades que dependem do *pH* de referência das amostras. De entre os materiais que se prepararam, o que mais adsorve o corante é o TNT-pH9. Nas condições experimentais usadas, 63% do corante presente inicialmente na solução foi adsorvido na superfície da amostra TNT-pH9. Usando condições experimentais idênticas, a adsorção na superfície das amostras TNT-pH7 e TNT-pH5 diminuiu para 30.59% e 9.37 %, respectivamente. Estes resultados devem ser analisados considerando a influência de dois factores no processo de adsorção do corante: *i*) a carga de superfície e *ii*) a possibilidade de ocorrência de intercalação do corante R6G entre camadas dos TNTs. A diferença na carga de superfície dos três materiais não explica por si só os resultados de adsorção uma vez que as amostras TNT-PH9 e TNT-pH7 têm pontos isoeléctricos semelhantes (3.1 e 3.2) mas percentagens de adsorção do corante muito diferentes (62.83% e 30.59%). Tendo em consideração que as amostras que mais adsorveram o corante têm iões sódio com elevada mobilidade entre as camadas de TiO_6 que constituem as nanoestruturas de titanato, é possível que naqueles materiais tenham ocorrido fenómenos de intercalação do R6G que expliquem a diferença de valores encontrados. Naturalmente que uma análise das dimensões da molécula R6G é essencial para validar a hipótese de intercalação referida.

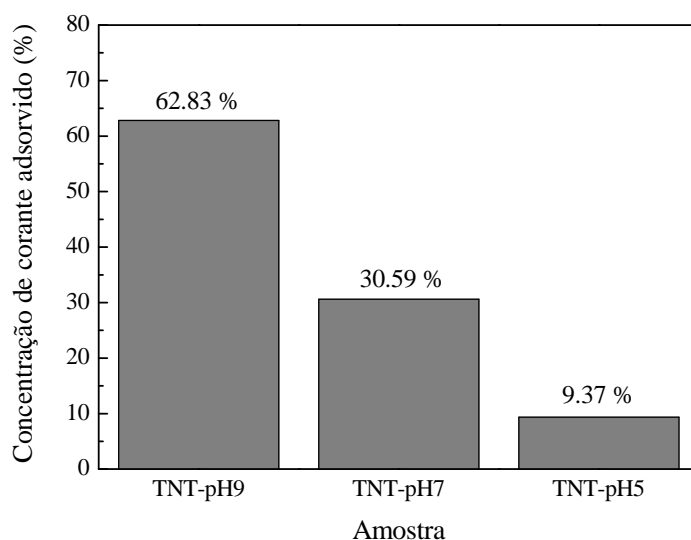


Figura 3.9 – Capacidade de adsorção das amostras de TNTs (1 g L^{-1}), em suspensão numa solução aquosa de corante R6G (10 mg L^{-1}).

A rodamina 6G tem fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_3$ e uma estrutura complexa que se mostra na figura 3.10. De acordo com os cálculos efectuados por Iyi *et al.* [10], uma molécula de R6G tem, no plano horizontal, eixos com comprimento 14 \AA e, no plano vertical,

uma espessura de 8.5 Å (*vide* figura 3.11). Este último valor é compatível com a distância intercamadas medida em imagens HRTEM para as amostras TNT-pH9 (1.13 nm) e TNT-pH7 (0.91 nm).

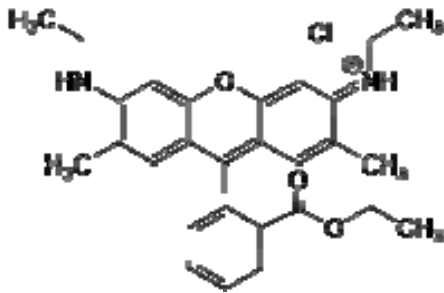


Figura 3.10 – Estrutura do corante rodamina 6G.

Parece por isso plausível considerar a existência de processos de troca iônica em que ocorra a intercalação horizontal de moléculas de corante entre as camadas de TiO_6 . Desta forma, as diferentes percentagens de adsorção do R6G medidas nos TNTs podem ser atribuídas, não só às diferentes cargas de superfície (pontos isoelétricos) mas também à possibilidade de intercalação do corante nas nanoestruturas com maior teor de sódio.

nas nanoestruturas com maior teor de sódio.

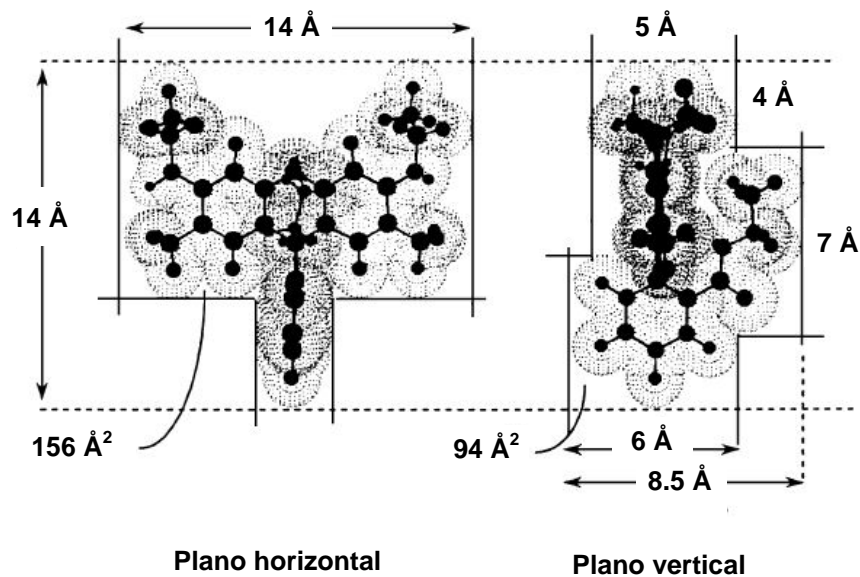


Figura 3.11 – Dimensões da molécula do corante R6G de acordo com Iyi *et al.* [10].

Esquema adaptado da mesma referência.

3.2.5. Degradação fotocatalítica do R6G

A influência do teor de sódio/protão na actividade fotocatalítica dos TNTs foi estudada usando o processo de fotodegradação do corante R6G. Para fins comparativos foi também realizada a fotólise deste corante sem qualquer catalisador. Os perfis de fotodegradação do R6G, para um intervalo de tempo de 90 minutos de irradiação, encontram-se representados no gráfico da figura 3.12. Note-se que foi usado um tempo negativo (-60 min) para desta-

car o fenómeno de adsorção antes da irradiação. Da análise deste gráfico é possível concluir que todas as amostras de TNTs demonstraram actividade catalítica durante o processo de fotodegradação do R6G. Utilizando como catalisador a amostra TNT-pH5, foi conseguida uma diminuição de 97.6% da concentração inicial do R6G, enquanto que usando as amostras TNT-pH7 e TNT-pH9 a redução da concentração de corante foi de 92.9% e 92.1%, respectivamente. Para o mesmo processo e sem catalisador foi alcançada uma redução de apenas 37.6% da concentração inicial do corante. É interessante notar que o material que apresentou o melhor desempenho catalítico na fotodegradação do corante foi o que mostrou menor capacidade de adsorção do corante (TNT-pH5).

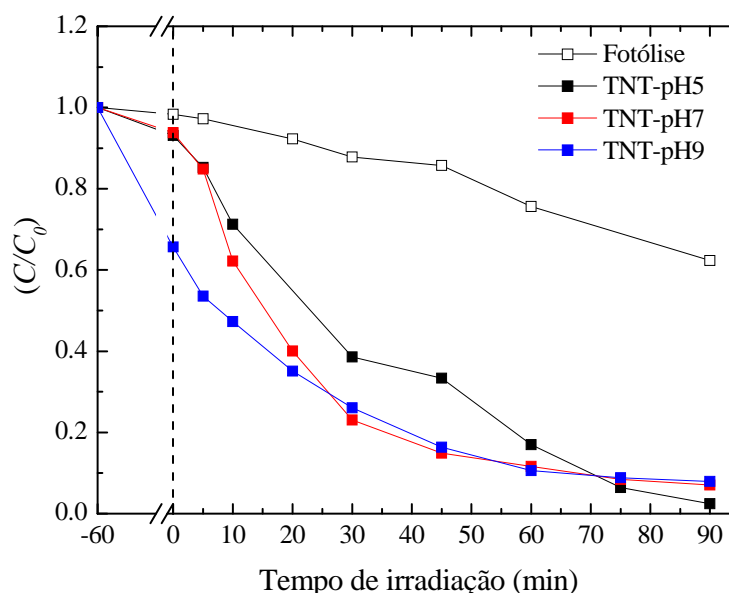


Figura 3.12 – Degradação fotocatalítica de soluções aquosas de R6G (125 mL, 10 mg L⁻¹) usando como fotocatalisador 25 mg dos diferentes TNTs.

Com o objectivo de estudar com maior detalhe o processo de degradação fotocatalítica do R6G na presença dos diferentes TNTs preparados, analisaram-se os espectros de absorção UV-vis das soluções aquosas de R6G em função do tempo de irradiação. A figura 3.13 mostra os referidos espectros de absorção. O espectro de absorção do R6G é caracterizado por três bandas principais: uma na região do visível, em torno de $\lambda = 526$ nm, associada aos grupos cromóforos (a cor surge dos anéis aromáticos ligados por grupos azo), e duas bandas na região do ultravioleta, em torno de $\lambda = 275$ nm e de $\lambda = 246$ nm, relacionadas com as estruturas do tipo naftaleno e benzeno da molécula, respectivamente [11]. A varia-

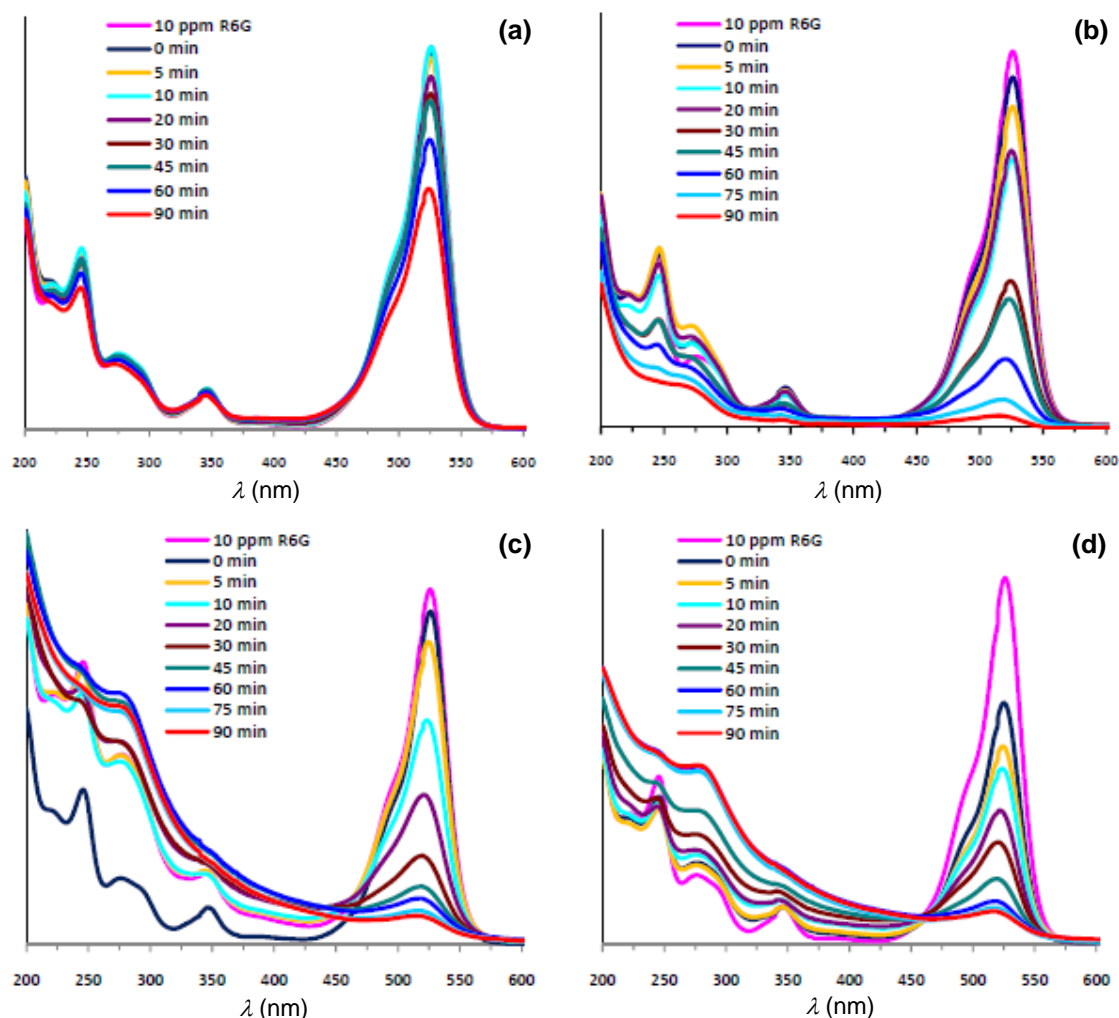


Figura 3.13 – Evolução no tempo dos espectros de absorção UV-vis de 125 mL de soluções aquosas de R6G (10 mg L^{-1}) durante a fotocatalise com 25 mg de TNTs. (a) fotólise, (b) TNT-pH5, (c) TNT-pH7 e (d) TNT-pH9.

ção no tempo da intensidade da banda associada aos grupos cromóforos (526 nm) é usada para aferir o grau de descoloração do corante e serviu para determinar as variações da concentração relativa do R6G expressas no gráfico da figura 3.12, previamente comentado. Contudo, é também importante analisar a variação das intensidades das outras duas bandas, na medida em que estão associadas a espécies com toxicidade potencial e que, por isso, devem ser degradadas. Com este objectivo, e para maior facilidade de análise da variação das intensidades das bandas de absorção em torno de 275 nm e de 246 nm dos espectros da figura 3.13, traçaram-se os gráficos das intensidades relativas I/I_0 daquelas duas bandas em função do tempo. Estes gráficos encontram-se representados na figura 3.14. Como se pode verificar, usando a amostra TNT-pH5 como fotocatalisador ocorre um ligeiro aumento das

intensidades relativas daquelas bandas durante os primeiros minutos de irradiação. No entanto, para $t > 5$ min a intensidade relativa diminui de forma contínua com o tempo. Resalve-se, contudo, que a existência de algumas estruturas do tipo naftaleno pode ainda ser inferida após 90 minutos de irradiação na presença de TNT-pH5. No caso da utilização das amostras TNT-pH7 e TNT-pH9, foi encontrada uma dependência temporal das intensidades relativas das bandas a 275 nm e 246 nm diferente da apurada para a amostra TNT-pH5. A intensidade relativa das duas bandas aumenta continuamente e de forma significativa ao longo dos 90 minutos de irradiação. Note-se que, num processo ideal de degradação do corante rodamina 6G, a descoloração da solução deve ser completa e as estruturas do tipo naftaleno e benzeno totalmente degradadas. Neste sentido, e com base nos resultados acabados de analisar, pode ser inferido que dos três materiais ensaiados o que melhor desempenho apresentou na degradação fotocatalítica do R6G foi o TNT-pH5. Por outro lado, estes mesmos resultados permitem conjecturar a existência de diferentes mecanismos no processo de fotodegradação do R6G dependentes do pH de referência dos TNTs utilizados como material fotocatalisador.

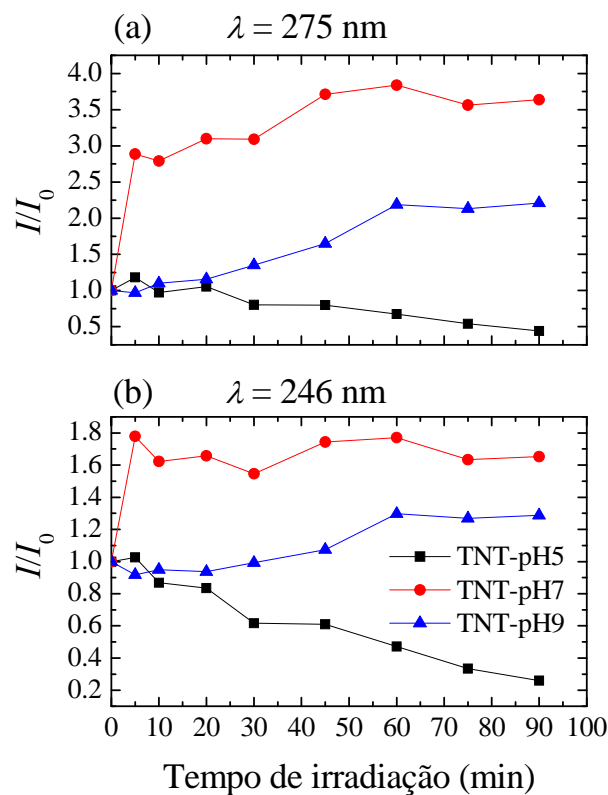


Figura 3.14 – Evolução no tempo das intensidades relativas das bandas de absorção UV-vis em torno de (a) $\lambda = 275$ nm e de (b) $\lambda = 246$ nm. Valores deduzidos a partir dos espectro de absorção UV-vis apresentados na figura 3.13.

3.3. TNTs decorados com semicondutores

3.3.1. Caracterização estrutural e morfológica

Face aos resultados da fotodegradação da rodamina 6G com os diferentes nanomateriais sintetizados, foi seleccionada a amostra TNT-pH5 para realizar ensaios preliminares de decoração das nanoestruturas com semicondutores. Recorda-se que os referidos ensaios foram efectuados com três semicondutores, ZnS, CdS e Bi_2S_3 , dando origem às amostras ZnS/TNT-pH5, CdS/TNT-pH5 e Bi_2S_3 /TNT-pH5.

Seguindo os procedimentos experimentais descritos no capítulo 2 (*vide* parágrafos 2.1.1.3 e 2.1.1.4), obtiveram-se sólidos com diferentes colorações conforme se ilustra na fotografia apresentada na figura 3.15. Salienta-se o facto de os TNTs não decorados apresentarem cor branca (*vide* figura 3.15a) ao passo que a amostra ZnS/TNT-pH5 tem uma coloração creme (*vide* figura 3.15b), a amostra CdS/TNT-pH5 é amarela (*vide* figura 3.15c) e a amostra Bi_2S_3 /TNT-pH5 apresenta uma cor próxima do castanho-escuro (*vide* figura 3.15d). As diferentes colorações dos sólidos preparados constituíram o primeiro indício positivo de que os processos usados na decoração dos TNTs foram, de alguma forma, bem sucedidos. Procedeu-se em seguida à caracterização estrutural e morfológica das nanoestruturas decoradas com os semicondutores acima mencionados.

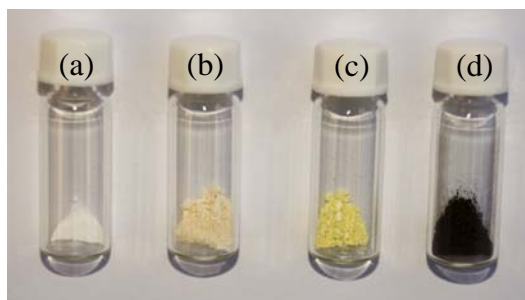


Figura 3.15 – TNTs protonados (TNT-pH5) decorados com diferentes semicondutores: (a) amostra não decorada; (b) amostra ZnS/TNT-pH5; (c) amostra CdS/TNT-pH5; (d) amostra Bi_2S_3 /TNT-pH5.

Na figura 3.16 são apresentados os difractogramas da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado na mesma figura o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de ZnS, preparada em condições idênticas às usadas no processo de decoração. Conforme se pode constatar, os principais picos característicos dos TNTs protonados foram preservados no processo de decora-

ção com ZnS. Em particular o pico em torno de $2\theta \sim 11^\circ$ associado à distância intercama- das dos TNTs pode ser claramente identificado. Por outro lado, o aparecimento de riscas largas no difractograma do ZnS/TNT-pH5 está nitidamente associado à presença de ZnS nanocristalino, conforme se pode concluir pela comparação com o padrão de difracção ob- tido para a amostra de sulfureto de zinco nanocristalino. Em particular, o pico largo centra- do em torno de $2\theta \sim 28^\circ$ pode ser interpretado como o resultado da sobreposição das riscas de difracção alargadas dos planos (100), (002) e (101) do ZnS, centradas em $2\theta = 26.914^\circ$, $2\theta = 28.494^\circ$ e $2\theta = 30.538^\circ$, respectivamente [12]. De notar que o aparecimento de picos largos em padrões de XRD de ZnS nanocristalino encontra-se reportado na literatura [13] e deve-se ao facto de se estar na presença de cristalites com dimensões muito reduzidas³. Estes resultados sugerem que o processo de decoração dos TNTs com ZnS conduz à for- mação de um material nanocompósito que mantém, por um lado, a estrutura dos TNTs protonados e, por outro, contém ZnS com cristalites de dimensão nanométrica. Como se verá adiante, estes resultados estão de acordo com a morfologia da amostra ZnS/TNT-pH5 observada por TEM.

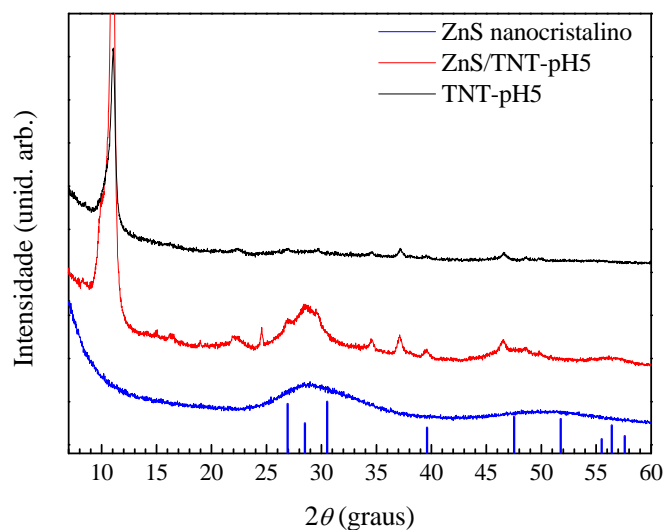


Figura 3.16 – Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de ZnS. As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do ZnS - *wurtzite*, JCPDS file N° 10-0443.

³ Num difractograma, a largura a meia altura dos picos de difracção de um dado material está relacionada com a dimensão das cristalites que formam o referido material pela equação de Scherrer (*vide e.g.* B. D. Cul- lity and S. R. Stock, “*Elements of X-ray diffraction*”, 3rd edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 2001, pp. 170).

A análise estrutural por XRD dos TNTs protonados decorados com sulfureto de cádmio e sulfureto de bismuto foi efectuada de forma idêntica à descrita para a do ZnS/TNT-pH5. Na figura 3.17 encontram-se representados os difractogramas do TNT-pH5, antes e após a decoração com o semiconductor CdS, bem como o difractograma de uma amostra de CdS nanocristalino preparada em condições experimentais idênticas às utilizadas no processo de decoração. Tal como no caso anterior, também neste caso se verifica que a estrutura dos TNTs protonados (TNT-pH5) não é afectada pelo processo de decoração. O padrão de difracção do CdS/TNT-pH5 apresenta, contudo, um pico novo, largo e centrado em torno de $2\theta \sim 26.7^\circ$. Por comparação com o difractograma da amostra de CdS nanocristalino, o referido pico largo pode ser interpretado como o resultado da sobreposição das riscas de difracção alargadas dos planos (100), (002) e (101) dos CdS, centrados em $2\theta = 24.808^\circ$, $2\theta = 26.507^\circ$ e $2\theta = 28.183^\circ$, respectivamente [14]. De referir também que o alargamento das riscas de difracção no CdS nanocristalino se encontra documentado na literatura [15]. Tal como no caso anterior, a análise estrutural efectuada sugere que o processo de decoração dos TNTs protonados com CdS conduz à formação de um nanocompósito constituído por TNTs e CdS nanocristalino. Como veremos adiante, as imagens TEM confirmam o carácter nanocompósito da amostra CdS/TNT-pH5.

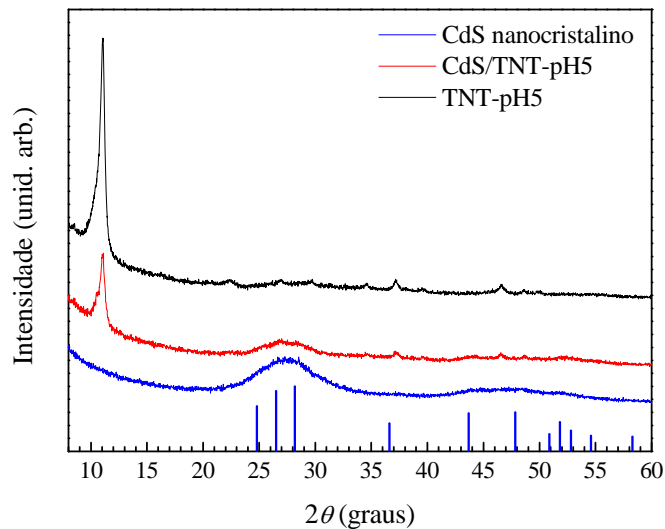


Figura 3.17 – Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com CdS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de CdS. As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do CdS - *greenockite*, JCPDS file N° 41-1049.

A identificação por XRD de materiais contendo Bi_2S_3 , por comparação directa com fichas JCPDS, é por vezes um processo difícil devido ao facto de este semiconductor exhibir, em geral, morfologia lamelar e por isso poder facilmente apresentar crescimento preferencial segundo um determinado plano. Desta forma a identificação de nanopartículas deste semiconductor deve ser sempre conseguida recorrendo a mais do que uma técnica instrumental [16]. Como anteriormente foi referido, após submeter os TNTs protonados ao processo de decoração, verificou-se que o sólido, que inicialmente era branco, apresentava uma coloração castanha escura (*vide* figura 3.15d). Este facto constituiu o primeiro indício de que tinha ocorrido formação de Bi_2S_3 , visto ser esta a coloração normalmente apresentada por este semiconductor quando obtido pelo método da decomposição do precursor unimolecular utilizado [17]. Na figura 3.18 encontram-se representados os difractogramas da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com Bi_2S_3 e também o difractograma de uma amostra de Bi_2S_3 preparada em condições experimentais idênticas às utilizadas no processo de decoração dos TNTs. Através da análise e comparação destes difractogramas é possível concluir que também neste caso houve formação do semiconductor pretendido no processo de decoração, sem que tenha ocorrido alterações na estrutura dos TNTs. Note-se que, também aqui, o semiconductor sintetizado apresenta uma estrutura nanocristalina que conduz ao aparecimento de vários picos de difracção bastante largos na amostra $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TNT-pH5}$.

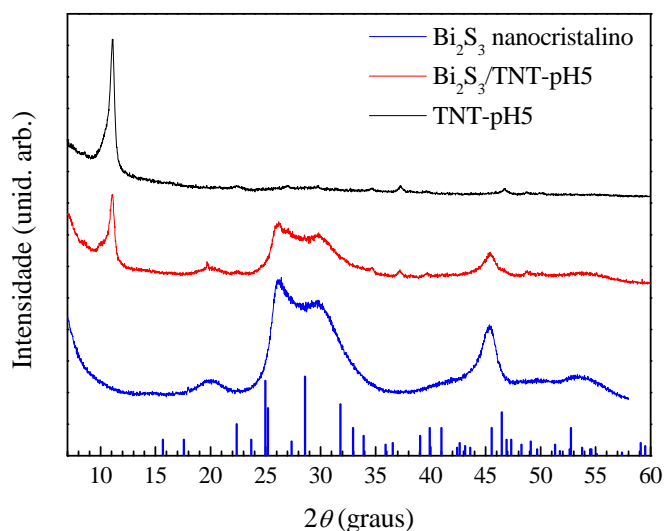


Figura 3.18 – Padrão de difracção da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com Bi_2S_3 . Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o padrão de difracção de uma amostra nanocristalina de Bi_2S_3 . As riscas verticais correspondem ao padrão de difracção do Bi_2S_3 - *bismuthinite*, JCPDS file N° 17-0320.

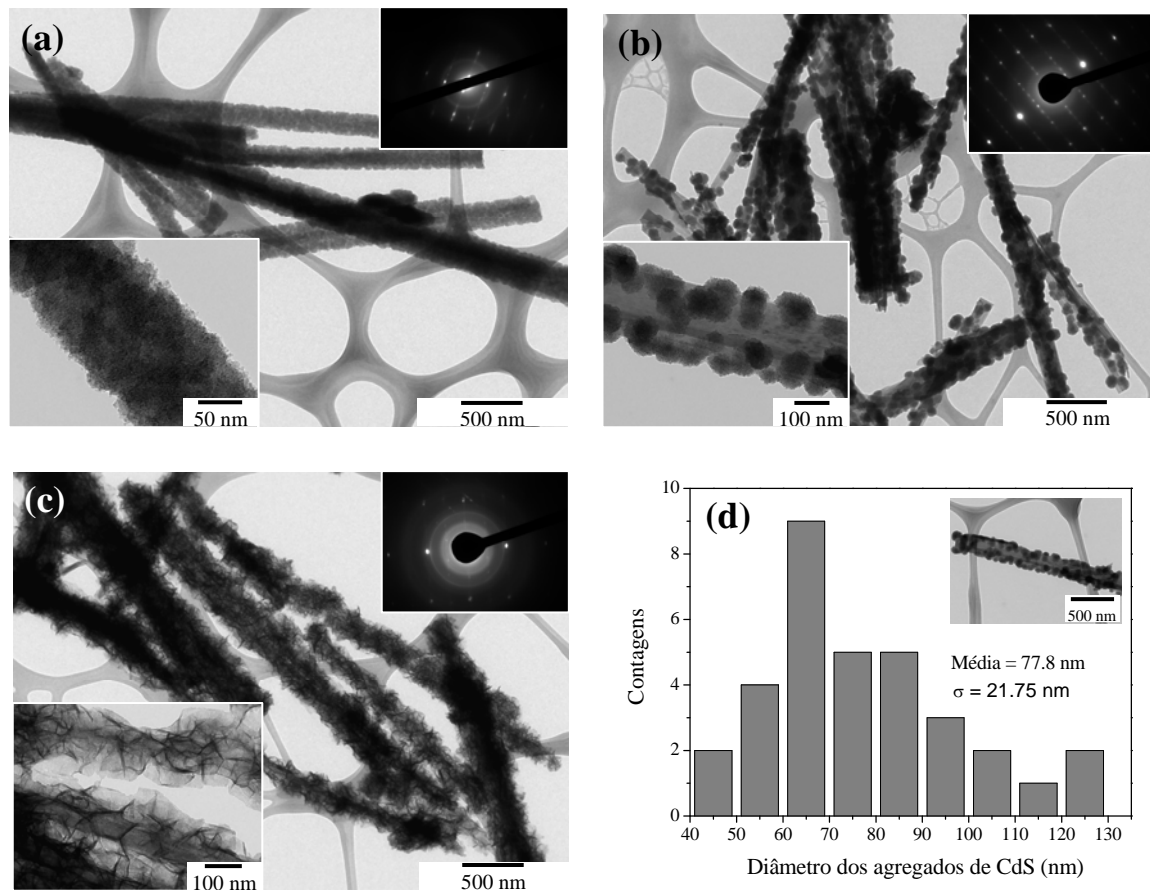


Figura 3.19 – Micrografias TEM mostrando a morfologia dos TNTs protonados decorados com diferentes semicondutores. (a) ZnS/TNT-pH5; (b) CdS/TNT-pH5; (c) Bi₂S₃/TNT-pH5; (d) histograma com a distribuição do diâmetro dos agregados de CdS na amostra CdS/TNT-pH5. Os *insets* nas micrografias (a), (b) e (c) mostram detalhes ampliados das respectivas amostras e imagens de difração de electrões (SAED). O *inset* no gráfico (d) mostra a micrografia usada na determinação do histograma.

As micrografias TEM da figura 3.19 ilustram as morfologias dos TNTs protonados decorados com os diferentes semicondutores considerados neste trabalho. Como se pode verificar, a morfologia das amostras depende fortemente do semicondutor usado. Os TNTs decorados com ZnS têm a superfície totalmente recoberta pelo semicondutor. Este último apresenta uma estrutura nanocristalina muito uniforme, densa e fina, com cristalites com diâmetros da ordem de 1.5 nm (*vide* figura 3.19a). Já os TNTs decorados com CdS apresentam agregados de sulfureto de cádmio mais ou menos isolados ao longo de toda a superfície dos TNTs, não a recobrando por completo (*vide* figura 3.19b). Estes agregados tem forma *quasi* esférica, diâmetro médio de 77.80 nm ($\sigma = 21.75$ nm) e são constituídos por um elevado número de nanocristalites de CdS. Finalmente, os TNTs decorados com Bi₂S₃ têm a superfície totalmente recoberta por estruturas lamelares (*vide* figura 3.19c), estruturas estas características do sulfureto de bismuto [17]. Para todas as amostras decoradas

obtiveram-se imagens SAED que confirmaram a natureza cristalina dos materiais preparados, conforme se mostra nos *insets* superior direitos das figuras 3.19a, 3.19b e 3.19c. Estes resultados estão de acordo com a análise estrutural efectuada por XRD, previamente descrita. Por outro lado deve ser salientado que em nenhum dos materiais estudados foi observada segregação dos semicondutores, o que confirma o sucesso deste método de síntese para obtenção de materiais nanocompósitos do tipo SC/TNT.

3.3.2. Caracterização óptica

Tal como no caso das amostras de TNTs não decorados, a caracterização óptica dos TNTs protonados decorados com os semicondutores foi efectuada com base nos seus espectros de reflectância difusa e posterior conversão da reflectância na absorção através da função de Kubelka-Munk, F_{KM} , (*cf.* eq. 2.3). Note-se, contudo, que se está neste caso a lidar com materiais nanocompósitos que resultam da integração de materiais com hiatos ópticos diferentes. Será pois de esperar que os espectros de absorção dos SC/TNT-pH5 sejam caracterizados pela existência de patamares nas curvas de absorção, correspondentes ao início da absorção de cada um dos materiais constituintes dos nanocompósitos, a menos que a absorção de um dos materiais se sobreponha integralmente à do outro.

Nos gráficos da figura 3.20 encontram-se representados os espectros de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5, antes e após a decoração com o semiconductor ZnS, bem como o espectro de uma amostra de ZnS nanocristalino preparada em condições experimentais idênticas às utilizadas no processo de decoração. A análise destes espectros permite concluir que a absorção da amostra ZnS/TNT-pH5 é completamente dominado pela absorção do ZnS, o que está de acordo com a morfologia que caracteriza este material – o semiconductor recobre por completo os TNTs (*vide* figura 3.19a).

Tendo em conta o resultado acima referido e o facto de o ZnS ser um semiconductor de hiato óptico directo (*cf.* tabela 1.3), a determinação da energia do hiato óptico do nanocompósito ZnS/TNT-pH5 foi efectuada traçando o gráfico $f_{KM}^2 = (F_{KM} h\nu)^2$ vs. $h\nu$, de acordo com os procedimentos descritos na secção 2.2.4.1. O referido gráfico está representado na figura 3.21. Foi estimado para a amostra decorada com ZnS um hiato óptico de energia $E_g = 3.67 \pm 0.03$ eV. Este valor apresenta um ligeiro desvio para o azul em comparação com o valor $E_g = 3.60$ eV medido no ZnS macrocristalino [18,19]. Este desvio resulta, muito possivelmente, de efeitos de confinamento quântico devido à dimensão reduzida das cristallites do semiconductor que revestem os TNTs [13,17,20].

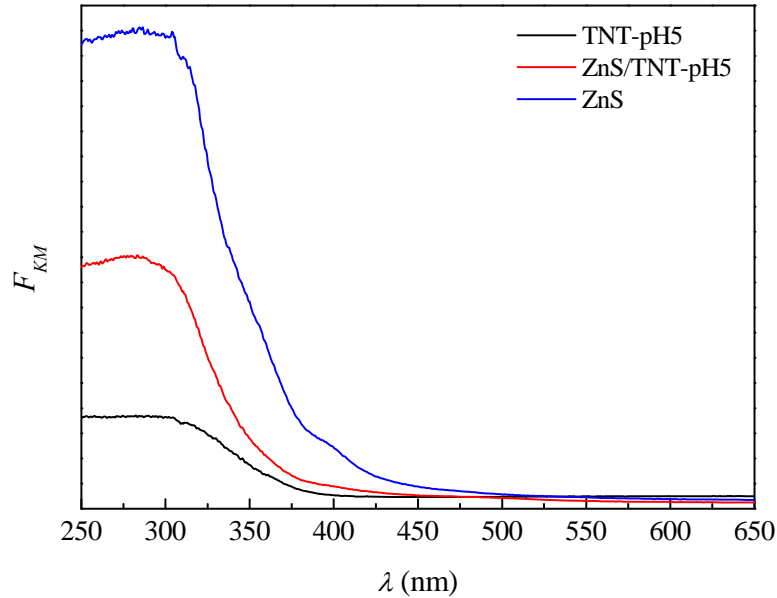


Figura 3.20 – Espectro de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o espectro de absorção de uma amostra nanocristalina de ZnS.

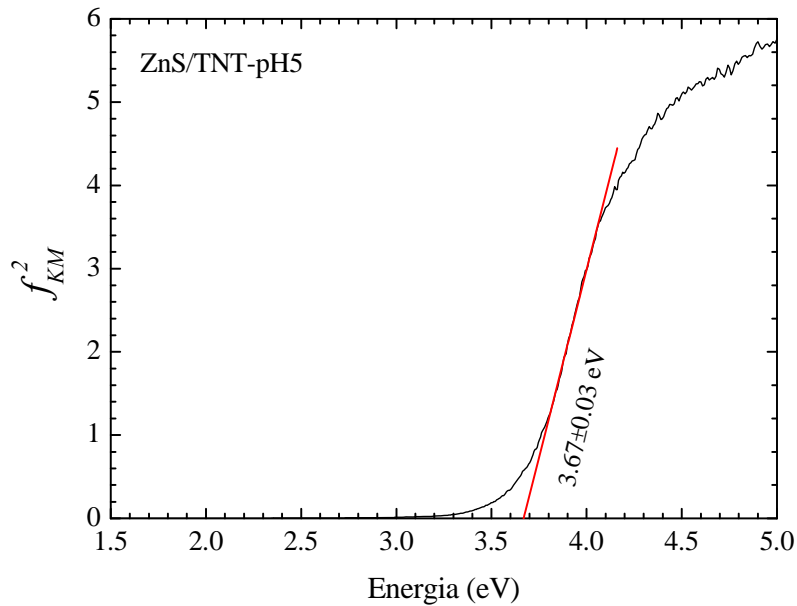


Figura 3.21 – Determinação da energia do hiato óptico da amostra ZnS/TNT-pH5 (Tauc plot).

Nos gráficos da figura 3.22 encontram-se representados os espectros de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5, antes e após a decoração com o semiconductor CdS, bem como o espectro de uma amostra de CdS nanocristalino preparada nas mesmas condições experimentais que as usadas no processo de decoração. A análise destes espectros permite con-

cluír que a absorção da amostra CdS/TNT-pH5 apresenta diferenças relativamente à da amostra ZnS/TNT-pH5 anteriormente analisada. De facto, no espectro de absorção do nanocompósito CdS/TNT-pH5 é possível identificar claramente duas regiões a que correspondem a absorção do TNT-pH5 e a do CdS. Este comportamento é coerente com a morfologia anteriormente descrita para a amostra CdS/TNT-pH5 - o CdS apresenta-se sob a forma de agregados mais ou menos isolados na superfície dos TNTs, não a recobrando por completo (*vide* figura 3.19b).

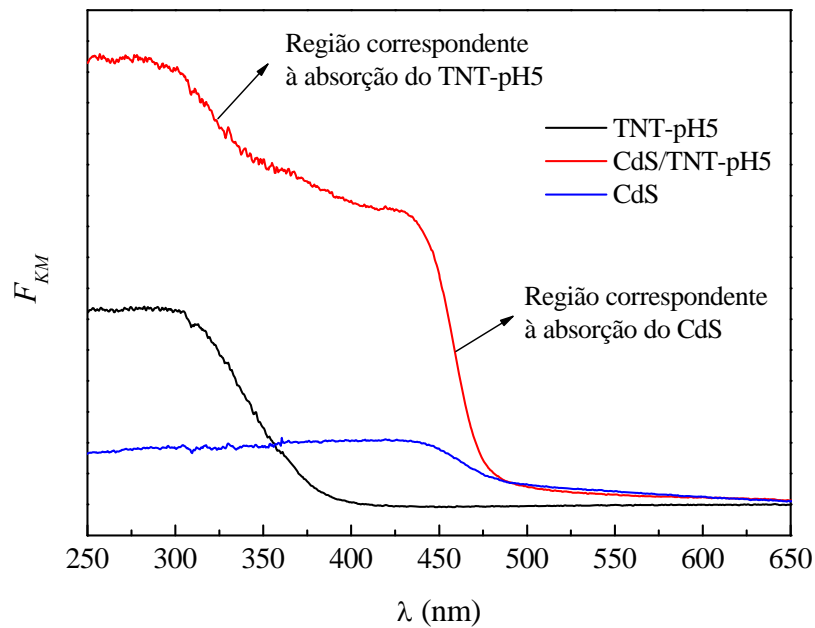


Figura 3.22 – Espectro de absorção UV-vis da amostra TNT-pH5 antes e depois de decorada com CdS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado o espectro de absorção de uma amostra nanocristalina de CdS.

Como o CdS é também um semiconductor com um hiato óptico directo (*cf.* tabela 1.3), a determinação da energia do hiato óptico do CdS/TNT-pH5 foi efectuada traçando o gráfico $f_{KM}^2 = (F_{KM}h\nu)^2$ vs. $h\nu$, que se encontra representado na figura 3.23. Foi determinado um valor $E_g = 2.47 \pm 0.03$ eV, valor este que apresenta um ligeiro desvio para o azul em comparação com os valores 2.40 - 2.42 eV usualmente reportados para o hiato óptico do CdS macrocristalino [19,21]. Também neste caso o desvio ΔE_g encontrado no valor da energia do hiato óptico é, muito possivelmente, causado por efeitos de confinamento quântico resultantes das dimensões reduzidas das cristalites do CdS [15,17,20].

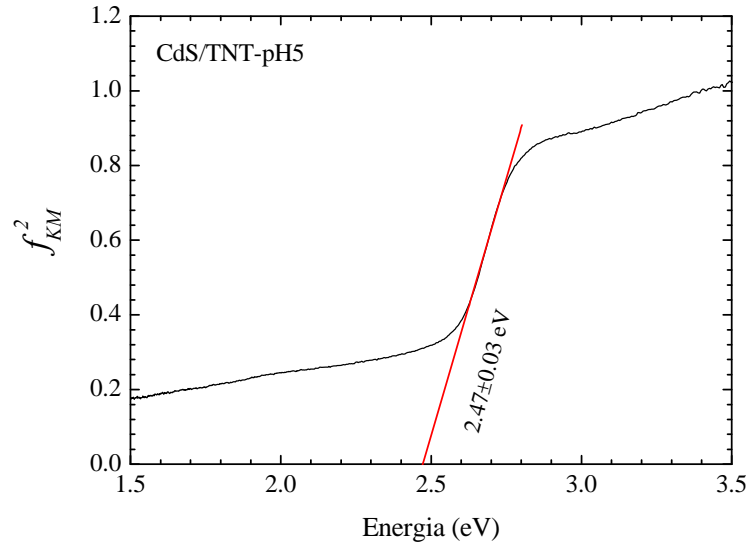


Figura 3.23 – Determinação da energia do hiato óptico da amostra CdS/TNT-pH5 (Tauc *plot*).

Finalmente, foi estudada a absorção da amostra $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TNT-pH5}$. Deve ser referido que o seu estudo apresentou algumas dificuldades porque o início da absorção (*band edge*) do Bi_2S_3 encontra-se próximo do limite superior de detecção do espectrofotómetro usado (850 nm, *vide* parágrafo 2.2.4). Ainda assim, e seguindo os procedimentos descritos para os dois outros materiais, foi possível estimar uma energia para o hiato óptico do $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TNT-pH5}$ de valor $E_g = 1.35 \pm 0.01$ eV, conforme se mostra no gráfico da figura 3.24. Este valor é próximo do valor 1.30 eV usualmente reportado para o hiato óptico do Bi_2S_3 macrocristalino [21].

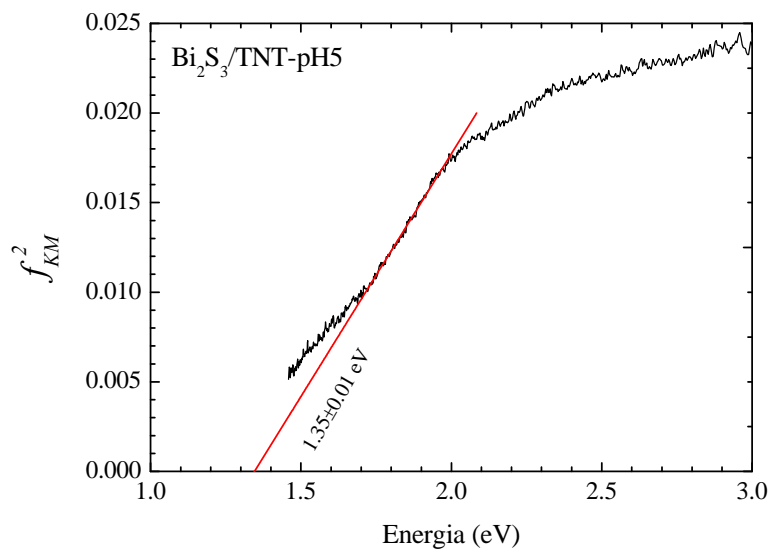


Figura 3.24 – Determinação da energia do hiato óptico da amostra $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TNT-pH5}$ (Tauc *plot*).

Em resumo, estes resultados mostram que através do processo de decoração de TNTs com semicondutores nanocristalinos podem ser preparados materiais nanocompósitos inovadores, com propriedades ópticas novas e/ou pré-definidas numa gama alargada do espectro electromagnético.

Referências

1. A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa and M.H. Florêncio, “*Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity*”, Sol. Stat. Sci. **10** (2008) 602.
2. M. R. Nunes, O. C. Monteiro, A. L. Castro, D. A. Vasconcelos and A. J. Silvestre, “*A new chemical route to synthesise TM-doped (TM = Co, Fe) TiO₂ nanoparticles*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2008** (2008) 961.
3. E. K. Ylhäinen, M. R. Nunes, A. J. Silvestre and O. C. Monteiro, “*Titania-free synthesis of titanate nanostructures and their adsorption/photovatalytic properties*”, submetido para publicação in Sol. Stat. Sci..
4. E. Morgado, Jr., M. A. S. Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim and A. S. Araujo, “*Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes*”, Chem. Mater. **19** (2007) 665.
5. E. Morgado, Jr., B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, M. A. S. Abreu, M. G. C. Rocha and P. Bargiela, “*Studies on Fe-modified nanostructured trititanates*”, Mater. Chem. Phys. **126** (2011) 118.
6. D. V. Bavykin, K. E. Redmond, B. P. Nias, A. N. Kulak and F. C. Walsh, “*The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes*”, Aust. J. Chem. **63** (2010) 270.
7. D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “*Elongated titanate nanostructures and their applications*”, Eur. J. Inorg. Chem. **2009** (2009) 997.
8. Y. Kim, S. J. Atherton, E. S. Brigham and T. E. Mallouk, “*Sensitized layered metal oxide semiconductor particles for photochemical hydrogen evolution from nonsacrificial electron donors*”, J. Phys. Chem. **97** (1993) 11802.
9. D. V. Bavykin, E. V. Milsom, F. Marken, D. H. Kim, D. H. Marsh, D. J. Riley, F. C. Walsh, K. H. El-Abiary and A. A. Lapkin, “*A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate for electro- and bioelectro-catalysis*”, Electrochem. Commun. **7** (2005) 1050.
10. N. Iyi, R. Sasai, T. Fujita, T. Deguchi, T. Sotac, F.L. Arbeloa and K. Kitamura, “*Orientation and aggregation of cationic laser dyes in a fluoromica: polarized spectrometry studies*”, Appl. Clay Sci. **22** (2002) 125.

11. M. Dukkancı, G. Gunduz, S. Yılmaz and R.V. Prihod'ko, "*Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis*", *J. Hazard. Mater.* **181** (2010) 343.
12. *Vide apêndice*, JCPDS file N° 10-0434, ZnS - wurtzite.
13. O. C. Monteiro, M. C. Neves and T. Trindade, "*Submicron silica nanocoating with zinc sulfide using a single-source method*", *J. Nanoscience and Nanotech.* **4** (2004) 146.
14. *Vide apêndice*, JCPDS file N° 41-1049, CdS - greenockite.
15. O. C. Monteiro, A. C. Esteves and T. Trindade, "*The synthesis of SiO₂@CdS nanocomposites using single-molecule precursors*", *Chem. Mater.* **14** (2002) 2900.
16. R. Albuquerque, M. C. Neves, M. H. Mendonça, T. Trindade and O. C. Monteiro, "*Adsorption and catalytic properties of SiO₂/Bi₂S₃ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process*", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **328** (2008) 107.
17. O. C. Monteiro, "*Síntese e propriedades de nanoestruturas de semicondutores*", Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2003.
18. B. G. Streetman and S. Banerjee in "*Solid state electronic devices*", Prentice Hall, 5th edition, New Jersey, 2000, p. 524.
19. K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel and C. J. Murphy, "*Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn²⁺*", *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 4551.
20. O.C. Monteiro e T. Trindade, "*Nanoquímica de semicondutores*", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **89** (2009) 49.
21. R. Vogel, P. Hoyer and H. Weller, "*Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors*", *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3183.

4. CONCLUSÕES

No âmbito do trabalho experimental desenvolvido nesta tese, foi descrita a preparação de TNTs via síntese hidrotérmica alcalina usando uma nova metodologia que evita a utilização de TiO_2 cristalino como precursor. Neste contexto:

- foi estudada a influência da substituição sódio/protão na estrutura e morfologia dos materiais preparados. Os resultados de XRD e HRTEM mostraram que a substituição $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ induz uma redução da distância entre camadas $\text{TiO}_6/\text{TiO}_6$ dos TNTs, tendo sido medidos valores de 1.13 ± 0.03 nm, 0.91 ± 0.05 nm e 0.70 ± 0.02 nm para as amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5, respectivamente;
- estudou-se o comportamento óptico dos TNTs na região UV-vis, tendo sido estimado um hiato óptico de energia 3.27 ± 0.03 eV para a amostra com maior teor de sódio (TNT-pH9), enquanto que para a amostra protonada (TNT-pH5) foi determinado um hiato óptico de energia 2.81 ± 0.02 eV. Este último valor mostra que a troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ tem uma influência significativa no alargamento da banda de absorção dos TNTs à região do visível próximo;
- foram medidos os pontos isoeléctricos dos TNTs, determinando-se os valores 3.2 e 3.1 e 3.9 para as amostras TNT-pH9, TNT-pH7 e TNT-pH5, respectivamente. Os valores medidos mostram que estes materiais apresentam superfície com carga negativa para uma gama extensa de valores de *pH*;
- foi estudada a actividade fotocatalítica dos TNTs na degradação do corante rodamina 6G (R6G). Verificou-se que, apesar de a amostra com maior teor de sódio (TNT-pH9) ter sido a que exibiu maior capacidade para adsorver o R6G, foi a amostra protonada (TNT-pH5) que apresentou actividade catalítica mais elevada na fotodegradação do corante.

Numa segunda fase do trabalho, procedeu-se à decoração dos TNTs protonados com semicondutores com o objectivo de preparar novos materiais nanoestruturados fotosensibilizados. Neste âmbito:

- foram preparados TNTs decorados com os semicondutores ZnS, CdS e Bi_2S_3 nanocristalinos;
- foi verificado que, para qualquer dos semicondutor usados no processo de decoração, a estrutura dos TNTs é preservada e não ocorre segregação do semicondutor.

Verificou-se ainda que a morfologia dos nanocompósitos SC/TNT preparados depende fortemente da natureza do semiconductor;

- por fim, foi estudado o comportamento óptico dos diferentes SC/TNTs na região UV-vis, tendo sido determinados hiatos ópticos de energia 3.67 ± 0.03 eV, 2.47 ± 0.03 eV e 1.35 ± 0.01 eV para as amostras ZnS/TNT-pH5, CdS/TNT-pH5 e Bi₂S₃/TNT-pH5, respectivamente. Estes resultados mostram que a fotosensibilização dos TNTs por incorporação de semicondutores nanocristalinos permite obter nanocompósitos com propriedades ópticas novas e/ou pré-definidas numa gama alargada do espectro electromagnético.

Como trabalho futuro a desenvolver na sequência do trabalho realizado julga-se importante:

- tentar variar a quantidade de material semiconductor usada na decoração dos TNTs através do ajustamento dos parâmetros experimentais e verificar as consequências desta variação nas propriedades ópticas dos nanocompósitos SC/TNT;
- testar a actividade fotocatalítica dos materiais nanocompósitos preparados na degradação do corante R6G e de outros corantes, devendo este estudo ser estendido à radiação visível;
- estudar a estabilidade das propriedades destes materiais quando sujeitos à exposição prolongada de radiação UV-vis.

ANEXO

Fichas JCPDS

Na₂Ti₃O₇

Pattern : 31-1329		Radiation = 1.540598		Quality : High			
Na ₂ Ti ₃ O ₇		2th	l	h	k	l	
Sodium Titanium Oxide		9.875	7	1	0	0	
		10.523	100	0	0	1	
		12.932	4	-1	0	1	
		15.841	30	1	0	1	
		19.846	7	2	0	0	
		21.192	2	0	0	2	
		21.499	5	-1	0	2	
		24.353	2	2	0	1	
		25.172	1	1	0	2	
		25.697	35	0	1	1	
		26.018	5	-2	0	2	
		28.383	18	1	1	1	
		29.706	7	-3	0	1	
		29.940	20	3	0	0	
		30.840	6	-2	1	0	
		31.294	7	-2	1	1	
		31.739	8	0	1	2	
		31.948	12	-1	1	2	
		32.043	7	2	0	2	
		33.166	5	-3	0	2	
		33.863	8	3	0	1	
		33.995	9	2	1	1	
		34.223	16	-2	0	3	
		34.632	7	1	1	2	
		35.265	6	-2	1	2	
		35.496	6	1	0	3	
		38.134	3	-3	1	1	
		38.337	4	-3	1	0	
		39.456	1	-3	0	3	
		39.600	1	-1	1	3	
		40.022	1	2	1	2	
		40.302	2	4	0	0	
		41.544	2	3	1	1	
		41.826	1	-2	1	3	
		42.931	3	1	1	3	
		43.103	4	0	0	4	
		43.827	35	-2	0	4	
		43.917	40	4	0	1	
		46.384	6	-3	1	3	
		47.124	2	4	1	0	
		47.254	1	3	1	2	
		47.808	20	0	2	0	
		48.902	2	3	0	3	
		49.071	3	0	2	1	
		49.903	2	4	0	2	
		50.226	10	-2	1	4	
		50.345	7	4	1	1	
		50.680	2	1	2	1	
		51.690	1	2	0	4	
		52.771	1	-4	1	3	
		52.949	1	-1	2	2	
		53.480	1	-1	0	5	
		54.529	1	5	0	1	
		54.879	1	3	1	3	
		55.069	3	-5	0	3	
		55.811	7	-5	1	1	
		57.121	2	-5	1	2	
		57.281	3	-3	2	1	
		57.441	5	-3	2	0	
		57.701	2	4	0	3	
		58.369	1	-1	2	3	
		59.129	5	-1	1	5	
		59.970	6	-2	1	5	
		60.120	6	5	1	1	
		60.921	4	1	2	3	
		61.689	2	-6	0	2	
		62.102	1	-4	0	5	
		62.250	1	6	0	0	
		62.922	4	2	0	5	
		63.108	6	4	1	3	
		64.628	6	-6	0	3	
		65.407	2	-1	0	6	
		66.139	5	-5	1	4	
		66.871	14	0	0	6	
		66.931	14	4	2	1	
		67.450	1	6	1	0	
		68.091	6	2	1	5	
		68.820	2	1	2	4	
		69.542	1	3	0	5	
Lattice : Monoclinic S.G. : P21/m (11) a = 9.12790 b = 3.80320 c = 8.56210 a/b = 2.40006 c/b = 2.25129 Beta = 101.60 Z = 2		Mol. weight = 301.68 Volume [CD] = 291.16 Dx = 3.441					
COLOR : Colorless SAMPLE PREPARATION : The sample was prepared by dry heating Na ₂ CO ₃ + TiO ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO ₂ . TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern at 25 C. ADDITIONAL PATTERN : To replace 14-85. ADDITIONAL DIFFRACTION LINE(S) : Plus 2 reflections to 1.3347.		*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1979) primary reference :					
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54056 SS/FOM : F30= 95(0.0087,36)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given Internal standard : W					

H₂Ti₃O₇**Pattern:** 41-0192 **Radiation:** CuK α 1, 1.54050

Hydrogen titanium oxide

<i>2th</i>	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
9.919	6	0	0	1
11.306	100	2	0	0
13.487	3	2	0	-1
16.494	40	2	0	1
19.801	6	0	0	2
24.503	28	1	1	0
26.579	3	4	0	1
27.048	2	4	0	-2
29.356	10	3	1	0
29.777	32	0	0	3
32.137	7	3	1	1
33.758	3	6	0	-1
34.116	5	2	0	3
36.161	16	6	0	-2
37.637	2	3	1	2
38.000	4	1	1	-3
40.097	4	0	0	4
41.089	3	6	0	-3
44.029	20	2	0	4
46.662	6	7	1	-1
48.679	11	0	2	0
49.498	2	8	0	1

Primary reference: V. Nalbandyan and I. Trubnikov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **32** (1987) 639.

ZnS

Pattern : 10-434		Radiation = 1.540598					Quality : Not indexed				
Zn S		2th	I	h	k	l					
Wurtzite-2H, syn / Zinc Sulfide		26.914	95	1	0	0					
		28.494	50	0	0	2					
		30.538	100	1	0	1					
		39.619	40	1	0	2					
		47.543	65	1	1	0					
		51.784	60	1	0	3					
		55.514	13	2	0	0					
		56.403	45	1	1	2					
		57.598	20	2	0	1					
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 97.44									
S.G. : P63mc (186)		Volume [CD] = 79.11									
a = 3.82000		Dx = 4.091									
c = 6.26000	Z = 2										
<p>GENERAL COMMENTS : The diffractometer intensities of card 5-492 (Swanson and Fuyat) differ from the relative intensities usually observed in powder photographs.</p> <p>GENERAL COMMENTS : The presence of partially disordered material and of cubic ZnS may explain the discrepancy, or the different recording techniques may be responsible.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Also known as alpha form.</p> <p>DELETED AND REJECTED BY : Deleted by 5-492.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Form 2H.</p>											
<p>*Acta Crystallogr., volume 8, page 733, (1955) primary reference : Short, Steward.</p> <p>*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 2, page 14, (1953) unit cell data : Swanson, Fuyat.</p>											
Radiation : CuK α		Filter : Beta									
Lambda : 1.54180		d-sp : Other									
SS/FOM : F9= 81(0.0123,9)											

CdS

Pattern : 41-1049		Radiation = 1.540598					Quality : High				
Cd S		2th	l	h	k	l					
Greenockite, syn / Cadmium Sulfide cadmium yellow		24.808	62	1	0	0					
		26.507	91	0	0	2					
		28.183	100	1	0	1					
		36.621	29	1	0	2					
		43.682	48	1	1	0					
		47.840	50	1	0	3					
		50.883	8	2	0	0					
		51.825	31	1	1	2					
		52.798	15	2	0	1					
		54.586	5	0	0	4					
		58.280	3	2	0	2					
		60.841	3	1	0	4					
		66.774	15	2	0	3					
		69.266	5	2	1	0					
		70.864	8	2	1	1					
		72.384	4	1	1	4					
		75.480	9	1	0	5					
		77.858	2	2	0	4					
		80.239	9	3	0	0					
		83.254	14	2	1	3					
		86.311	7	3	0	2					
		91.498	8	2	0	5					
		96.165	3	2	2	0					
		102.271	5	2	2	2					
		102.879	6	1	1	6					
		104.532	2	3	0	4					
		107.644	9	2	1	5					
		112.339	4	1	0	7					
		115.863	7	3	1	3					
		118.460	3	4	0	0					
		120.171	2	4	0	1					
		126.294	2	2	1	6					
		135.490	4	4	0	3					
		141.227	4	3	2	1					
<p>Lattice : Hexagonal</p> <p>S.G. : P63mc (186)</p> <p>a = 4.14092</p> <p>c = 6.71980</p> <p>Z = 2</p>		<p>Mol. weight = 144.47</p> <p>Volume [CD] = 99.79</p> <p>Dx = 4.808</p> <p>Dm = 4.820</p>									
<p>ADDITIONAL PATTERN : To replace 1-780 and 6-314.</p> <p>COLOR : Yellow</p> <p>OPTICAL DATA : B=2.506, Q=2.529, Sign=+</p> <p>GENERAL COMMENTS : Merck Index, 8th Ed., p.187.</p>											
<p>*J. Mater. Sci. Lett., volume 6, page 1443, (1987) primary reference : Razik, N.</p> <p>*Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., volume 1, page 228, (1944) optical data :</p>											
<p>Radiation :</p> <p>SS/FOM : F30=329(0.0023,40)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Not given</p> <p>Internal standard : Si</p>									

Bi₂S₃

Pattern : 17-320		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed			
Bi ₂ S ₃		2th	l	h	k	l	
Bismuthinite, syn / Bismuth Sulfide		11.140	2	1	1	0	
		15.801	20	0	2	0	
		15.910	6	2	0	0	
		17.583	20	1	2	0	
		22.393	40	2	2	0	
		23.720	18	1	0	1	
		24.929	100	1	3	0	
		25.208	60	3	1	0	
		27.395	16	0	2	1	
		28.606	80	2	1	1	
		31.658	14	0	4	0	
		31.797	50	2	2	1	
		32.940	30	3	0	1	
		33.040	4	4	1	0	
		33.916	18	3	1	1	
		35.583	40	2	4	0	
		35.907	12	4	2	0	
		36.557	10	2	3	1	
		39.046	20	0	4	1	
		39.893	30	1	4	1	
		40.209	12	4	3	0	
		41.226	6	5	1	0	
		42.402	8	2	4	1	
		42.654	10	4	2	1	
		43.124	10	2	5	0	
		43.583	10	5	2	0	
		45.546	18	0	0	2	
		45.668	16	4	4	0	
		46.459	40	4	3	1	
		46.662	30	5	0	1	
		46.866	16	1	5	1	
		46.995	10	3	5	0	
		47.332	18	5	3	0	
		48.267	25	0	6	0	
		49.014	14	1	6	0	
		49.127	16	2	5	1	
		49.670	10	6	1	0	
		51.131	4	2	6	0	
		51.285	8	2	2	2	
		51.753	6	6	2	0	
		52.230	8	5	4	0	
		52.618	35	3	5	1	
		52.748	14	3	1	2	
		53.785	10	0	6	1	
		54.477	5	1	6	1	
		54.582	4	3	6	0	
		55.115	2	6	1	1	
		57.324	4	4	5	1	
		57.441	2	4	1	2	
		58.075	2	5	5	0	
		59.096	10	2	4	2	
		59.515	8	6	4	0	
		59.684	8	3	6	1	
		60.155	4	6	3	1	
		60.337	8	7	2	0	
		62.598	10	1	7	1	
		62.685	18	1	5	2	
		64.422	6	2	7	1	
		64.523	6	2	5	2	
		64.886	8	5	2	2	
		65.156	12	7	2	1	
		66.086	2	0	8	0	
		66.484	4	4	4	2	
		66.666	4	1	8	0	
		66.904	6	4	7	0	
		67.517	4	3	5	2	
		67.694	4	8	1	0	
		67.783	8	5	3	2	
		68.527	6	0	6	2	
		69.115	2	1	6	2	
		69.383	12	5	6	1	
		*69.383	12	8	2	0	
		69.595	6	6	5	1	
		71.247	6	6	6	0	
		71.503	4	4	7	1	
		71.748	4	5	4	2	
		72.026	10	7	4	1	
		72.275	6	8	1	1	
		73.000	6	2	8	1	
		73.809	4	2	1	3	
Lattice : Orthorhombic S.G. : Pbnm (62) a = 11.14900 b = 11.30400 c = 3.98100 a/b = 0.98629 c/b = 0.35218 Z = 4		Mol. weight = 514.14 Volume [CD] = 501.72 Dx = 6.807 Dm = 6.780 l/lcor = 2.10					
COLOR : Dark gray SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Sample prepared by A. Glatz, Carrier Research and Development Co. TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern made at 25 C. GENERAL COMMENTS : Merck Index, 8th Ed., p. 156. GENERAL COMMENTS : Validated by calculated pattern based on structure of bismuthite from Petersbach, Westphalia. GENERAL COMMENTS : Opaque mineral optical data on specimen from Taegu, Korea, R3R%=38.5-45.4, Disp.=Std., VHN100=110-136, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. GENERAL COMMENTS : Measured density from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 962.							
*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 5, page 13, (1967) primary reference :							
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 40(0.0168,45)		Filter : Beta d-sp : Not given Internal standard : W					