

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PEDRO MIGOWSKI DA SILVA

**NANOTUBOS DE TiO₂ APLICADOS A GERAÇÃO DE H₂ A
PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA: DESENVOLVIMENTO DE
NOVAS METODOLOGIAS DE DEPOSIÇÃO DE
COCATALISADORES METÁLICOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Jaírton Dupont

Porto Alegre, Março de 2013.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (04/2009 de ingresso) e (03/2013 da defesa), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dra. Maria do Carmo Martins Alves

Prof. Dr. Jairton Dupont

Doutorando Pedro Migowski da Silva

Dedico esta tese de doutorado a minha família

AGRADECIMENTOS

Foram longos dez anos desde que comecei minha caminhada rumo a minha formação acadêmica na UFRGS. Todos estes anos que estive nesta mesma universidade, que apesar de suas deficiências, me forneceu ótimas condições de desenvolver meu conhecimento, principalmente pelo excelente corpo docente envolvido na instituição. Convivi com muitas pessoas e colegas no laboratório K-102 neste período e tenho certeza de que todos, de certa forma, colaboraram com a formação de minha personalidade e meu conhecimento científico. Porém, aqui agradecerei as pessoas que estiveram diretamente ligados ao meu período de doutoramento.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Jairton Dupont, não somente por todo o apoio que me deu desde de meu primeiro semestre na UFRGS, mas pela confiança e incentivo à minhas idéias na pesquisa. Além disso, por ter disponibilizado toda a infraestrutura e o financiamento para podermos desenvolver juntos uma pesquisa de ponta e de nível internacional.

Gostaria também de agradecer ao meu “co-orientador” Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira por ter feito a ponte “química e física” na minha carreira. Desde nossa primeira ida ao LNLS para fazermos medidas, minhas fronteiras da ciência se expandiram. Mais do que fazer a ponte, pudemos colaborar muito proximamente trabalhando em conjunto para reerguer o L3FNano. Foi e é um enorme prazer poder colaborar com o Prof. Durão, pois acredito, como ele, que o caminho da ciência é a interdisciplinaridade.

Agradeço muito ao Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel por haver começado a linha de pesquisa da fotocatalise no IQ-UFRGS e me possibilitado entrar em contato com o lindo mundo da fotocatalise heterogênea. Desde 2007 colaboramos com o projeto de produção de H₂ pela fotólise da água e, sem seus esforços, esta tese não seria possível. Mais do que isso, sempre estive disposto a discutir e tirar minhas dúvidas sobre minha tese de doutorado.

Ao meu grande amigo e colega Dr. Adriano Friedrich Feil. Desde que começamos a trabalhar em colaboração conseguimos conquistar muitas coisas juntos. Obrigado por seus conselhos, ajuda, amizade e insistência em utilizar o tal “*sputtering*”. Espero poder continuar trabalhando junto contigo por muitos anos ainda!

As colegas Francine Ramos Scheffer e Msc. Melissa Rodrigues pela colaboração e ajuda nos primórdios do desenvolvimento de nosso trabalho em 2007-2008.

A colega Mariana P. Languer por haver colaborado com as medidas de eficiência quântica aparente dos nanotubos de TiO₂ com Pt.

Ao meu grande amigo e colega Msc. Dario Eberhardt, por todos estes anos de convivência, amizade, discussões científicas muito frutíferas. Espero também poder continuar colaborando contigo por muito tempo! És uma das pessoas mais competentes que tive a oportunidade de trabalhar junto.

Ao meu amigo e colega Dr. Renato Vitalino Gonçalves, pela ajuda e discussões sempre interessantes sobre fotocatalise.

Aos meus amigos e colegas Msc. Jesum Alves Fernandes e Msc. Guilherme Josué Machado pela ajuda durante meu doutorado com a preparação de NTs de TiO₂ e também pela amizade.

Ao agora Prof. Dr. Heberton Wender, pelo convívio e a colaboração nos nossos trabalhos envolvendo nanopartículas em Líquidos Iônicos.

Ao Prof. Dr. Daniel Baptista pelas medidas de STEM e HRTEM.

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes pela quantificação de Pt por espectrometria de absorção atômica.

A todos meus colegas e ex-colegas dos laboratórios K-102 (Lamoca) e L3FNano (IF-UFRGS) pelos bons momentos de descontração e pela ajuda.

A mis amigos de España Dr. Daniel Peral Crespo, Dr. Imanol de Pedro del Valle, Monica Carbajo Payo y Iván Carbajo Payo por la amistad y buenos momentos que hemos pasado juntos

E por último, mas não menos importante, à minha família. Dr. Fernando Duro da Silva, Tatiana Almeida Migowski, Ana Lúcia Migowski da Silva e Amarílis Almeida Migowski pela compreensão, carinho e suporte nos bons e maus momentos que passei nesta longa caminhada. Obrigado por entenderem minhas ausências.

LISTA DE PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO

1. Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Scheffer, F. R.; Pierozan, M. D.; Corsetti, R. R.; Rodrigues, M.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Amaral, L.; Teixeira, S. R.; Weibel, D. E.; Dupont, J., Growth of TiO₂ Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21* (7), 1359-1365.
2. Wender, H.; Feil, A. F.; Diaz, L. B.; Ribeiro, C. S.; Machado, G. J.; **Migowski, P.**; Weibel, D. E.; Dupont, J.; Teixeira, S. R., Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in an Ionic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (4), 1359-1365
3. Gonçalves, R. V.; **Migowski, P.**; Wender, H.; Eberhardt, D.; Weibel, D. E.; Sonaglio, F. C.; Zapata, M. J. M.; Dupont, J.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R., Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (26), 14022-14030.
4. Languer, M; Feil, A.; Baptista, D.; Scheffer, F.; **Migowski, P.**; Machado, G.; de Moraes, D.; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Weibel, D. E., Improved Efficiency for Hydrogen Production by Water splitting Reaction: Optimized Sputtering Deposition of Ultra-small Pt Nanoparticles on TiO₂ Nanotubes Arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* No Prelo

PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS AO TRABALHO

1. Feil, A. F.; **Migowski P.**; Amaral, L.; Teixeira, S. R. . Processo de Crescimento e Dopagem de Matrizes Semicondutoras Nanoestruturadas Obtidas pelo Processo de Anodização. 2009, Brasil.
Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0903802-7, data de depósito: 17/09/2009, título: "Processo de Crescimento e Dopagem de Matrizes Semicondutoras Nanoestruturadas Obtidas pelo Processo de Anodização" . Instituição financiadora: UFRGS.
2. Wender, H.; FEIL, A. F.; **Migowski, P.**; Teixeira, S. R.; Dupont J. Processo de síntese e controle da geometria de nanoestruturas por anodização usando líquido iônico como eletrólito

e produto obtido. 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1002221-0, data de depósito: 08/07/2010, título: "Processo de síntese e controle da geometria de nanoestruturas por anodização usando líquido iônico como eletrólito e produto obtido".

3. Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Teixeira, S. R.; Wender, H.; Eberhardt, D. Processo de produção de fotocatalisadores nanoestruturados e produto obtido. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 0000221109247782, data de depósito: 11/11/2011, título: "Processo de produção de fotocatalisadores nanoestruturados e produto obtido"

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

1. Franzoi, A. C.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Vieira, I. C., Development of biosensors containing laccase and imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid for the determination of rutin. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 639 (1-2), 90-95.

2. Fernandes, S. C.; Moccelini, S. K.; Scheeren, C. W.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Heller, M.; Mücke, G. A.; Vieira, I. C., Biosensor for chlorogenic acid based on an ionic liquid containing iridium nanoparticles and polyphenol oxidase. *Talanta* **2009**, 79 (2), 222-228.

3. Feil, A. F.; da Costa, M. V.; Amaral, L.; Teixeira, S. R.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Machado, G.; Peripolli, S. B., The influence of aluminum grain size on alumina nanoporous structure. *J. Appl. Phys.* **2010**, 107 (2), 026103.

4. **Migowski, P.**; Zanchet, D.; Machado, G.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Nanostructures in ionic liquids: correlation of iridium nanoparticles' size and shape with imidazolium salts' structural organization and catalytic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (25), 6826-6833.

5. Wender, H.; de Oliveira, L. F.; **Migowski, P.**; Feil, A. F.; Lissner, E.; Pechtl, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (27), 11764-11768.

6. Wender, H.; de Oliveira, L. F.; Feil, A. F.; Lissner, E.; **Migowski, P.**; Meneghetti, M. R.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (37), 7019-7021.

7. Feil, A. F.; da Costa, M. V.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Amaral, L., From Alumina Nanopores to Nanotubes: Dependence on the Geometry of Anodization System. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11* (3), 2330-2335.
8. Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Amaral, L.; Teixeira, S. R., Nanoporous Aluminum Oxide Thin Films on Si Substrate: Structural Changes as a Function of Interfacial Stress. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7621-7627.
9. Wender, H.; Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. r. R., Sputtering onto Liquids: From Thin Films to Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (33), 16362-16367.
10. Wender, H.; **Migowski, P.**; Feil, A. F.; de Oliveira, L. F.; Prechtel, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., On the formation of anisotropic gold nanoparticles by sputtering onto a nitrile functionalised ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (30), 13552-13557.
11. Machado, G.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Rossi, L.; Giovanela, M.; Crespo, J. d. S.; Miotti, L.; Sortica, M. A.; Grande, P. L.; Pereira, M. B.; Correia, R. R. B., Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process. *Nanoscale* **2011**, *3* (4), 1717-1723.
12. Santos, C. E. A.; Alencar, M. A. R. C.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Hickmann, J. M., Anionic and cationic influence on the nonlocal nonlinear optical response of ionic liquids. *Chem. Phys.* **2012**, *403*, 33-36.
13. Moro, A. V.; Ferreira, P. C.; **Migowski, P.**; Rodembusch, F. S.; Dupont, J.; Lüdtke, D. S., Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates: selective chemosensors for Ni(II). *Tetrahedron* **2013**, *69* (1), 201-206
14. Borba, J. R.; Brito, C.; **Migowski, P.**; Vale, T. B.; Stariolo, D. A.; Teixeira, S. R.; Feil, A. F., Quantitative Characterization of Hexagonal Packings in Nanoporous Alumina Arrays: A Case Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *117* (1), 246-251.
15. Bussamara, R.; Eberhardt, D.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Wender, H.; de Moraes, D. P.; Machado, G.; Papaleo, R. M.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (13), 1273-1275.

PEDIDOS DE PATENTE DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

1. Dupont, J.; Ebeling, G.; Consorti, C.S.; Pedroso, M.M ; **Migowski, P.** Processo de Obtenção de Complexos Heteroléticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio, Produtos e Usos. 2009. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI 0905891-5, data de depósito: 23/10/2009, título: " Processo de Obtenção de Complexos Heteroléticos de Rutênio, Irídio, Ródio, Tungstênio, Ferro e Ósmio, Produtos e Usos".
2. Wender, H.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Dupont, J.; Teixeira, S. R. Processo de síntese de nanopartículas por deposição física em óleos e derivados e produto obtido. 2010. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 016100004998, data de depósito: 03/09/2010, título: " Processo de síntese de nanopartículas por deposição física em óleos e derivados e produto obtido".
3. Feil, A. F.; da Costa, M. V.; **Migowski, P.**; Amaral, L.; Teixeira, S. R. Processo de produção de nanoporos de alumina e produto obtido pelo mesmo. 2010. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI 1000606-0, data de depósito: 23/02/2010, título: " Processo de produção de nanoporos de alumina e produto obtido pelo mesmo ".
4. Feil, A. F.; da Costa, M. V.; **Migowski, P.**; Amaral, L.; Teixeira, S. R. Processo de produção de nanoestruturas de alumina e produto obtido pelo mesmo. 2010. Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI 1000580-3, data de depósito: 23/02/2010, título: " Processo de produção de nanoestruturas de alumina e produto obtido pelo mesmo ".
5. Eberhardt, D.; Dupont, J.; Feil, A. F.; **Migowski, P.**; Teixeira, S. R.; Silva Junior, P. E. G. C. E.; Gonçalves, R. V. Equipamento e processo para deposição de materiais pulverizados em suportes particulados. 2012, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 016120000265, data de depósito: 20/01/2012, título: "Equipamento e processo para deposição de materiais pulverizados em suportes particulados" .

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
SUMÁRIO	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE EQUAÇÕES	XVI
LISTA DE ESQUEMAS	XVII
LISTA DE TABELAS	XVIII
ABREVIATURAS E SIGLAS	XIX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIII
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. FOTÓLISE TOTAL DA ÁGUA	4
2. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO TiO₂	7
2.1 ABSORÇÃO DE FÓTONS PELO TiO₂	8
2.2 TRANSPORTE E APRISIONAMENTO DE CARGAS	11
2.2.1 ÉXCITONS	11
2.2.2 SEPARAÇÃO DE CARGAS DO PAR E ⁻ /H ⁺	12
2.2.3 TERMALIZAÇÃO DE CARGAS	12
2.2.4 TRANSPORTE DE CARGAS	15
<i>TRANSPORTE DE ELÉTRONS NO TiO₂</i>	17
<i>TRANSPORTE DE BURACOS NO TiO₂</i>	20
2.2.5 APRISIONAMENTO DE CARGAS	21
<i>APRISIONAMENTO DE ELÉTRONS NO TiO₂</i>	22
<i>APRISIONAMENTO DE BURACOS NO TiO₂</i>	25
2.3 REAÇÕES REDOX NA SUPERFÍCIE DO TiO₂ PROMOVIDAS PELA LUZ UV	27
2.3.1 ASPECTOS GERAIS MECANÍSTICOS DA REAÇÃO DE QUEBRA DA ÁGUA A H ₂	27
2.3.2 OXIDAÇÃO DA ÁGUA	28
2.3.3 OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS	30
2.3.4 REDUÇÃO DA ÁGUA A H ₂	33
2.4 COCATALISADORES METÁLICOS NA FOTOGERAÇÃO DE H₂	36
3. NANOTUBOS DE TiO₂ PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO	38
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	42
2. PRODUÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	43
2.1 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO ₂ PUROS	43
2.2 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO ₂ DECORADOS <i>IN-SITU</i> COM NANOPARTÍCULAS DE Au ¹⁹²	44
2.3 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO ₂ DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Au E Pt PELO MÉTODO DE <i>SPUTTERING</i>	44
3. MEDIDAS DE PRODUÇÃO DE H₂	45
4. QUANTIFICAÇÃO DE Pt POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	46
5. EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
1. OTIMIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES A BASE DE NANOTUBOS DE TiO₂ PUROS	49
2. DECORAÇÃO <i>IN SITU</i> DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (IV) NANOPARTÍCULAS DE OURO DURANTE A ANODIZAÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A PRODUÇÃO DE H₂	54
2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NTs DE TiO ₂ DECORADOS <i>IN-SITU</i> COM NPs DE Au	54
2.2 PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE H ₂	58
3. PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Au OU Pt PELO MÉTODO DE SPUTTERING E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A PRODUÇÃO DE H₂	61
3.1 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE DOS NTs DE TiO ₂ DECORADOS COM Pt POR <i>SPUTTERING</i>	66
CONCLUSÕES	74
PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO 1	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.(a) Percentual de produção mundial de H ₂ por diferentes metodologias ⁶ e (b) percentual de consumo mundial de H ₂ por diferentes setores produtivos. ⁵	2
Figura 2. Mecanismo de produção de H ₂ por <i>water splitting</i> usando TiO ₂ como fotocatalisador.	5
Figura 3. Representação esquemática dos processos fotoquímicos a) fotoeletrólise da água e b) fotólise da água	7
Figura 4. Esquema simbolizando os eventos mais importantes relacionados a fotocatalisadores de TiO ₂ . Adaptado do artigo de revisão de Henderson com permissão da Elsevier.	8
Figura 5. Espectro de absorção óptica em uma escala logarítmica (representada como função de $\ln[(1-R)^2/T]$ onde R= reflectância e T= transmitância) em função da energia do fóton incidente medido a 300K, 200K, 100K e 10K. ²³ Reproduzido com permissão da Elsevier.....	9
Figura 6. Medidas de absorção de radiação UV-Vis de NPs de TiO ₂ crescidas em dendrímeros DPA G4 através da a) hidrólise e b) termólise de Ti(acac)Cl ₃ . As linhas em verde, vermelho e azul representam as NPs com 0,7, 1,4 e 1,7 nm respectivamente. Os gráficos inseridos em cada figura representam as aproximações de Tauc ³⁷ para cada uma das amostras. Reproduzido com permissão da Nature Publishing Group. ³³	10
Figura 7. Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corantes (DSSC). Um corante excitado transfere elétrons para a BC do TiO ₂ , os quais são conduzidos até o circuito externo através de partículas de TiO ₂ interconectadas. Os elétrons que chegam até o contra-eletródo reduzem íons I ₃ ⁻ à I ⁻ , que difundem até o corante oxidado e o reduzem novamente. O esquema em destaque mostra a transferência eletrônica de um corante de Ru ²⁺ excitado para a banda de condução do TiO ₂ . ⁴⁸ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.....	13
Figura 8. Rendimentos quânticos da oxidação de salicilato ϕ_s em função do excesso de energia de excitação [calculada pela relação $E^*=hc(\lambda^{-1} - \lambda_{bg}^{-1})$ onde λ_{bg} é o comprimento de onda mínimo de absorção do TiO ₂]. Os pontos na forma de círculos representam os..... experimentos realizados com uma [salicilato]= 66,7 μ M e os quadrados com uma concentração de 8,32 μ M. ⁵² Reproduzido com permissão da American Chemical Society....	14
Figura 9. Modelo utilizado para calcular a energia de ativação dos saltos de e ⁻ de um sítio Ti ³⁺ a outro Ti ⁴⁺ da BC do TiO ₂ . À esquerda está um esquema representando o salto de um elétron no estado Ψ_A (q_A no desenho) para o estado Ψ_B (q_B no desenho). A direita está o diagrama de	

coordenada da reação em função da energia para a transferência do elétron do estado Ψ_A para o Ψ_B passando por um estado intermediário q_C . ΔG^* é a energia de ativação do salto de um estado à outro.⁸³ Reproduzido com autorização da American Physical Society..... 19

Figura 10. Diferentes caminhos considerados para estudar o salto de buracos entre os oxigênios envolvidos no transporte destes portadores através da teoria de Marcus/Holstein por Deskins e Dupuis.⁸⁴ A figura 10a mostra o caso da fase rutilo e a 10b a fase anatase. Reproduzido com autorização da American Chemical Society. 21

Figura 11. Efeito do tratamento de uma amostra de P-25 moderadamente desidratada com luz UV no espectro de FTIR medido sob vácuo. a) Antes de ser irradiada, b) após irradiação e c) espectro da diferença de b-a.¹²⁴ Reproduzido com permissão da American Chemical Society. 23

Figura 12. Variação da absorção do transiente de amostras de filmes de NPs de TiO₂ em função do tempo (comprimentos de onda de excitação 377 nm e de prova em 800 nm). As medidas foram realizadas em condições anaeróbeas e com diferente concentrações de etanol gasoso.¹²³ Reproduzido com permissão da American Chemical Society. 25

Figura 13. Níveis de energia dos estados 2p estimadas por UPS para várias espécies adsorvidas na superfície do TiO₂, comparadas com as energias das bandas de valência e de condução do TiO₂ em pH 0. $E(\text{Ti-OH}_{\text{vac}})$ representa grupos OH terminais contra o vácuo; $E(\text{Ti-OH}_{\text{aq}})$ representa grupos OH terminais em uma interface com a água; $E(\text{Ti-OH-Ti}_{\text{vac}})$ representa grupos OH em ponte contra vácuo; $E(\text{Ti-OH-Ti}_{\text{aq}})$ representa grupos OH em ponte em uma interface com água; $E(\text{OH}^-_{\text{aq}})$ representa os estados 2p dos oxigênios de hidroxilas dissolvidas em água e $E(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}})$ representa os estados 2p dos oxigênios da água. Reproduzido com permissão da American Chemical Society.¹⁵³ 29

Figura 14. Prováveis mecanismos de fotoxidação de metanol sobre o TiO₂ a) na ausência de O₂ e b) presença de O₂.¹⁵⁹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society..... 31

Figura 15. Figura esquemática simbolizando a dissociação da água sobre monocristais de R (110). a) Coordenação da água em um sítio (Ti³⁺) vago de oxigênio em ponte O²⁻_{ponte}, b) Dissociação da molécula de água, c) separação dos OH por difusão de H ao longo do plano (001) e d) visão lateral da reação ao longo da direção (001). BBO = oxigênios ligados em ponte, Ti⁴⁺_{5c} = íons Ti⁴⁺ pentacoordenados, Ti⁴⁺_{6c} = íons Ti⁴⁺ hexacoordenados e Ti³⁺_{5c} = íons Ti³⁺ pentacoordenados.¹⁷⁹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society..... 33

Figura 16. Imagens de STM (a e b) de R (110) recoberto com hidroxilas à 381K adquiridas com uma diferença de 180s. c) Imagem da diferença (b-a), os pontos escuros e claros indicam a posição inicial e final dos átomos de H, respectivamente. As setas negras indicam a direção

da difusão dos H nas filas de O_{ponte} indicados pelas linhas pretas contínuas. ¹⁸⁰ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.	34
Figura 17. Espectros de EELS da interação de água e oxigênio sobre TiO_2 R (110) com 0,14 monocamadas de sítios sem oxigênio: a) Superfície limpa, b) multicamada de H_2O , c) uma monocamada de H_2O , d) uma monocamada de H_2O depois de aquecida a 370K, e) uma monocamada de H_2O depois de aquecida a 590K e f) uma monocamada de H_2O depois de exposta a O_2 à 700K. Todos os espectros foram obtidos à 120K. ¹⁸¹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.....	35
Figura 18. Comparação das velocidades de evolução de H_2 a partir da fotólise de diferentes combinações de misturas metanol e água 1:1 v/v, normais e deuterados. As reações foram realizadas a 25°C, utilizando radiação de uma lâmpada de Xe e utilizando TiO_2 decorado com NPs de Au como fotocatalisador. ¹⁸² Reproduzido com permissão da WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.....	36
Figura 19. Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador. Adaptado do artigo de Sunbramanian et al. ¹⁸⁴ com permissão da American Chemical Society.....	37
Figura 20. a) Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura do TiO_2 formado, b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e do corte-transversal dos nanotubos de TiO_2 formados pelo processo de anodização a partir do Ti metálico Adaptado do artigo de Macak et al. ¹⁹¹ Reproduzido com permissão da Elsevier.	39
Figura 21. Processo de formação do TiO_2 anódico, sendo a imagem da esquerda a formação do TiO_2 sem a presença de íons fluoreto e a imagem a direita representa o crescimento do TiO_2 na presença de íons fluoretos. Adaptado do artigo de Macak et al. ¹⁹¹ Reproduzido com permissão da Elsevier.....	40
Figura 22. Reator desenvolvido para os experimentos de geração de H_2 por fotólise.....	45
Figura 23. a) Imagem de MEV da superfície da amostra anodizada a 20V por 2h em eletrólito de NH_4F em etilenoglicol. b), c) e d) imagens de MEV das amostras anodizadas por 2h, 4h e 20 h, respectivamente. e) está o gráfico do comprimento dos NTs de TiO_2 em função do tempo de anodização.	50
Figura 24. a) Difractogramas de raios X das amostras de NTs de TiO_2 em função da temperatura de tratamento térmico. b) Gráfico de barras representando a composição cristalina dos NTs de TiO_2 em função da temperatura de TT. As letras indicam os picos de anatase (A) e rutilo (R).....	51

Figura 25. Produção de H ₂ em função do tempo de irradiação de NTs de TiO ₂ com diferentes comprimentos e composições cristalinas utilizando soluções 2,4 mol.L ⁻¹ de metanol em água.	52
Figura 26. Testes da estabilidade fotocatalítica dos NTs de TiO ₂	53
Figura 27. a-c) Micrografias obtidas por TEM das NPs de Au preparadas com diferentes concentrações iniciais de H ₂ AuCl ₄ e d-f) dispersas no eletrólito ETG/NH ₄ F. As imagens estão organizadas de tal forma que as micrografias da solução adicionada ao eletrólito de anodização está na parte superior e a respectiva micrografia das NPs no eletrólito está abaixo.	55
Figura 28. Imagem de SEM da a) vista superior e da b) vista lateral de NTs de TiO ₂ crescidos em um eletrólito de ETG/NH ₄ F/H ₂ O. Imagens de mapeamento de EDX para o Au da c) vista superior e da d) vista lateral dos NTs de TiO ₂ preparados com eletrólito contendo NPs de Au.	56
Figura 29. Espectro de RBS dos NTs de TiO ₂ decorados com NPs de Au em diferentes concentrações. O gráfico expandido mostra mais detalhadamente a região correspondente aos íons He ⁺ espalhados pelos átomos de Au presentes na amostra.	57
Figura 30. Padrões de GI-XRD de NTs de TiO ₂ puros e decorados com NPs de Au após o tratamento térmico a 400°C por 3h. Os símbolos A, T e Au representam as fases anatase, titânio metálico e ouro, respectivamente.	58
Figura 31. Evolução de H ₂ a partir de soluções 2,4 mol.L ⁻¹ de metanol em água fotocatalisada por NTs de TiO ₂ puros e decorados <i>in-situ</i> com NPs de Au.	59
Figura 32. Imagens de STEM com alto contraste em Z e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Pt depositadas nos NTs de TiO ₂ por <i>sputtering</i> por (a,c) 2s e (b,d) 12s.	63
Figura 33. a) Micrografia de STEM com alta magnificação e alto contraste em Z dos NTs de TiO ₂ decorados com 2s de <i>sputtering</i> de Pt. b) Imagem de HR-TEM das NPs de Pt depositadas sobre os NTs de TiO ₂ (12 s de <i>sputtering</i> de Pt). c) Imagem da transformada de Fourier dos planos (111) de uma NP de Pt. d) Espectro de EDX dos fotocatalisadores obtidos com <i>sputtering</i> de Pt.	64
Figura 34. Espectro de XPS na região da Pt 4f obtida nas amostras de NTs de TiO ₂ a) antes e b) depois de serem utilizadas em reações de fotólise.	65
Figura 35. Eficiência quântica aparente de geração de H ₂ pelos fotocatalisadores de NTs de TiO ₂ com Pt depositada por <i>sputtering</i> em função do excesso de energia de excitação do	

semicondutor. O gráfico inserido na figura corresponde ao espectro de absorção dos NTs de TiO_2 na região pré e pós *band gap*..... 68

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reação de fotólise completa da molécula de água através de reações fotocatalíticas.	4
---	---

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Semi-reações de redução e oxidação da molécula de água.	4
Esquema 2. Reações gerais de oxidação da água por buracos fotogerados no TiO ₂	28
Esquema 3. Reações propostas para explicar os intermediários radicalares observados por EPR por Micic et al. ¹⁶⁰	31
Esquema 4. Reações de formação de acetal e crotonaldeído a partir de subprodutos da fotoxidação de etanol.	32
Esquema 5. (1) Reação de dissociação da água promovida por sítios Ti ³⁺ originados por vacâncias de O na superfície do TiO ₂ e (2) reação de formação de H ₂ e oxidação dos sítios Ti ³⁺ . Adaptado do trabalho de Henderson. ¹³	33
Esquema 6. a) semi-reação de oxidação de Ti metálico a dióxido de titânio (IV) e b) reação de dissolução do TiO ₂ pela ação de íons fluoreto.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Parâmetros cinéticos obtidos teoricamente por Deskins e Dupuis ⁸³ para a transferência de elétrons utilizando a teoria de Marcus/Holstein no TiO ₂ . ΔG^* é a energia de ativação, k_{et} é a velocidade de transferência dos e ⁻ , D é o coeficiente de difusão e μ é a mobilidade dos e ⁻	19
Tabela II. Parâmetros cinéticos obtidos teoricamente por Deskins e Dupuis ⁸⁴ para a transferência de buracos utilizando a teoria de Marcus/Holstein no TiO ₂ . ΔG^* é a energia de ativação, k_{et} é a velocidade de transferência dos h ⁺ , D é o coeficiente de difusão e μ é a mobilidade dos h ⁺	20
a) O significado de cada direção indicada pelas letras nas diferentes polimorfos pode ser vista na Figura 10.....	20
Tabela III. Concentração de Au depositado nos NTs de TiO ₂ determinado por RBS em função da concentração de NPs de Au adicionados ao eletrólito de anodização.....	57
Tabela IV. Taxa de produção de H ₂ obtida pela reforma fotocatalítica de glicerina utilizando NTs de TiO ₂ puros ou decorados com metais.....	61
Tabela V. Rendimento quântico aparente em diferentes comprimentos de onda para a geração de H ₂ utilizando NTs de TiO ₂ , com e sem Pt, como fotocatalisadores em solução 2,4 mol.L ⁻¹ de metanol em água.....	67
Tabela VI. Rendimentos quânticos aparentes para a geração de H ₂ utilizando fotocatalisadores a base de TiO ₂ com cocatalisadores de Pt. Foram selecionados somente trabalhos que utilizaram alcoóis como agente de sacrifício e que tivessem somente Pt como cocatalisador.....	69

ABREVIATURAS E SIGLAS

OWS = Reação de quebra total da molécula de água.

NTs = Nanotubos

NPs = Nanopartículas

λ = Comprimento de onda

BV = Banda de Valência

BC = Banda de Condução

E_g = Energia do Band-gap

NHE = Eletrodo normal de hidrogênio

h^+ = buracos ou lacunas

e^- = elétrons

A = fase anatase

R = Fase Rutilo

acac = acetilacetato

SHG = espectroscopia ótica de segundo harmônico

DSSC = Células solares eletroquímicas sensibilizadas por corantes

FTO = Vidro condutor a base de óxido de estanho dopado com flúor

TRTS = Espectroscopia terahertz resolvida no tempo

RQ = Rendimento Quântico

EMA = Massa aparente de portadores de carga

m^* = massa efetiva

m_e = massa do elétron

m_e^* = massa aparente do elétron

EPR = espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons

m_h^* = massa aparente do buraco

PPV = poli(p-fenilenovinileno)

STM = microscopia de varredura por tunelamento

FTIR = Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

EELS = Espectroscopia de perda de energia de elétrons

RQ = rendimento quântico

J_{sc} = densidade de corrente

Q = número de e^-

E_a = Energia de ativação

UPS = Espectroscopia ultravioleta de fotoemissão

XPS = espectroscopia de fotoemissão de raios X

LUMO = Orbital molecular de menor energia não ocupado

SEM = microscopia eletrônica de varredura

E = Campo elétrico

GI-XRD = Difração de raios X com ângulo rasante

TCD = Detector de condutividade térmica.

ETG = Etilenoglicol

TT = Tratamento térmico.

PVD = Deposição física de vapor

TEM = Microscopia eletrônica de transmissão

HRTEM = Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

STEM = Microscopia eletrônica de varredura por transmissão

FEG = Espectrômetro de energia de prova no modo de varredura com canhão de emissão de campo

RBS = Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

SP = Solução de partida

DI = Água deionizada

CC = Corrente Contínua

phen = fenantrolina

Φ_{app} = Rendimento quântico aparente

E_{exc} = Energia de excitação do semicondutor

RESUMO

A presente tese descreve o resultados referentes ao desenvolvimento e otimização de novos fotocatalisadores a base de nanotubos (NTs) de TiO_2 para a produção de H_2 pela fotólise de soluções aquosas de alcoóis. A partir da anodização de chapas de Ti com eletrólitos a base de fluoretos, foi possível obter nanotubos com diâmetros controlados e comprimentos variáveis, somente controlando a tensão e tempos de anodização. A atividade fotocatalítica dos NTs de TiO_2 puros foi otimizada pela variação do comprimento e da fase cristalina do TiO_2 . Os nanotubos com $1,4 \mu\text{m}$ e fase anatase se mostraram ótimos, produzindo $1,58 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ de H_2 . Cocatalisadores metálicos, os quais melhoram a eficiência dos fotocatalisadores, foram adicionados aos NTs através de duas metodologias diferentes: *i*) A decoração *in situ* de nanopartículas (NPs) de Au durante a anodização e *ii*) a decoração dos NTs com Pt e Au pelo método de *sputtering*. A decoração *in situ* foi eficiente, aumentando em $\sim 30\%$ a atividade fotocatalítica em relação aos nanotubos puros. Por sua vez, a deposição de Pt e Au por *sputtering* sobre os NTs aumentou 10x a produção de H_2 a partir da fotólise de soluções aquosas de glicerina. Por fim, a caracterização dos cocatalisadores de Pt mostrou a presença de NPs ultrapequenas e também de átomos ou *clusters* na superfície dos tubos. A medida de eficiência quântica aparente da produção de H_2 por fotocatalisadores contendo NPs de Pt produzidas por *sputtering* revelou que o sistema é um dos mais ativos já reportados até momento.

ABSTRACT

This thesis describes the results obtained regarding the development of new nanotubular TiO₂ photocatalysts for the H₂ production from aqueous alcohol solutions photolysis. By anodizing Ti foils in fluoride-based electrolytes, it was possible to obtain nanotubes (NTs) with controlled diameters and variable length, just by controlling the applied voltage and anodization times. Changing the length and crystalline phase of the semiconductor optimized the photocatalytic activity of the pure TiO₂ nanotubes. The NTs with 1,4 μm and anatase phase showed to be optimum, producing H₂ at 1.58 μmol.h⁻¹.cm⁻². Metallic cocatalysts, known as promoters of photocatalytic processes, were added to the NTs by two different methodologies: *i*) The *in situ* decoration of Au NPs during the anodization process and *ii*) the NTs decoration by sputtering Pt and Au targets over the NTs. The *in situ* decoration was efficient, increasing ~30 % of the photocatalytic activity by comparison with pure TiO₂ NTs. On the other hand, the sputter deposition of Pt and Au over the NTs increased up to 10 x the H₂ generation rate by the photolysis of aqueous glycerin solutions. Moreover, the Pt cocatalysts characterization showed the formation of ultra-small NPs and also “free” atoms and small clusters over the tubes surface. The apparent quantum efficiencies measured for the H₂ production with photocatalyst with Pt NPs produced by sputtering revealed that the developed system is one of the most active reported in the literature so far.

INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX o planeta tem sofrido com a exploração de seus recursos naturais, com a poluição da atmosfera e com a degradação do solo. Na esteira da questão ecológica, as chamadas “fontes renováveis de energia” ganham um espaço cada vez maior. Exemplos de fontes renováveis incluem a energia solar, a energia eólica, a energia hídrica e a biomassa. Muitos ainda vêem a geração de energia por fontes renováveis como uma iniciativa isolada, incapaz de atender à grande demanda de um país continental. Entretanto, a utilização de energias alternativas não pressupõe o abandono imediato dos recursos tradicionais e sua capacidade de uso não deve ser subestimada.

Praticamente inesgotável, a energia solar pode ser usada para a produção de eletricidade através de painéis solares e células fotovoltaicas. O sol anualmente abastece a terra em aproximadamente 5000 ZJ de energia, ultrapassando o consumo global atual em quatro ordens de magnitude.¹ No Brasil, a quantidade de sol abundante durante quase todo o ano estimula o uso deste recurso. Quase todas as formas de vida existentes na terra se utilizam dessa forma de energia de maneira direta ou indireta, para suprir suas necessidades primárias. A fotossíntese é a maneira que a natureza desenvolveu para armazenar diretamente a radiação solar em energia química de forma que ela possa utilizá-la.² Além disso, todos os tipos de geração de energia, exceto a energia nuclear, dependem diretamente da energia provinda do sol. Os biocombustíveis dependem da fotossíntese para a geração de biomassa. A energia hidroelétrica é provinda do acúmulo da energia potencial mecânica em reservatórios de água oriundas do ciclo hidrológico. O vento que dá origem a energia eólica é originado das diferenças de pressão atmosférica, as quais dependem da energia solar.

Os painéis fotovoltaicos são uma das mais promissoras fontes de energia renovável. Sua principal vantagem é a não emissão de gases poluentes no processo de geração. Por sua vez, a grande limitação dos dispositivos fotovoltaicos é a dependência da luz solar para seu funcionamento. O ciclo dia/noite exige que a energia seja estocada em baterias durante o dia para suprir a demanda noturna. As baterias em geral utilizam materiais tóxicos e que necessitam ser descartados após vários ciclos de carga e descarga. Outro inconveniente é o elevado custo de produção dos painéis, devido ao alto custo de produção de semicondutores com grau de pureza necessário para estes dispositivos.

Existem outras fontes renováveis de energia que ainda carecem de investimento e pesquisa. O hidrogênio, por exemplo, é abundante na natureza e pode ser usado para produzir eletricidade através de células a combustível. A vantagem da geração de energia nas células à combustível em comparação às máquinas térmicas (motores a combustão e termelétricas) é a alta eficiência da conversão da energia química, contida nos combustíveis, em energia elétrica. Os sistemas térmicos trabalham com eficiências em torno de 32 % enquanto as células à combustível chegam a 60-80 %.³

Quando inserido em uma célula a combustível, o hidrogênio é combinado com o oxigênio atmosférico através de uma reação eletroquímica, gerando energia elétrica, calor e vapor de água.³ Como a água é o único resíduo formado, sua utilização em pilhas a combustível não provoca um aumento do efeito estufa. Contraditoriamente, os métodos atuais de produção de H₂ geram grandes quantidades de dióxido de carbono, o qual é um dos maiores responsáveis pelo aquecimento global. A produção mundial e o consumo de hidrogênio são mostrados em detalhes na Figura 1. Os maiores consumidores de hidrogênio são as indústrias químicas e petroquímicas, totalizando 92 % do consumo mundial.^{4,5} O hidrogênio é um reagente indispensável na produção de fertilizantes (síntese de amônia).⁴ Além disso, no cenário energético, a indústria petroquímica é responsável pela utilização do hidrogênio na produção de combustíveis (hidrotratamento e hidrodessulfurização) a partir do petróleo bruto para formar produtos finais como gasolina e diesel.⁴

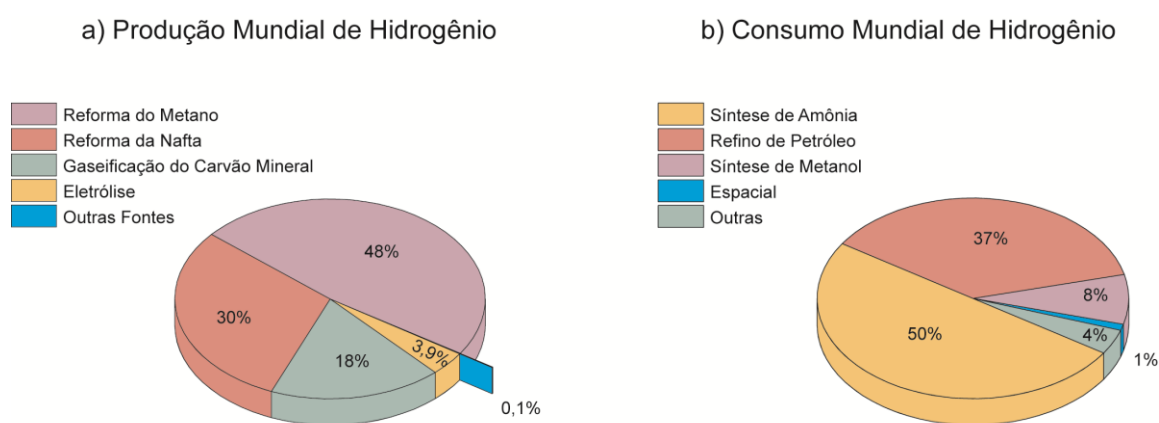


Figura 1.(a) Percentual de produção mundial de H₂ por diferentes metodologias⁶ e (b) percentual de consumo mundial de H₂ por diferentes setores produtivos.⁵

Como pode ser visto na Figura 1, somente 4 % da matriz produtora de H₂ não emite diretamente CO₂ em sua cadeia produtiva. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias que gerem H₂ de forma limpa e sustentável é altamente recomendável.^{7,8} Atualmente, somente

o processo de eletrólise da água produz H_2 em alta escala sem a emissão de gases geradores de efeito estufa. Entretanto, esta metodologia necessita de grandes quantidades de energia elétrica emitindo CO_2 indiretamente. Outro problema desta metodologia é o alto custo de produção do H_2 .

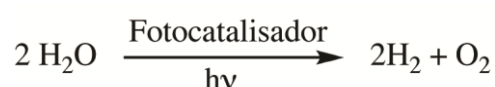
Na década de 70 demonstrou-se a viabilidade de se produzir hidrogênio pela fotoeletrólise da água.⁹ Este processo diferencia-se dos processos tradicionais de eletrólise da água pois a radiação solar excita um eletrodo semicondutor à base de nanopartículas de dióxido de titânio, no qual ocorre armazenamento de energia (geração do par elétron/buraco) na superfície do TiO_2 ¹⁰ e diminui o potencial externo aplicado para a reação de eletrólise da água. O trabalho pioneiro de Fushisima e Honda com fotoanodos de TiO_2 levou a um rápido desenvolvimento de diversos fotocatalisadores a base de semicondutores para a produção de H_2 a partir da reação de quebra da molécula de água promovida pela radiação eletromagnética (conhecida como *overall water splitting*, OWS).

A presente tese tem como objetivo desenvolver uma nova classe de fotocatalisadores à base de TiO_2 para a reação de produção de H_2 a partir de soluções aquosas de alcoóis. Os novos catalisadores são estruturas nanotubulares de TiO_2 produzidas pela anodização de chapas de Ti metálico. A primeira parte da tese consiste de uma revisão bibliográfica aprofundada com os fundamentos essenciais para o entendimento da fotocatalise utilizando TiO_2 . O intuito desta revisão bibliográfica é, além de fundamentar as discussões da tese, servir como texto base para leitura dos futuros alunos de pós graduação interessados na fotocatalise utilizando TiO_2 . Em um segundo momento, os resultados obtidos nesta tese serão descritos e discutidos em 3 seções. Na primeira seção serão discutidos os resultados obtidos com os nanotubos (NTs) de TiO_2 puros. As seções seguintes serão dedicadas a descrever a influência da adição de co-catalisadores metálicos aos NTs. Nanopartículas (NPs) de metais nobres como Pt e Au são conhecidos por melhorar a eficiência da produção de hidrogênio fotocatalisada por semicondutores. Portanto, estas seções serão dedicadas a apresentar os efeitos da adição de co-catalisadores nanoparticulados de Au pelo método de decoração *in situ* na atividade dos fotocatalisadores e também será mostrada a influência da decoração dos NTs de TiO_2 com NPs metálicas de Au e Pt através do método físico de evaporação *sputtering*.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

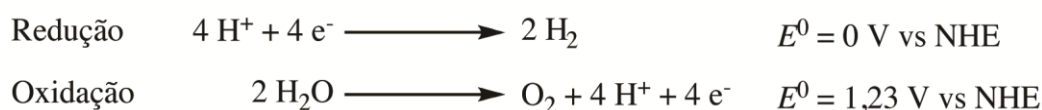
1. FOTÓLISE TOTAL DA ÁGUA

A produção de hidrogênio a partir da quebra completa da molécula da água através de processos fotocatalíticos pode ser considerada como um processo mimético à fotossíntese. A energia provinda da radiação promove a reação de formação de H₂ e O₂, Equação 1.



Equação 1. Reação de fotólise completa da molécula de água através de reações fotocatalíticas.

Do ponto de vista termodinâmico a quebra da molécula de água seria possível com luz contendo comprimentos de onda (λ) menores do que 1000 nm e se quatro fótons fossem utilizados para produzir uma molécula de O₂, Esquema 1. Como a água é transparente à radiação desde o infravermelho distante e até a região do UV próximo, é necessário que se utilizem aditivos que absorvam esta radiação e ao mesmo tempo promovam as reações de oxidação e redução da água.



Esquema 1. Semi-reações de redução e oxidação da molécula de água.

Analisando os potenciais eletroquímicos das semirreações tem-se que o potencial da reação é de 1,23 V e que sua energia de ativação é de 238 kJ/mol. Portanto, a energia mínima dos elétrons absorvidos deve ser maior ou igual a 1,23 eV. Se o agente absorvedor e promotor das reações redox for um semicondutor é necessário que seu *band-gap* seja superior a esta energia limite. A Figura 2 mostra esquematicamente o processo de OWS fotocatalisado por um semicondutor.

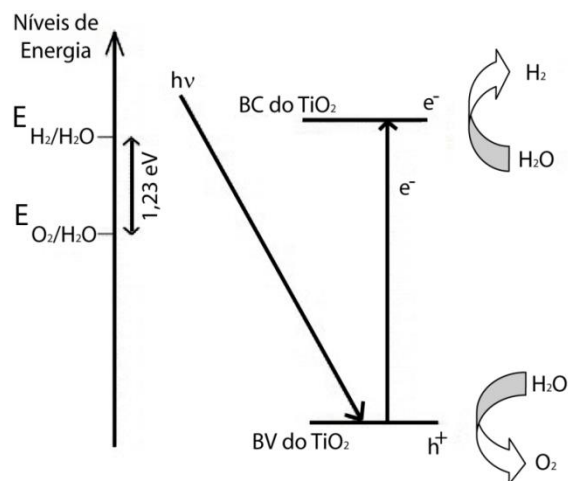


Figura 2. Mecanismo de produção de H_2 por *water splitting* usando TiO_2 como fotocatalisador.

Como pode ser observado, a estrutura eletrônica de um semicondutor desempenha um papel fundamental no processo fotocatalítico. Ao contrário de um condutor, um semicondutor possui bandas com energias distintas e bem definidas [banda de valência (BV) e banda de condução (BC)]. A diferença de energia entre as bandas é conhecida como *band gap* (E_g). No estado fundamental, os elétrons preenchem a banda de valência até o nível de Fermi. Quando o semicondutor é excitado por fótons com energia igual ou superior ao E_g , os elétrons são promovidos da BV para a BC. Estes elétrons e buracos foto gerados são os promotores das reações de redução e oxidação, respectivamente.^{11,12}

Para produção de hidrogênio, os menores níveis de energia da BC devem possuir potenciais eletroquímicos mais negativos do que o potencial de redução do H^+/H_2 ($E^0 = 0V$ vs. NHE), enquanto a BV deve ter os níveis energéticos da borda superior com potenciais mais positivos em relação ao potencial de oxidação da água H_2O/O_2 ($E^0 = 1,23$ V vs. NHE) para produção de oxigênio. Analisando este panorama, pode-se pensar que qualquer semicondutor que absorva radiação com $\lambda < 1000$ nm seja um fotocatalisador efetivo para a OWS. Contudo, as reações de transferência de carga envolvidas no processo possuem energias de ativação que exigem que a E_g seja superior ao limite mínimo de 1,23 eV.

Os elétrons foto gerados e os buracos podem recombinar na superfície do semicondutor num tempo extremamente curto, liberando energia na forma de calor e/ou fótons. Os elétrons e buracos que migram para a superfície do semicondutor sem recombinação, podem reduzir e/ou oxidar os reagentes adsorvidos pelo semicondutor.¹³ Tanto a superfície de adsorção como as etapas das reações fotocatalíticas podem ser otimizadas através de semicondutores

nanoestruturados, que apresentem maior superfície reativa disponível.¹² Teoricamente, todos os semicondutores que satisfaçam o esquema acima mencionado podem ser usados como fotocatalisadores para produção de H₂. No entanto, a maioria dos semicondutores, como por exemplo o ZnS,¹⁴ e CdS,¹⁵ sofrem fotocorrosão, a qual diminui suas vidas úteis. Dentre todos os semicondutores testados até o momento, o TiO₂ é o fotocatalisador mais utilizado, pois apresenta alta atividade catalítica e fotocatalítica aliada à alta estabilidade química.¹¹ Atualmente a eficiência de conversão de energia solar a hidrogênio pela decomposição da molécula da água com TiO₂ ainda é baixa, principalmente por dois motivos: 1) Rápida reação de recombinação do hidrogênio com o oxigênio formando água novamente; 2) Incapacidade de utilizar a luz visível: O E_g do TiO₂ é de cerca de 2,8 a 3,2 eV e, portanto, somente a luz UV pode ser utilizada para produção de hidrogênio.¹¹ Como a luz UV representa apenas cerca de 5% da energia da radiação solar, enquanto a luz visível contribui com cerca de 45%, a incapacidade de utilizar a luz visível limita a eficiência da produção de hidrogênio solar por *water splitting*.

Com o intuito de resolver os problemas listados acima e tornar a produção fotocatalítica de hidrogênio viável, inúmeros trabalhos foram realizados visando compreender a dinâmica dos elétrons fotoexcitados no TiO₂. No restante da revisão será discutida a série de eventos que ocorrem após a absorção dos fótons pelo semicondutor e as implicações na atividade fotocatalítica.

É importante diferenciar aqui as reações de fotoeletrolise da água das reações de produção de H₂ fotocatalisadas pelo TiO₂. Embora ambas reações redox sejam promovidas pela radiação luminosa, na fotoeletrolise somente ocorre a oxidação da água à O₂ na superfície do TiO₂, enquanto na fotocatalise ambas reações de redução e oxidação ocorrem na superfície do semicondutor, Figura 3.

Na fotoeletrolise, Figura 3a, um semicondutor tipo n é utilizado como fotoanodo. Após a excitação os buracos formados migram para superfície do fotoeletrocatalisador, promovendo a oxidação dos ânions do eletrólito (geralmente NaOH dissolvido em água para o TiO₂). Já os elétrons que populam a banda de condução são levados para o cátodo (geralmente Pt) onde reduzem a água a H₂. O direcionamento dos elétrons é devido à ação de uma diferença de potencial aplicada ao sistema, assim como na eletrolise convencional. Apesar da necessidade da aplicação de um potencial externo, a fotoeletrolise utiliza a energia radiante para diminuir o potencial externo de 1,23V necessário para que a reação de eletrolise ocorra.

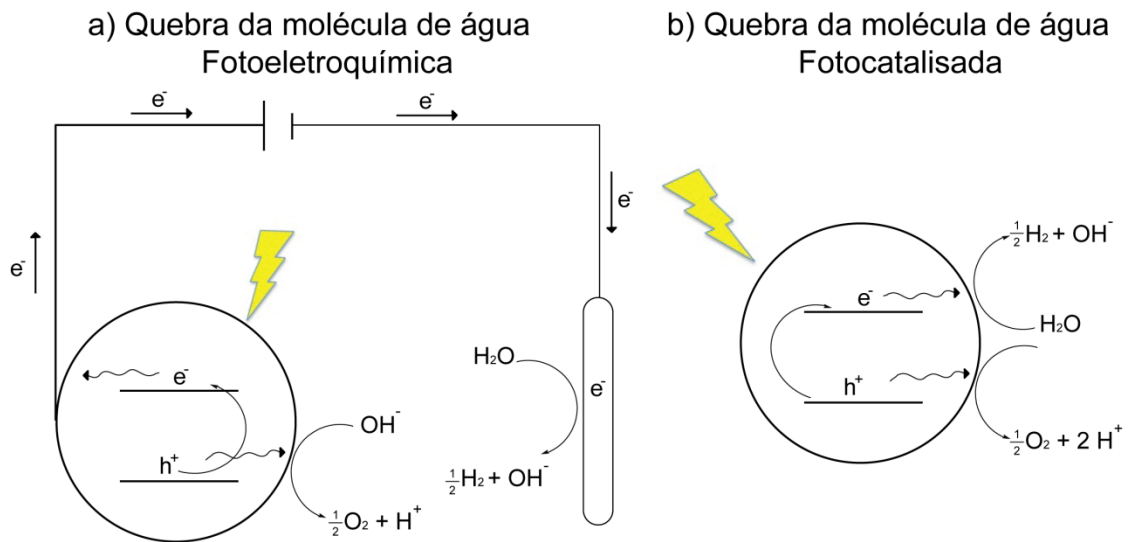


Figura 3. Representação esquemática dos processos fotoquímicos a) fotoeletrólise da água e b) fotólise da água

Por sua vez na fotólise da água as reações de oxidação e redução da água ocorrem na superfície do semicondutor, Figura 3b. Depois da excitação dos elétrons da banda de valência é necessária a migração de ambos portadores de carga [buracos (h^+) e elétrons (e^-)] para a superfície do material para que a quebra da molécula da água seja quebrada em H_2 e O_2 .

Apesar de serem similares em princípio, a dinâmica dos éxcitons formados após a irradiação do semicondutor é bastante distinta em cada um dos tipos de sistema. A polarização elétrica necessária para a fotoeletrólise facilita a separação de cargas fotogeradas e também direciona o fluxo de e^- ao cátodo. Além disso, na fotoeletrólise ocorre somente a reação de oxidação na superfície do material semicondutor, alterando os mecanismos fundamentais de formação de H_2 que ocorre no cátodo. Portanto, nas seções subsequentes serão discutidos somente as propriedades fotofísicas e químicas do TiO_2 relevantes ao processo de fotólise da água, que é a reação foco do presente trabalho.

2. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO TiO_2

Para que aconteçam reações redox na superfície do TiO_2 existe a necessidade da formação de um éxciton, a migração das cargas fotoinduzidas até a superfície deste semicondutor e a transferência das cargas às moléculas adsorvidas na superfície.¹³ A eficiência e a escala de tempo em que cada um destes eventos ocorre é determinante para a atividade fotocatalítica do

TiO₂. A Figura 4 mostra esquematicamente os episódios mais importantes envolvendo uma reação fotocatalítica. Nesta seção se destacará as propriedades físico-químicas inerentes ao TiO₂ e suas diferentes fases cristalinas, seguindo a ordem cronológica da ocorrência de cada um dos eventos até que as reações redox na superfície do fotocatalisador sucedam. Basicamente elas seguirão a ordem mostrada na Figura 4, exceto a ação promotora de NPs metálicas, que será discutida na seção 2.4 da revisão bibliográfica separadamente.

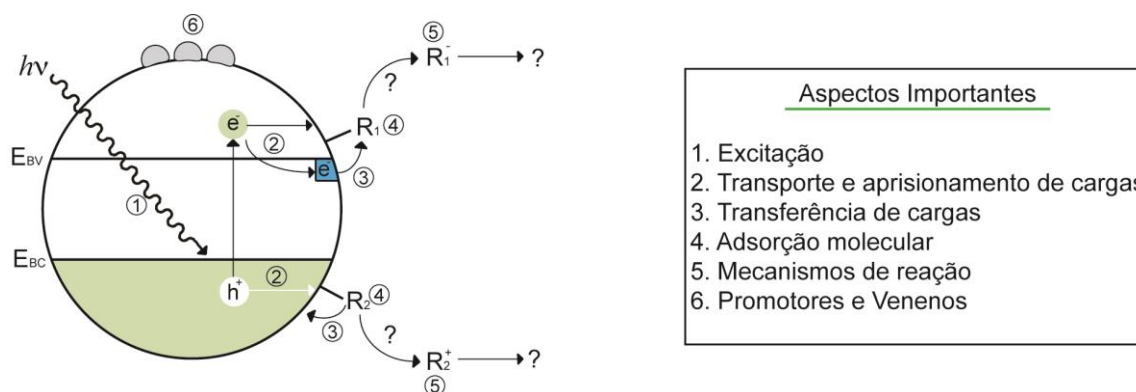


Figura 4. Esquema simbolizando os eventos mais importantes relacionados a fotocatalisadores de TiO₂. Adaptado do artigo de revisão de Henderson com permissão da Elsevier.

2.1 ABSORÇÃO DE FÓTONS PELO TiO₂

Em geral a absorção de fótons na fotocatalise é interpretada como uma propriedade do material massivo (*bulk*). Entretanto a contribuição da absorção das camadas superficiais pode se tornar importante em NPs, onde o a percentagem de átomos da superfície pode chegar a cerca de 20%.¹³ A absorção de fótons pelo TiO₂ massivo é bem conhecida¹⁶⁻¹⁸ e depende essencialmente de suas diferentes fases cristalinas. A fase anatase (A) apresenta um E_g indireto de 3,2 eV, enquanto a fase rutilo (R) apresenta um E_g direto de 3,0 eV.¹⁹⁻²¹ A fase A tem um limiar de energia para o *band gap* direto de 3,8-4,0 eV.^{21,22} Apesar de bem conhecidos os limites mínimos dos E_g para ambas fases, os valores de energia onde há a maior probabilidade de absorção não são muito discutidos. A menor energia de um fóton para gerar portadores de carga com maior probabilidade é em torno de 4,0 eV para ambos polimorfos do TiO₂.²³⁻²⁵

Já o comportamento da absorvidade de radiação das duas fases difere bastante. A fase A apresenta um comportamento de bordas de Urbach, no qual os coeficientes de absorção aumentam exponencialmente com o aumento da energia dos fótons em todas as temperaturas

medidas, Figura 5.²³ Em contraste, a fase R deixa de apresentar um comportamento acentuado de Urbach a temperaturas a partir de menos de 100K, mostrando um estreitamento na borda de absorção, Figura 5 A dependência exponencial da absorvidade da A é muito mais pronunciada do que na R em todas as temperaturas. Provavelmente a formação de éxcitons autoaprisionados na A (a R apresenta a formação de éxcitons “livres”)²⁶ esteja relacionada à presença de mais imperfeições no cristal e/ou dispersões maiores de mínimos de energia na banda de condução da A.²³

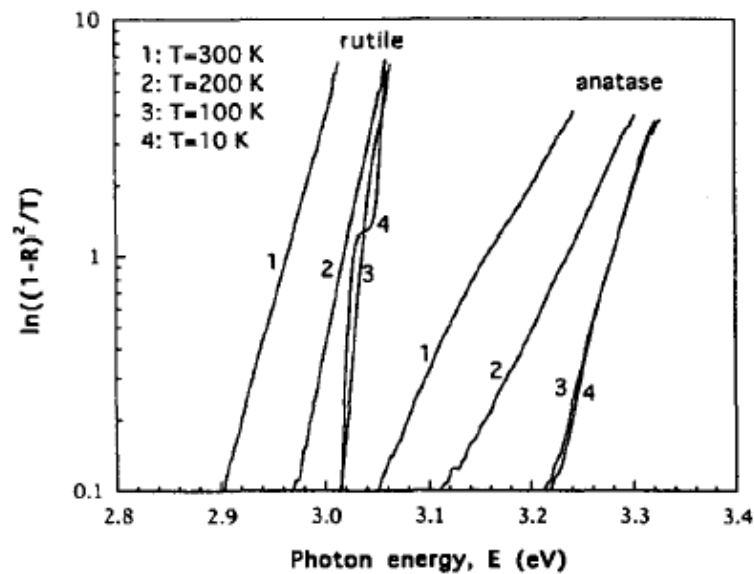


Figura 5. Espectro de absorção óptica em uma escala logarítmica (representada como função de $\ln[(1-R)^2/T]$ onde R= refletância e T= transmitância) em função da energia do fóton incidente medido a 300K, 200K, 100K e 10K.²³ Reproduzido com permissão da Elsevier.

Já no caso de NPs de TiO_2 com menos de 10 nm, efeitos de confinamento quântico foram discutidos por diversos grupos.²⁷⁻³⁵ Para maiores detalhes sobre os efeitos quânticos de tamanho em NPs de semicondutores, ler o artigo de revisão de Trindade *et. al.*³⁶ Todavia, a existência de efeitos de confinamento quântico em NPs de TiO_2 ainda gera debates interessantes na literatura. Alguns autores propuseram que o deslocamento para o azul no espectro de absorção de nanopartículas em relação ao material massivo é devido a mudanças na estrutura de bandas do TiO_2 com dimensões nano.^{31,33} Por exemplo, Satoh e colaboradores prepararam através da hidrólise ou termólise de $\text{Ti}(\text{acac})\text{Cl}_3$ (acac= acetilacetato) NPs de TiO_2 ultrapequenas dentro de dendrímeros.³³ Utilizando esta metodologia os autores obtiveram NPs com tamanhos variando entre 0,7 e 1,7 nm. A medida que os diâmetros das partículas diminuem, o espectro de absorção dos materiais preparados apresentou um

deslocamento para o azul, Figura 6. Em contraponto a esta interpretação, outros trabalhos atribuem o deslocamento hipsocrômico observado em NPs de TiO_2 a transições diretas no semicondutor tipicamente indireto e não ao aumento do *band gap* oriundo das dimensões diminutas do cristal.²⁸

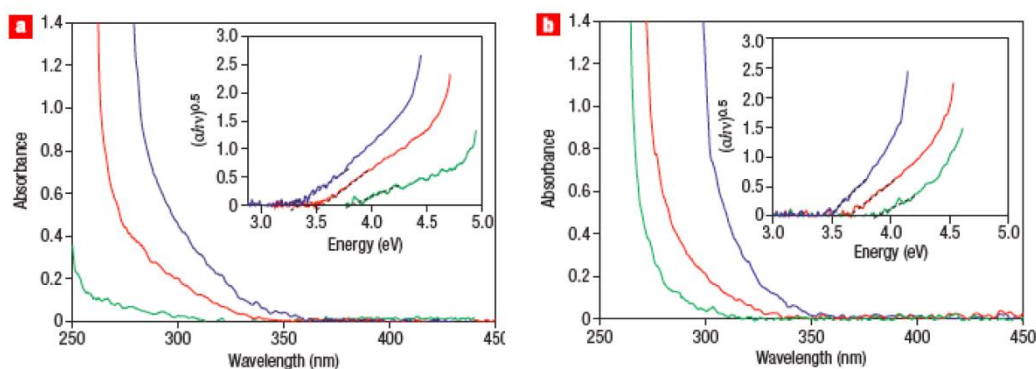


Figura 6. Medidas de absorção de radiação UV-Vis de NPs de TiO_2 crescidas em dendrímeros DPA G4 através da a) hidrólise e b) termólise de $\text{Ti}(\text{acac})\text{Cl}_3$. As linhas em verde, vermelho e azul representam as NPs com 0,7, 1,4 e 1,7 nm respectivamente. Os gráficos inseridos em cada figura representam as aproximações de T_{auc} ³⁷ para cada uma das amostras. Reproduzido com permissão da Nature Publishing Group.³³

A medida que o tamanho das partículas de semicondutores diminui, a quantidade de átomos superficiais torna-se cada vez mais considerável. Como conseqüência, a absorção de radiação pela superfície também começa a contribuir mais fortemente nas propriedades fotofísicas das NPs. Os estados eletrônicos da superfície devem ser diferentes da estrutura de bandas do material massivo pela formação de estados de superfície. O truncamento da rede cristalina do material massivo sempre origina a formação de novos estados eletrônicos associados a reconstrução da superfície ou a presença de átomos com sítios de ligação não preenchidos. Devido à dificuldade de se medir isoladamente a absorção de luz pela superfície não se sabe claramente sobre sua contribuição na absorção de luz em nanoestruturas.¹³ O comportamento de absorção de luz por superfícies de monocristais de TiO_2 R (110) foi investigado por Omote e colaboradores³⁸ a partir de medidas de espectroscopia ótica de segundo harmônico (SHG). Os autores puderam observar uma grande anisotropia da absorvidade ótica devido a variações observadas na dependência angular do sinal de SHG em função da energia e da polarização dos fótons incidentes. Estes comportamentos do sinal de SHG diferem significativamente abaixo e acima de uma energia limiar de $\sim 3,5$ eV, sugerindo a presença de estados de superfície próximas a este limiar de energia.

2.2 TRANSPORTE E APRISIONAMENTO DE CARGAS

Para que o TiO_2 apresente atividade fotocatalítica, após ao fenômeno de absorção da radiação, é necessário que os transportadores de cargas atinjam a superfície do semicondutor com alta eficiência e que sejam estabilizados pelos átomos superficiais. Neste cenário é, portanto, necessário entender como os elétrons e buracos se movem pela rede até atingir a superfície. É igualmente importante conhecer as escalas de tempo relativas da separação (quebra do éxciton), termalização, transporte e aprisionamento das cargas fotogeradas. Também é imprescindível saber em quais sítios da superfície do semicondutor os portadores de carga são aprisionados e se o local do aprisionamento favorece ou não as reações redox. Nas próximas sub-seções serão detalhados cada um destes eventos que ocorrem no TiO_2 após a formação do par e^-/h^+ .

2.2.1 Éxcitons

A maior parte dos esquemas fotocatalíticos considera que as cargas fotogeradas são transferidas de forma “independente”, isto é, sem que estejam intimamente ligadas na forma de um par e^-/h^+ .¹³ Este postulado é provável em materiais massivos, entretanto em NPs esta consideração pode não ser real. Assim sendo, é importante conhecer a dinâmica de transporte e aprisionamento de éxcitons gerados pela promoção de elétrons da BV para a BC. A relação entre as propriedades excitônicas e as propriedades fotocatalíticas ainda é pouco conhecida, provavelmente em virtude das dificuldades em se caracterizar a termalização, os tempos de vida, a cinética de transporte, o aprisionamento e o aniquilamento dos éxcitons.

O par e^-/h^+ do TiO_2 A é geralmente considerado como autoaprisionado.^{19,23,39-44} Os éxcitons da A são autoaprisionados por causa de uma grande relaxação da rede no estado excitado, fato que impede separação de cargas ou a aniquilação do éxciton.⁴² O par e^-/h^+ autoaprisionado do TiO_2 A massivo é estável desde 5 até 200K e decai radiativamente, não apresentando fotoluminescência acima de 200K.¹⁹ Além disso, Watanabe e colaboradores sugeriram, a partir de medidas de fotoluminescência resolvida no tempo de monocristais de A,^{43,44} que os estados excitados autoaprisionados provavelmente são formados quando os e^- são promovidos com energias próximas ao E_g e que a irradiação de energias maiores que o *band gap* promovem a separação dos portadores de cargas. Portanto, a separação de cargas na A parece ser oriunda do processo de termalização dos e^- na BC. Por sua vez, considera-se que os éxcitons na R são “livres”,^{23,41} ou seja, a rede cristalina ao redor não é alterada suficientemente pela geração do éxciton e por si só leva à formação de estados aprisionados

independentes (quebra do par e^-/h^+). A não relaxação da rede cristalina da R após a excitação pode ser explicada pelo fato do tamanho do éxciton na R ser muito maior que a célula unitária, minimizando as distorções da rede e favorecendo a quebra do par e^-/h^+ ou a recombinação.¹³ Uma consequência das diferenças entre os estados excitônicos da A e R é a forma como eles são aniquilados. Na fase A o aniquilamento do par e^-/h^+ é tipicamente radiativo enquanto na R o decaimento é quase exclusivamente por processos não radiativos (na forma de fônons).

2.2.2 Separação de cargas do par e^-/h^+

Após a excitação do semicondutor, os pares e^-/h^+ devem ser separados espacialmente para gerar portadores de carga “independentes”, os quais, em um segundo momento, deverão migrar a superfície para que as reações fotocatalíticas possam ocorrer. Quando formadas, estas espécies não se encontram necessariamente em seu estado de mínima energia, mas decaem termicamente a suas respectivas bordas das bandas. Os elétrons e buracos antes de perder a energia termicamente são chamados de "quentes". O fenômeno de decaimento térmico é conhecido como termalização e será tratado na seção 2.2.3.

No TiO_2 puro, a probabilidade de geração de portadores de carga separados é maior quanto mais "quentes" são os buracos e elétrons fotogerados.⁴³ Outros fatores que facilitam a quebra do éxciton são a alta constante dielétrica do TiO_2 ¹³ e a aplicação de um campo elétrico.⁴⁵

2.2.3 Termalização de cargas

Um cenário ideal para a fotocatalise seria que toda a energia utilizada para gerar os portadores de carga pudesse ser aproveitada nas reações redox. Este caso pode ser exemplificado da seguinte forma: Um fóton com energia maior que o E_g do semicondutor pode ser usado para produzir buracos com pouca "profundidade" e elétrons altamente "quentes" na banda de condução do TiO_2 com alto poder de redução ou vice versa, gerando buracos profundos com grande potencial oxidante e elétrons com energia próxima a borda da banda de condução. Infelizmente há pouca possibilidade de obter vantagens de uma excitação supra *band-gap* para efeitos fotocatalíticos utilizando semicondutores puros. O excesso de energia potencial, oriunda da excitação com energias maiores que o *band-gap*, é perdida rapidamente pela termalização das cargas. Os portadores de carga dissipam a energia excedente na rede cristalina através de um forte acoplamento com os fônons. Portanto, um maior entendimento

da termalização de elétrons "quentes" e buracos "profundos" pode ajudar a compreender como utilizá-los antes que decaiam as bordas das bandas.¹³

É senso comum na literatura que o tempo de termalização de elétrons quentes na BC do TiO₂ seja em torno de 10 ps.^{46,47} Por sua vez, o decaimento de elétrons quentes na banda de condução em NPs de TiO₂ diferencia-se do material massivo. Usualmente determina-se o tempo de decaimento térmico dos e⁻ através de medidas que seguem a dinâmica de injeção de cargas na BC por meio da excitação de corantes adsorvidos na superfície de NPs de TiO₂.¹³ Os estudos da dinâmica de elétrons injetados na BC do TiO₂ a partir de moléculas corantes excitadas são de extrema importância para o entendimento de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), Figura 7.⁴⁸ Van de Langemaat e colaboradores obtiveram indícios do transporte de elétrons não termalizados em eletrodos revestidos com filmes porosos de TiO₂ com o complexo corante Ru[LL'(NCS)₂], [(L) ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, (L') 2,2'-bipiridil-4,4'-carboxilato de tetrabutylamônio].⁴⁹ Cerca de 80% dos e⁻ provindos de NPs de TiO₂ aderidas diretamente ao eletrodo coletor [vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO)] não estavam completamente termalizados.

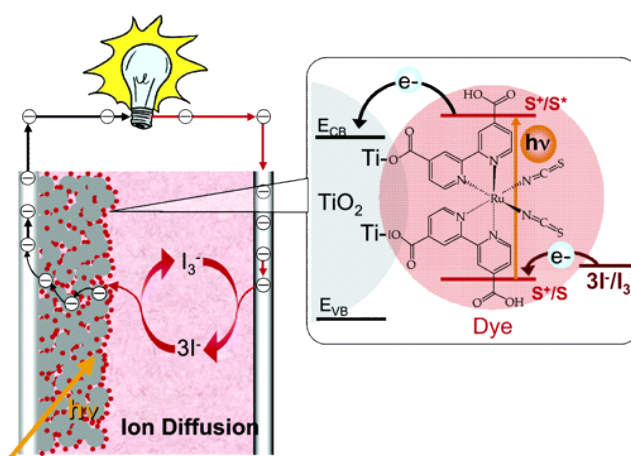


Figura 7. Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corantes (DSSC).

Um corante excitado transfere elétrons para a BC do TiO₂, os quais são conduzidos até o circuito externo através de partículas de TiO₂ interconectadas. Os elétrons que chegam até o contra-eletrodo reduzem íons I₃⁻ à I⁻, que difundem até o corante oxidado e o reduzem novamente. O esquema em destaque mostra a transferência eletrônica de um corante de Ru²⁺ excitado para a banda de condução do TiO₂.⁴⁸ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

Algumas discrepâncias sobre a velocidade de termalização de e⁻ em NPs de TiO₂ podem ser observadas na literatura. Através de medidas de espectroscopia terahertz resolvida no tempo (TRTS) determinou-se que a termalização de e⁻ injetados na banda de condução de NPs de

TiO₂ P-25⁵⁰ (P-25) pela excitação do corante *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxi)-rutênio (II) (Ru N3 ou Ru 535) com pulsos de 400 nm por 100 fs dura cerca de 300 fs.⁵¹ Por sua vez, Willig et al determinaram, por medidas de absorção do transiente ultra-rápidas, que elétrons injetados pela excitação de um corante a base de perileno na BC de TiO₂ nanoparticulado decaem em uma escala de tempo de 10 ps.⁴⁷

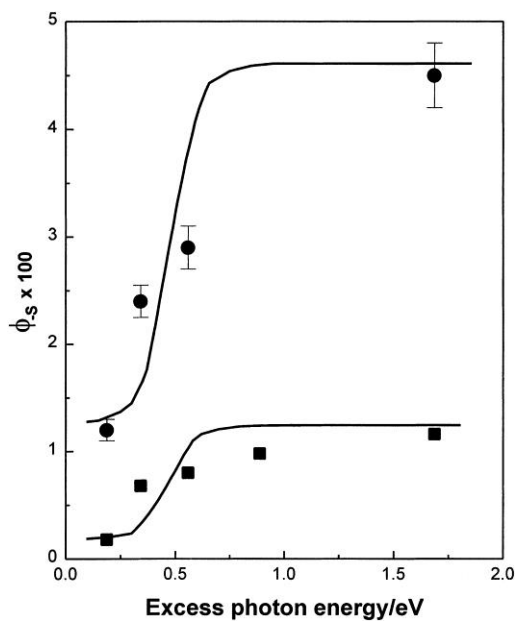


Figura 8. Rendimentos quânticos da oxidação de salicilato ϕ_s em função do excesso de energia de excitação [calculada pela relação $E^* = hc(\lambda^{-1} - \lambda_{bg}^{-1})$ onde λ_{bg} é o comprimento de onda mínimo de absorção do TiO₂]. Os pontos na forma de círculos representam os experimentos realizados com uma [salicilato] = 66,7 μM e os quadrados com uma concentração de 8,32 μM .⁵² Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

As medidas de termalização de buracos no TiO₂ são oriundas geralmente da excitação direta de seu *band-gap*. Entretanto, esta metodologia tem complicações adicionais devido ao processo concomitante de termalização dos e⁻ na BC. Mesmo assim, muitos grupos propõem que a termalização das cargas positivas na BV do TiO₂ não é completa, sendo precedida de reações redox na superfície⁵² ou aprisionamento dos buracos.⁵³⁻⁵⁵ O grupo de Coloussi foi um dos primeiros a sugerir que buracos profundos na BV de NPs de TiO₂ são transferidos a adsorbatos antes de termalizar completamente.⁵² Neste trabalho, foi mostrado que o rendimento quântico (RQ) de oxidação de íons salicilato aumenta em função da energia excedente de excitação (energia acima do *band-gap*) do TiO₂, Figura 8. Serpone e colaboradores também propuseram que transportadores de carga não termalizados estão provavelmente envolvidos em reações redox na superfície do P-25.⁵⁶ No trabalho de Serpone e colaboradores foi mostrada a dependência da eficiência fotônica relativa em função do

comprimento de onda para a oxidação de fenóis. Os autores observaram que as energias das transições permitidas para o TiO_2 se correlacionavam com as maiores eficiência quânticas do sistema e que a seletividade se alterou em função do comprimento de onda utilizado, sugerindo que diferentes portadores de carga estavam envolvidos nas reações redox.

Por sua vez, Tamaki e colaboradores verificaram a formação de buracos aprisionados “profundamente” através de experimentos de absorção do transiente.⁵³ Através da excitação de NPs de TiO_2 A ($\lambda = 266$ e 355 nm) foi observada uma rápida formação de lacunas pela absorção do transiente em 550 nm (assinalada como buracos aprisionados em níveis de energia muito abaixo da borda da BV).⁵⁷ O tempo de formação dos buracos profundos foi de 200 ± 50 fs, demonstrando que os h^+ foram aprisionados antes de termalizar completamente.

2.2.4 Transporte de cargas

Os conceitos de difusão de cargas e mobilidade são relacionados a propriedades macroscópicas como o movimento em um gradiente de concentração ou em um campo aplicado. Em contraste, o transporte de cargas ou “salto” de cargas pode ser pensado como um fenômeno de “sítio-para-sítio”, decorrente das propriedades locais destes “sítios”.¹³ Os tópicos desta seção descreverão o estado da arte relacionado ao transporte de cargas pontuais no TiO_2 até que estas atinjam a superfície para realizar possíveis reações redox. É importante aqui abrir um parênteses para explicar brevemente o conceito de massa efetiva dos portadores de carga (EMA), a qual é largamente utilizada para discutir o transporte de cargas em semicondutores.

A teoria EMA considera a massa efetiva de uma partícula como a massa que uma partícula parece ter no modelo semi-clássico de transporte em um cristal. Tomemos como exemplo elétrons e lacunas em um cristal clássico. De acordo com esta teoria pode-se considerar que os portadores de carga respondem a campos elétricos e magnéticos como se fossem quasipartículas e sua massa depende do plano cristalino em que viajam.⁵⁸ Ignorando-se anisotropias nos cristais, os portadores se comportam como partículas no vácuo, mas com massas distintas do respectivo portador livre. A massa efetiva (m^*) é normalmente determinada em unidades ordinárias de um elétron (m_e). Os valores de m^* geralmente estão na ordem de $0,01$ a $10 m_e$, porém podem ser maiores ou menores.⁵⁸ Além disso, quanto maior for o valor de m^* melhor será a aproximação dos portadores como partículas semi-clássicas, ou seja, as partículas são mais localizadas e possuem uma maior resistência para se mover de um sítio da rede cristalina para outro.¹³

A massa efetiva dos e^- (m_e^*) no TiO_2 é bastante utilizada para modelar o transporte destes portadores. Muitos estudos de dinâmica de elétrons na BC do R utilizam valores determinados por outros grupos. Na R, a m_e^* de elétrons “livres” na BC podem ser dominados pelo caráter de estados aprisionados dos e^- . Yagi e colaboradores determinaram o m_e^* dos estados aprisionados por estudos de efeito Hall em monocristais de R levemente deficientes em oxigênio.⁵⁹ De acordo com medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), estes monocristais de R apresentaram estados Ti^{3+} intersticiais doadores de e^- . O valor obtido para a m_e^* destes elétrons à 20K foi de 7~8 m_e , mostrando também uma significativa anisotropia na rede cristalina. Além disso, acima de 50K a m_e^* dos estados doadores na R aumentou ainda mais por causa do aumento do espalhamento originado por fônons. Os dados obtidos de m_e^* por Yagi et al. foram corroborados por Hendry e colaboradores.⁶⁰ Eles observaram que os valores da massa efetiva de pólarons variavam de acordo com a direção cristalina medida em monocristais de R através de medidas de TRTS. Foram obtidos valores de m_e^* de 2 m_e ao longo da direção (100) e de 15 m_e ao longo da direção (110). A análise das m_e^* na A, por sua vez, é mais complicada devido a não existência de monocristais desta fase com alta qualidade. Entretanto, Tang e colaboradores determinaram, através de medidas condutividade e de efeito Hall de filmes finos de TiO_2 , que elétrons na banda de condução da A têm condutividades como em bandas metálicas ($m_e^* \approx m_e$).⁴² Em contraste, no mesmo estudo, os autores indicaram que a condutividade em filmes finos de R é devida à excitação de pequenos estados polarônicos, resultando em valores de m_e^* de ~ 20 m_e . O resultado reportado no estudo de Tang para a m_e^* na A foi confirmado experimentalmente^{61,62} e teoricamente⁶³ por outros grupos. Entretanto há discordâncias na literatura, tendo sido reportado um valor estimado de $m_e^* \approx 10m_e$ para nanopartículas de TiO_2 A.²⁹

Por sua vez, existem poucos trabalhos que determinam a massa efetiva de buracos (m_h^*) para os diferentes polimorfos do TiO_2 . Acredita-se que a massa efetiva de uma lacuna no TiO_2 R seja menor que de um e^- na BC desta mesma fase.⁶⁴ No caso da A, alguns grupos utilizaram a teoria EMA para inferir os valores das m_h^* nesta fase. A primeira estimativa do valor de massa efetiva de buracos na A foi reportada por Korman e colaboradores utilizando NPs de TiO_2 .³¹ Eles determinaram um valor de $m_h^* = 2m_e$, considerando que $m_e^* = 9m_e$. Toyoda e colaboradores estimaram através de medidas de espectroscopia fotoacústica que a $m_h^* \sim 0,01m_e$.³⁵ A baixa m_h^* observada levou os autores a interpretar que buracos em nanocristais

de A são deslocalizados pela banda de valência. Outro trabalho produzido por Enright e colaboradores também reporta valores baixos de $m_h^* = 0,9 \pm 0,8 m_e$.²⁹

Transporte de elétrons no TiO₂

Muito esforço foi dedicado ao estudo do transporte eletrônico na BC do TiO₂. Discute-se muito na literatura se os e⁻ são transportados devido a processos de aprisionamento/liberação.^{49,65-77} Diversos trabalhos teóricos^{65,78-91} e experimentais⁹²⁻⁹⁸ publicados tentaram modelar o transporte eletrônico no TiO₂.

Salfasky estimou a velocidade de deslocamento de elétrons em um filme fino de NPs (20 nm) de TiO₂ A misturado a um polímero condutor poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) em função da ação de um campo elétrico.⁹⁹ Um valor de $4 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ foi encontrado para a velocidade de deslocamento, sendo este cerca de duas ordens de grandeza menor que a velocidade de deslocamento térmico considerando-se uma $m_e^* \sim 10 m_e$.¹³ Portanto, de acordo com este estudo, o transporte de portadores de carga é predominantemente realizado através de processos térmicos, orientados levemente pelo campo elétrico aplicado.⁹⁹ O transporte eletrônico depende crucialmente da morfologia e tamanho dos cristais do material estudado. Excluindo o TiO₂ amorfo, a presença de interfaces e de altas áreas específicas se tornam fatores limitantes do transporte eletrônico.¹³

O transporte de elétrons em filmes porosos de NPs de TiO₂ foi inicialmente pensado como sendo um processo controlado por aprisionamento e liberação de portadores de estados de aprisionamento. Por exemplo, de Jongh e Vanmaekelbergh estudaram o transporte eletrônico em eletrodos porosos de P-25 através de medidas de espectroscopia de fotocorrente modulada usando radiação de 350 nm para excitar o semiconductor.⁶⁷ Pela análise dos dados obtidos, os autores sugeriram que o transporte é limitado pelo aprisionamento e liberação dos elétrons em estados da superfície ou nos contornos de grão entre as partículas de P-25. Seguindo a mesma linha de pensamento, Wahl e Augustynski propuseram que o transporte é limitado através de saltos entre estados aprisionados, sendo este fenômeno minimizado pelo preenchimento destes estados por elétrons (autodopagem) injetados na BC através de corantes em uma DSSC.⁷⁷ A autodopagem sugerida pelos autores se origina nos primeiros eventos após começar a iluminação do dispositivo, onde boa parte dos elétrons injetados pelo corante no semiconductor preenchem os estados aprisionados da superfície/contornos de grão. Foi estimada a necessidade de uma densidade de $\sim 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ para que houvesse a autodopagem,

sendo o excesso de cargas nas partículas neutralizado pela camada de Helmholtz de cátions do eletrólito ao redor do TiO₂.

Seguindo um raciocínio similar ao da autodopagem, van de Lagemaat e Frank modelaram o transporte eletrônico através de filmes porosos de NPs de TiO₂ por um modelo de aprisionamento/liberação.⁷⁵ Entretanto, a aproximação matemática utilizada para simular os dados experimentais foi modificada, sendo adicionada a sua formulação uma distribuição de energias dos estados aprisionados que explica uma dependência observada entre a densidade de corrente (J_{sc}) e o número de e⁻ (Q) injetados no semicondutor (uma lei de potências que relaciona J_{sc} a Q , $J_{sc} \propto Q^{2,6}$). Em um segundo momento, Frank e colaboradores perceberam que o modelo previamente proposto não explicava bem suas observações de que elétrons não aprisionados contribuíam consideravelmente na J_{sc} das DSSC.⁴⁹ A aproximação proposta foi o da caminhada aleatória (*random-walk approach*), o qual foi muito efetivo na descrição dos fenômenos observados.

Entretanto, a maioria dos estudos realizados sobre o transporte de e⁻ na BC do TiO₂ foram conduzidos visando compreender os fenômenos envolvidos no funcionamento de DSSC, Figura 7. Nestes casos a condução de e⁻ difere muito do caso onde há formação de pares e⁻/h⁺, pois a injeção de e⁻ de corantes no TiO₂ gera um excesso de cargas negativas no semicondutor. Desta forma, a dinâmica de transporte de e⁻ deve diferir bastante no caso de processos fotocatalíticos. Existem poucos exemplos que discutam a dinâmica de portadores de carga originados pela excitação direta do TiO₂. Estudos teóricos de Dupuis e colaboradores^{83-85,100} examinaram o transporte de elétrons e lacunas em A e R massivos, utilizando a teoria de Marcus/Holstein para saltos de polarons, Figura 9. Os resultados obtidos por este grupo estão apresentados nas tabelas I para elétrons e tabela II para buracos. Os autores concluíram que os saltos dos e⁻ na fase rutilo devem ser menos custosos energeticamente que na fase anatase, particularmente na direção (001) onde a R apresentou um transporte adiabático e a A uma natureza diabática. Estas inferências obtidas teoricamente foram corroboradas por medidas de condutividade de 4 pontas realizadas na superfície de TiO₂ (110).¹⁰¹

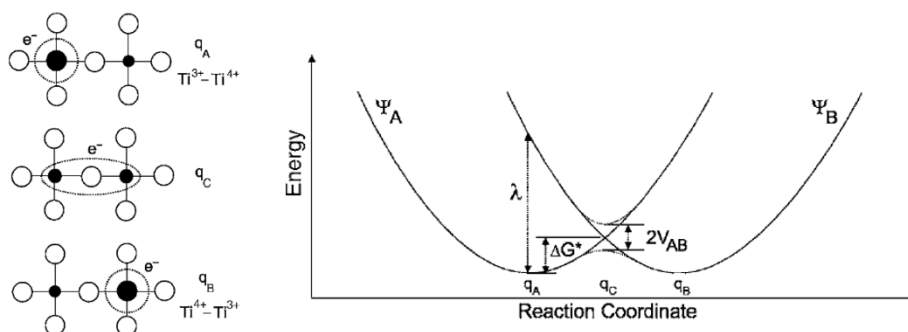


Figura 9. Modelo utilizado para calcular a energia de ativação dos saltos de e^- de um sitio Ti^{3+} a outro Ti^{4+} da BC do TiO_2 . À esquerda está um esquema representando o salto de um elétron no estado Ψ_A (q_A no desenho) para o estado Ψ_B (q_B no desenho). A direita está o diagrama de coordenada da reação em função da energia para a transferência do elétron do estado Ψ_A para o Ψ_B passando por um estado intermediário q_C . ΔG^* é a energia de ativação do salto de um estado à outro.⁸³ Reproduzido com autorização da American Physical Society.

Tabela I. Parâmetros cinéticos obtidos teoricamente por Deskins e Dupuis⁸³ para a transferência de elétrons utilizando a teoria de Marcus/Holstein no TiO_2 . ΔG^* é a energia de ativação, k_{et} é a velocidade de transferência dos e^- , D é o coeficiente de difusão e μ é a mobilidade dos e^- .

Fase	Direção no Cristal	ΔG^* (eV)	Modo de Transferência	k_{et} (s^{-1})	D (cm^2/s)	μ ($cm^2/V.s$)
R	<001>	0,09	Adiabático	$7,65 \times 10^{11}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-2}$
R	<111>	0,31	Não adiabático	$3,66 \times 10^6$	$1,91 \times 10^{-8}$	$7,42 \times 10^{-7}$
A	<100>	0,30	Não adiabático	$3,68 \times 10^7$	$2,71 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-5}$
A	<201>	0,30	Não adiabático	$1,73 \times 10^8$	$1,27 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^{-5}$

Tabela II. Parâmetros cinéticos obtidos teoricamente por Deskins e Dupuis⁸⁴ para a transferência de buracos utilizando a teoria de Marcus/Holstein no TiO₂. ΔG^* é a energia de ativação, k_{et} é a velocidade de transferência dos h⁺, D é o coeficiente de difusão e μ é a mobilidade dos h⁺.

Fase	Direção no Cristal ^(a)	ΔG^* (eV)	Modo de Transferência	k_{et} (s ⁻¹)	D (cm ² /s)	μ (cm ² /V.s)
R	A	0,55	Não adiabático	$3,75 \times 10^2$	$6,60 \times 10^{-13}$	$2,57 \times 10^{-11}$
R	B	0,25	Adiabático	$1,41 \times 10^9$	$9,22 \times 10^{-7}$	$3,59 \times 10^{-5}$
R	C	0,16	Adiabático	$4,17 \times 10^{10}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-3}$
R	D	0,25	Adiabático	$1,36 \times 10^9$	$4,18 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-4}$
R	E	0,62	Não adiabático	$2,13 \times 10^2$	$3,45 \times 10^{-13}$	$1,34 \times 10^{-11}$
A	A	0,59	Não adiabático	$2,04 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-19}$	$1,27 \times 10^{-17}$
A	B	0,51	Não adiabático	$5,40 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-16}$	$4,01 \times 10^{-15}$
A	C	0,52	Não adiabático	$1,43 \times 10^3$	$4,14 \times 10^{-12}$	$1,61 \times 10^{-10}$
A	D	0,17	Adiabático	$3,91 \times 10^{10}$	$4,77 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-3}$
A	E	0,59	Não adiabático	$4,63 \times 10^9$	$1,34 \times 10^{-11}$	$5,22 \times 10^{-10}$

a) O significado de cada direção indicada pelas letras nas diferentes polimorfos pode ser vista na Figura 10.

Transporte de buracos no TiO₂

Apesar da grande importância do transporte de buracos para as reações fotocatalisadas por semicondutores, poucos trabalhos foram realizados visando compreender este fenômeno. Os estudos mais citados relacionados ao tópico são os do grupo de Dupuis.^{84,85,100} Utilizando a teoria de Marcus/Holstein os autores encontraram que o transporte de buracos na R é predominantemente adiabático e que os valores de energia de ativação (E_a) são aproximadamente o dobro se comparado com o transporte de eletrônico. Além disso, as distorções da rede cristalina ao redor dos buracos foi mais pronunciada que dos e⁻ excitados.

Os diferentes caminhos para os buracos dentro da rede cristalina propostos no estudo podem ser visualizados na Figura 10.

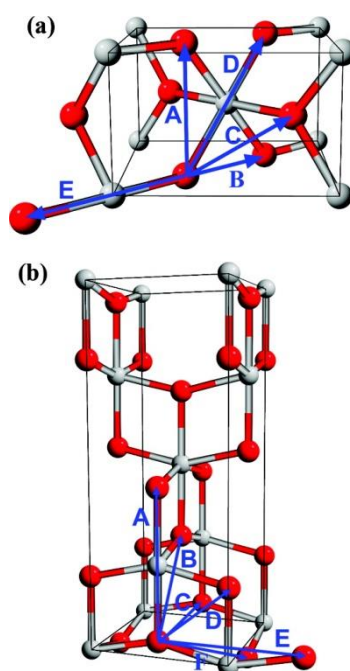


Figura 10. Diferentes caminhos considerados para estudar o salto de buracos entre os oxigênios envolvidos no transporte destes portadores através da teoria de Marcus/Holstein por Deskins e Dupuis.⁸⁴ A figura 10a mostra o caso da fase rutilo e a 10b a fase anatase. Reproduzido com autorização da American Chemical Society.

Alguns poucos trabalhos experimentais ajudam na discussão sobre o transporte de lacunas. O trabalho de Grela et al., já discutido na seção de termalização de buracos, propôs que buracos atingem muito rapidamente e são transferidos para íons salicilato antes de termalizar completamente em NPs de TiO₂ com menos de 5 nm.⁵² Outro estudo reporta a mobilidade de buracos em fotoeletrodos de TiO₂ R (001), medida por SHG resolvida no tempo.¹⁰² Foi observado que os buracos levam cerca de 25 ps para difundir para a superfície, independentemente do potencial aplicado e da eletrólito utilizado. A partir das medidas de SHG resolvida no tempo, determinou-se uma velocidade de deslocamento dos buracos de $4 \times 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$. A comparação deste valor com o obtido por Salafsky⁹⁹ para a velocidade de deslocamento do elétron, pode-se concluir que os buracos se deslocam cerca de 10 vezes mais rápido pela rede que os elétrons.

2.2.5 Aprisionamento de cargas

Além do processo de aprisionamento/liberação de cargas ser importante no transporte dos portadores através do TiO₂ (como discutido nas seções anteriores), ele pode determinar a

reatividade da superfície para reações redox. A captura de e^- ou h^+ pode influenciar positivamente na atividade do fotocatalisador, ajudando na separação de cargas, seção 2.2.2, ou propiciando sítios de aprisionamento na superfície do TiO_2 que promovam as reações redox. Por outro lado, o aprisionamento pode ser prejudicial caso aumente a probabilidade de recombinação ou se o local onde ocorre o aprisionamento seja pouco reativo. Além disso, o poder redox dos portadores de carga pode diminuir se as energias de aprisionamento forem muito altas, assim como seu transporte pode ser retardado.¹³ A velocidade em que os eventos de aprisionamento e liberação ocorre também é de suma importância para a otimização de fotocatalisadores a base de TiO_2 .

Aprisionamento de elétrons no TiO_2

Local de aprisionamento dos e^- : Acredita-se que os elétrons são aprisionados na rede do TiO_2 na forma de centros Ti^{3+} , apesar do grau de localização deste elétron ainda não ser bem entendido.¹³ A maior parte da comunidade científica considera que os elétrons preferem ser aprisionados na superfície do TiO_2 , independentemente de sua fase.^{28,103,104} Entende-se que os sítios superficiais Ti^{4+} que apresentam ligações pendentes (*dangling bonds*) são mais estabilizados por um elétron aprisionado do que um centro aceptor na parte massiva do semicondutor.³⁴ Entretanto, existem trabalhos experimentais¹⁰⁵⁻¹¹³ e teóricos^{85,100,114,115} que sugerem a existência de sítios de aprisionamento localizados no interior do material massivo ou na primeira camada subsuperficial. Dois grupos determinaram independentemente que os sítios de aprisionamento internos são oriundos de processos de tratamento térmico do TiO_2 e não são uma propriedade inerente do TiO_2 perfeitamente estequiométrico.^{109,112} Outros trabalhos reivindicam que os elétrons são aprisionados na interface entre duas partículas de TiO_2 ^{108,116,117} ou nos contornos entre grãos.¹¹⁸ Uma das melhores formas de se diferenciar os sítios de aprisionamento internos e superficiais é titular as armadilhas eletrônicas externas com um capturador de elétrons, sendo o O_2 o mais utilizado.^{103,104,112,113,119-127} Entretanto, esta técnica não é livre de críticas. Pode-se argumentar que o grau de deslocalização da função de onda de um elétron associado a um sítio de aprisionamento localizado logo abaixo da superfície pode ser suficiente para promover reações com capturadores de elétrons.¹³ Essa hipótese foi corroborada por Wendt e colaboradores.¹²⁸ Este estudo propôs, a partir de medidas de microscopia de varredura por tunelamento (STM) em monocristais de R (110), que sítios de aprisionamento intersticiais Ti^{3+} próximos a superfície têm o poder de dissociar moléculas de O_2 .

Szczepankiewicz e colaboradores propuseram que os elétrons fotoexcitados são aprisionados preferencialmente nos grupos OH superficiais do TiO_2 .^{113,124} Medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) obtidas em amostras de P-25 com a superfície parcialmente desidratada antes e depois de irradiadas por luz UV, Figura 11, mostraram o desaparecimento de uma banda de estiramento O-H em 3647 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda estreita em 3716 cm^{-1} . Os autores atribuíram a banda em 3716 cm^{-1} ao estiramento O-H em um grupo superficial do TiO_2 isolado $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}^-$. Além do trabalho de Szczepankiewicz, outros estudos de luminescência em NPs de A^{28} e R (110) monocristalino^{120,126} também sugerem que os elétrons preferem ser aprisionados em sítios superficiais ligados a O-H.

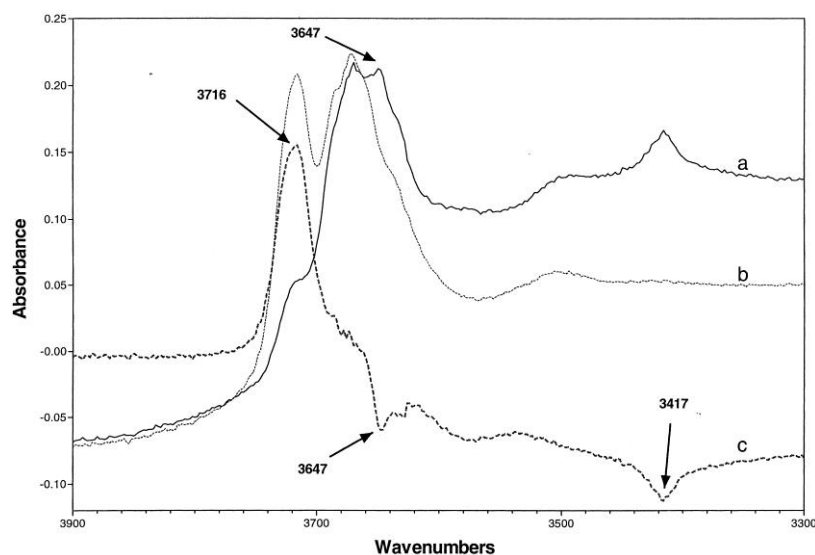


Figura 11. Efeito do tratamento de uma amostra de P-25 moderadamente desidratada com luz UV no espectro de FTIR medido sob vácuo. a) Antes de ser irradiada, b) após irradiação e c) espectro da diferença de b-a.¹²⁴ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

Afirmações sobre o grau de localização dos elétrons aprisionados, tanto na superfície quanto na parte massiva do TiO_2 , ainda são muito especulativas, uma vez que não existem métodos experimentais adequados para medir este fenômeno e os métodos teóricos de DFT ainda geram muitas incertezas.¹³ Recentemente, foram realizadas medidas de STM em monocristais de R (110) tentando resolver este problema. Minato et al.¹²⁹ observaram que sítios vacantes de oxigênio, considerados como possíveis locais de aprisionamento de e^- , são localizados e que claramente se tornaram deslocalizados ao serem ocupados por e^- .

Energia de aprisionamento de elétrons: O evento de aprisionamento diminui a energia potencial dos elétrons no TiO_2 . Energias de aprisionamento foram obtidas por diversos grupos

de investigação, com valores variando de 0,1 até 1 eV.^{121,130-134} As energias de elétrons aprisionados em sítios superficiais podem ser afetados por um campo elétrico (em sistemas fotoeletroquímicos, Figura 3a), pelas propriedades dielétricas e estruturais da região¹³⁵ ou por adsorbatos na superfície do TiO₂.¹³ Frequentemente uma distribuição de energias de aprisionamento é observada, provinda provavelmente de diferentes tipos de armadilhas.^{66-68,71,82,95,136-139} Não se sabe bem ainda porque existe uma distribuição de energias de aprisionamento de elétrons, mas especula-se que heterogeneidades sejam o motivo mais provável.¹³

Escalas de tempo de aprisionamento e estabilidade de elétrons aprisionados: Como mostrado anteriormente, muito se sabe sobre o tempo de termalização de elétrons (a termalização leva os elétrons a estados aprisionados) a partir de estudos de DSSC. Estes dispositivos permitem estudar o decaimento térmico de elétrons quentes pois os “buracos” são separados espacialmente dos elétrons, uma vez que estes se localizam no corante oxidado. Em geral, vários grupos concordam que o tempo de aprisionamento de elétrons é bastante curto, menor que picosegundos^{53,55,107,121,132} ou até menor que 100 fs.¹⁴⁰

Em contraponto ao rápido aprisionamento dos elétrons, os tempos de vida destes estados podem ser muito longos, especialmente se não estiverem na presença de capturadores de elétrons como o O₂. Os tempos de vida medidos dependem muito da amostra e das condições experimentais,²⁸ variando de centenas de picosegundos¹²¹ a meses.¹⁴¹ A estabilidade dos elétrons aprisionados pode ser controlada pela adição de capturadores de buracos. Por exemplo, Peiro e colaboradores mediram os tempos de vida de elétrons aprisionados em filmes de NPs de TiO₂ por espectroscopia de absorção do transiente.¹²³ Eles acompanharam o decaimento do sinal de absorção do transiente em 800 nm após a excitação com radiação com comprimento de onda de 337 nm, na presença de etanol (capturador de lacunas) e na ausência de oxigênio (capturador de elétrons), Figura 12. A Figura 12 mostra a absorção do transiente medida em função do tempo com diferentes concentrações de etanol. Percebe-se que a absorção em 800 nm, atribuída a elétrons capturados, decai rapidamente na ausência de etanol devido ao processo de recombinação do par e⁻/h⁺, apresentando um tempo de meia vida aproximado de 25 μs. Já na presença do capturador de h⁺, os tempos de meia vida aumentam cerca de 4 ordens de grandeza chegando a cerca de 0,5s, Figura 12.

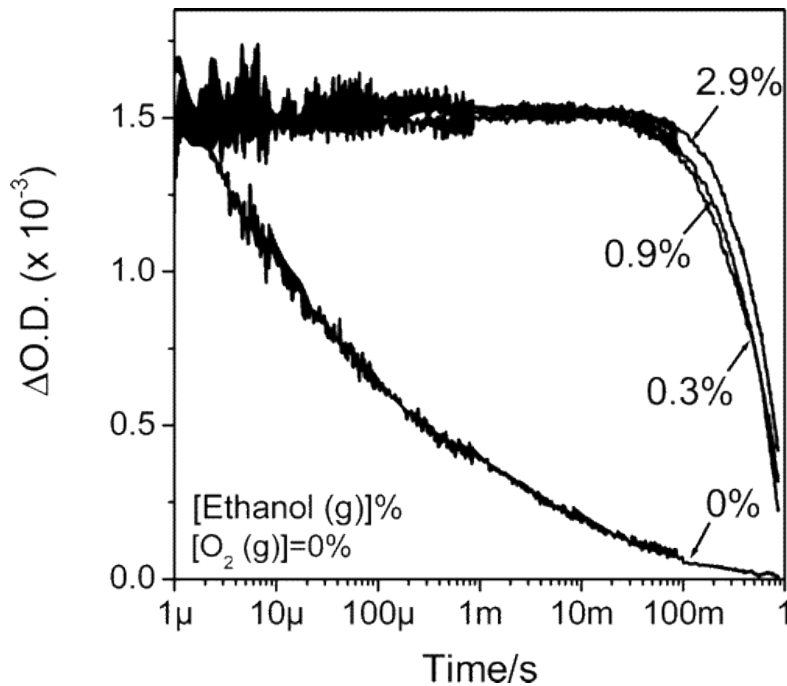


Figura 12. Variação da absorção do transiente de amostras de filmes de NPs de TiO_2 em função do tempo (comprimentos de onda de excitação 377 nm e de prova em 800 nm). As medidas foram realizadas em condições anaeróbeas e com diferentes concentrações de etanol gasoso.¹²³ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

Parece que as superfícies dos diferentes tipos de TiO_2 possuem algum tipo de mecanismo que permite armazenar um excesso de elétrons. Por exemplo, estados eletrônicos associados com íons Ti^{3+} na superfície de monocristais de TiO_2 podem ser considerados como sítios que mimetizam elétrons aprisionados neste semicondutor.¹⁴² Estes sítios se mostram estáveis indefinidamente em condição de ultra alto vácuo.¹⁴³ Estas observações destacam a habilidade da superfície do TiO_2 em estabilizar elétrons da BC por aprisionamento na ausência de capturadores de e^- .

Aprisionamento de buracos no TiO_2

Diferentemente da maior parte dos estudos da dinâmica de elétrons na BC do TiO_2 , o aprisionamento de buracos é investigado através da excitação direta do TiO_2 , pois não existem maneiras eficientes de se injetar buracos no TiO_2 . Entretanto, muitos trabalhos foram realizados tentando compreender este fenômeno importantíssimo para os processos fotocatalíticos.

Nesta sub-seção serão discutidos todos aspectos relativos ao aprisionamento de buracos no TiO_2 , como local, tempo de formação e estabilidade de sítios aprisionados.

Local de aprisionamento dos h^+ : Diversos grupos reportaram o aprisionamento de buracos na superfície de R e A,^{53,55,85,104-106,108,110,111,144-149} principalmente utilizando capturadores de buracos orgânicos, SCN^- e I^- . Análises de EPR reportadas por vários artigos indicam que os sítios mais prováveis de captura de lacunas sejam grupos $Ti^{4+}-O^-$ superficial, onde o buraco se localiza em um átomo de oxigênio insaturado.^{105,106,108,110,111,144-147} Thurnauer e colaboradores pesquisaram o aprisionamento de buracos na superfície do P-25 e R puro utilizando técnicas de EPR.^{106,108,147} Eles descobriram que a substituição dos H da superfície do TiO_2 por átomos de deutério não alterou a forma do sinal de EPR, enquanto que o enriquecimento da superfície com ^{17}O o alterou. A partir destas observações, puderam concluir que as lacunas não são aprisionadas em oxigênios protonados, sendo somente capturados por sítios aniônicos. Além disso, alguns grupos sugerem a formação de buracos aprisionados na camada sub-superficial.^{53,55,104,148,149}

Formação e estabilidade de buracos aprisionados: A captura de lacunas pela superfície do TiO_2 parece ocorrer na mesma escala de tempo que os elétrons são capturados. Yang e Tamai estimaram o tempo de aprisionamento de buracos em NPs de TiO_2 A.¹⁵⁰ Eles utilizaram a técnica de absorção do transiente resolvida no tempo, monitorando o sinal do transiente em 520 nm (atribuído à absorção de buracos) após a excitação com radiação com comprimentos de onda de 360 nm. Foi observado um tempo de meia vida de ~ 50 fs, assim como o total desaparecimento do sinal transiente na presença de SCN^- (capturador de lacunas). Também através de experimentos de absorção do transiente, Tamaki e colaboradores determinaram a escala de tempo de aprisionamento de lacunas “quentes” em torno de 200 fs.⁵³⁻⁵⁵ Nos 100 fs seguintes, os buracos decaíram termicamente para estados de captura mais energéticos.

As lacunas aprisionadas na superfície do TiO_2 se mostram estáveis até temperaturas de 180K quando elétrons não são capturados.^{110,111,147} Acima desta temperatura, os buracos são aniquilados pela recombinação com os elétrons na BC. A estabilidade dos buracos aprisionados no TiO_2 nanoparticulado pode ser muito diferente dos presentes em TiO_2 R monocristalino. Thomson e Yates realizaram experimentos adicionando um capturador de elétrons aprisionados ao TiO_2 excitado. Na ausência de capturadores de buracos verificou-se que o tempo de meia vida das lacunas aprisionadas variou de milisegundos a minutos, dependendo da fase e da forma do TiO_2 estudado.^{53-55,151}

2.3 REAÇÕES REDOX NA SUPERFÍCIE DO TiO₂ PROMOVIDAS PELA LUZ UV

Os processos mais importantes para a fotocatalise são as reações redox promovidas pelos portadores de carga oriundos do processo de excitação do semiconductor. Não se podem descartar as reações térmicas que, por ventura, possam ocorrer. Porém, a transferência de elétrons da superfície do semiconductor para espécies químicas ou fisissorvidas é o coração da fotocatalise heterogênea. Existem basicamente 4 tipos de reações de transferências de elétrons entre moléculas e o TiO₂: Reações de transferência de elétrons de moléculas adsorvidas para a BC do TiO₂ (injeção de elétrons de corantes excitados para a BC), transferência de elétrons excitados na BC do TiO₂ para moléculas captadoras de e⁻ (fotorredução de O₂ e redução da água a H₂), transferência de elétrons de moléculas adsorvidas para lacunas fotogeradas no TiO₂ (capturadores de buracos como os alcoóis) e transferência de buracos fotogerados para moléculas aceptoras.¹³

Por conveniência, entrarei em maiores detalhes em 3 reações específicas que estão envolvidas diretamente com a produção fotocatalítica de H₂. As seguintes reações serão abordadas: a transferência de elétrons excitados da banda de condução para a água, a transferência de elétrons da água para buracos na banda de valência do TiO₂ e a transferência de elétrons de alcoóis para a buracos na banda de valência do TiO₂. A última reação é importante para o trabalho, uma vez que alcoóis são bons capturadores de buracos, deixando os elétrons aprisionados disponíveis para reduzir a água a H₂ (veja texto sobre aprisionamento de elétrons).

Para uma visão mais geral de grande parte das reações possíveis envolvendo o TiO₂, sugiro fortemente a leitura do artigo de revisão de Henderson.¹³ Boa parte das discussões do estado da arte descritas nesta tese foram baseados neste excelente trabalho publicado em 2011.

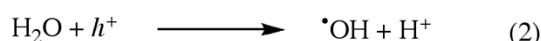
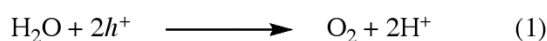
2.3.1 Aspectos gerais mecanísticos da reação de quebra da água a H₂

Como destacado no começo deste capítulo, a decomposição fotocatalítica eficiente da água em H₂ e O₂ é um dos grandes objetivos da fotocatalise atual. Entretanto, pouco se sabe sobre os mecanismos envolvidos em ambas reações de redução e oxidação da H₂O com os portadores de carga que migraram a superfície do TiO₂. Devido a dificuldades experimentais em se detectar as espécies intermediárias em experimentos típicos com NPs de TiO₂, os melhores estudos sobre o mecanismo em envolvido cada uma destas semireações redox foram

conduzidas em monocristais de TiO₂. Estes estudos relatam aspectos muito importantes relacionados com a transferência de elétrons de e para o TiO₂. Nos próximos tópicos serão discutidas as reações de oxidação promovidas pelos buracos, tanto para a água quanto para alcoóis, e a redução da água pelos elétrons excitados na banda de condução do TiO₂.

2.3.2 Oxidação da água

Em teoria, a fotoxidação da água deveria ser possível no TiO₂ monocristalino, porque o potencial de redução dos elétrons da água ou OH⁻ são mais positivos que o potencial máximo da banda de valência do TiO₂, Figura 2, independentemente da fase. O objetivo geral da reação de fotoxidação da água é convertê-la em O₂ utilizando buracos da BV, Esquema 2 reação 1. Todavia, é de suma importância que a água ou OH⁻ seja um doador de elétrons para a reação de oxidação. Neste caso, a formação de O₂ não é a essencial e a reação fundamental para a oxidação seria a transferência de um elétron para a formação de radicais HO•, Esquema 2 reação 2.



Esquema 2. Reações gerais de oxidação da água por buracos fotogerados no TiO₂.

Por mais simples que a reação 2, Esquema 2, pareça ela não ocorre instantaneamente na superfície do TiO₂. Salvador argumentou que buracos termalizados na superfície do TiO₂ não possuem energia potencial suficiente para oxidar a água ou grupos OH⁻.¹⁵² Ele chegou a estas conclusões após a análise de vários artigos na literatura. Seu principal argumento pode ser visualizado na Figura 13,¹⁵³ a qual mostra um diagrama com as energias de ionização dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio de diferentes espécies possivelmente envolvidas na reação 2, Esquema 2. À direita da Figura 13 pode-se observar os níveis de energia dos orbitais 2p dos grupos OH coordenados na superfície do TiO₂, medidos por espectroscopia ultravioleta de fotoemissão (UPS) contra o vácuo e “hidratados”. De acordo com o gráfico esquemático da Figura 13 a energia destes níveis é menor que a energia do topo da borda da BV do TiO₂, tanto dos grupos OH contra o vácuo como os “aquosos”. Essa constatação leva à conclusão de que os buracos irão preferir minimizar suas energias indo até o topo da BV ao invés de oxidar os oxigênios vindos da água.

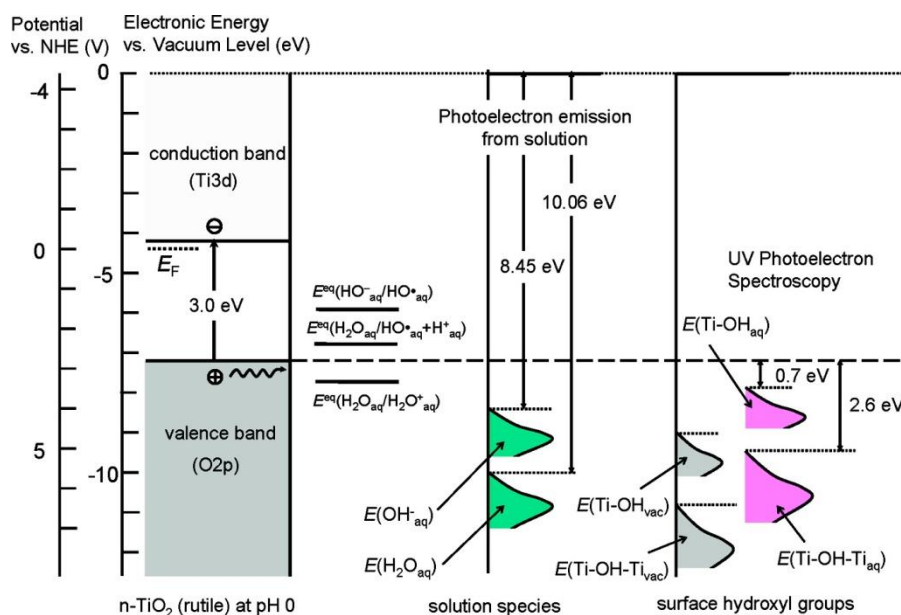


Figura 13. Níveis de energia dos estados 2p estimadas por UPS para várias espécies adsorvidas na superfície do TiO_2 , comparadas com as energias das bandas de valência e de condução do TiO_2 em pH 0. $E(\text{Ti-OH}_{\text{vac}})$ representa grupos OH terminais contra o vácuo; $E(\text{Ti-OH}_{\text{aq}})$ representa grupos OH terminais em uma interface com a água; $E(\text{Ti-OH-Ti}_{\text{vac}})$ representa grupos OH em ponte contra vácuo; $E(\text{Ti-OH-Ti}_{\text{aq}})$ representa grupos OH em ponte em uma interface com água; $E(\text{OH}_{\text{aq}})$ representa os estados 2p dos oxigênios de hidroxilas dissolvidas em água e $E(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}})$ representa os estados 2p dos oxigênios da água. Reproduzido com permissão da American Chemical Society.¹⁵³

O grupo de Nakato propôs um mecanismo de formação de O_2 que corrobora com as reivindicações de Salvador. Nakato e colaboradores sugeriram que a etapa fundamental para a fotoxidação da água envolve um ataque nucleofílico da água em um buraco aprisionado em um oxigênio triplamente coordenado na superfície do TiO_2 ¹⁵³⁻¹⁵⁵ e não a partir da reação direta da água/ OH^- adsorvida com buracos aprisionados na superfície. No mecanismo de ataque nucleofílico, variações da dinâmica na interface superfície/solvente podem proporcionar condições transitórias nas quais os níveis de energia dos buracos na BV e dos elétrons 2p dos oxigênios da $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ sejam compatíveis com a reação de oxidação.¹³

A adição de alcoóis de sacrifício para realizar a reforma fotoquímica,¹⁵⁶ é uma das estratégias utilizadas para o aumento da velocidade da reação de formação de H_2 . Como, aparentemente, a água não atua como capturadora de elétrons, a utilização de alcoóis é uma importante estratégia para evitar a acumulação de buracos no TiO_2 e, como consequência, a recombinação de buracos e elétrons.

2.3.3 Oxidação de alcoóis

Quando são adicionados agentes de sacrifício à água, como alcoóis, as velocidades de produção de H_2 aumentam drasticamente. Os alcoóis reduzem os buracos aprisionados na escala de ns,⁵⁴ cerca de 1000 vezes mais rápido que a água.¹²⁷ O rápido preenchimento das lacunas fotogeradas com elétrons diminui consideravelmente a velocidade de recombinação e aumenta o número de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador, favorecendo as reações de redução da água.^{7,157}

A foto-oxidação de alcoóis utilizando TiO_2 é uma das reações mais estudadas da fotocatalise. A maior parte do debate na literatura está no mecanismo pelo qual os alcoóis são oxidados, se pela transferência direta de elétrons para os buracos na BV ou por radicais $HO\cdot$.¹³ Esta seção discutirá a oxidação de metanol e etanol, dois dos alcoóis mais estudados na literatura.

Metanol: Estudos mecanísticos sobre a oxidação de metanol sugerem que a oxidação direta¹⁵⁸⁻¹⁶¹ ou indireta ($HO\cdot$),¹⁶⁰⁻¹⁶² dependendo da presença de água e da concentração de O_2 . O caminho reacional para a formação dos intermediários da oxidação, formaldeído e formato, também é motivo de controvérsias na literatura. Alguns grupos sugerem que a formação de ambos intermediários é via indireta.^{158,163,164} Por outro lado, o grupo de Lin propõe que a formação de aldeído fórmico é via buracos na BV e a oxidação à formato segue um mecanismo indireto.^{159,161} Essas conclusões foram tiradas a partir de análises de FTIR e espectrometria de massas *in-situ*, as quais evidenciaram que na ausência de O_2 a formação de formaldeído na superfície do TiO_2 foi majoritária, Figura 14a, enquanto que na presença de O_2 formatos são predominantes,¹⁵⁹ Figura 14b.

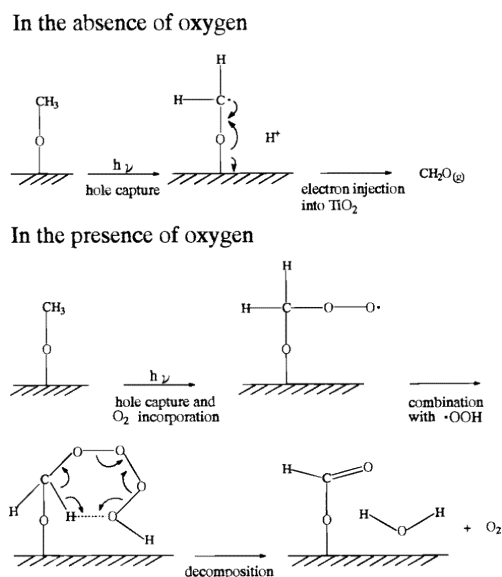
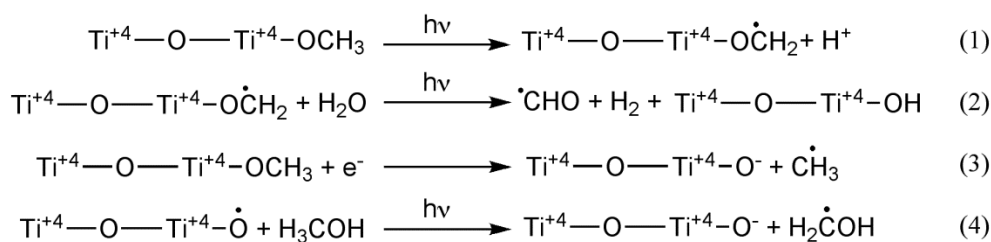


Figura 14. Prováveis mecanismos de fotooxidação de metanol sobre o TiO_2 a) na ausência de O_2 e b) presença de O_2 .¹⁵⁹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

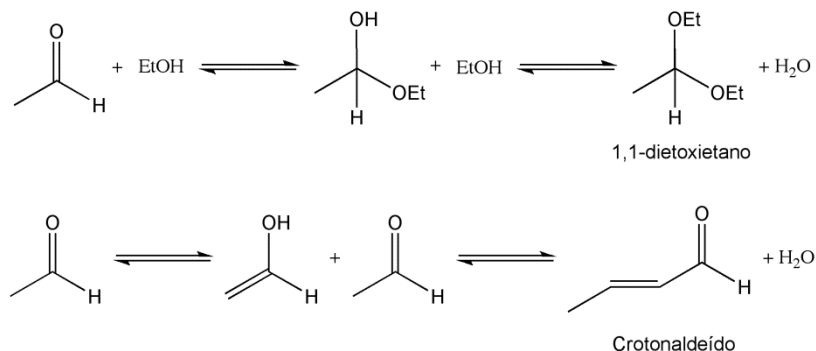
Alguns intermediários da oxidação fotocatalítica do metanol também foram detectados. Medidas de EPR a 1,9K foram utilizadas para seguir a formação dos produtos formados de oxidação de metanol sobre TiO_2 excitado com luz UV.¹⁶⁰ Detectou-se a formação de espécies radiculares $\cdot\text{CH}_2\text{O}-\text{Ti}^{4+}$, $\cdot\text{CHO}$ e $\cdot\text{CH}_3$ a partir da reação de metanatos adsorvidos no TiO_2 com buracos, Esquema 3 reações 1, 2 e 3. Quando metanol foi utilizado como capturador de buracos, somente houve a formação de radicais $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ pela captura de lacunas aprisionadas em sítios $\text{Ti}^{4+}-\text{O}\cdot$, Esquema 3 reação 4.



Esquema 3. Reações propostas para explicar os intermediários radiculares observados por EPR por Micic et al.¹⁶⁰

Etanol: Os intermediários mais comuns observados pela fotooxidação do etanol são acetaldeído,¹⁶⁵⁻¹⁷² ácidos carboxílicos/carboxilatos (acético e fórmico),^{161,165-171,173-175} mistura de isômeros de 2,3-butanodiol,¹⁷⁶ 1,1-dietoxietano¹⁷⁴ e crotonaldeído.¹⁷⁷ A oxidação total leva a formação de CO_2 , H_2O e H_2 . A formação de cada um destes produtos depende da concentração de O_2 no meio, a presença ou não de água e da temperatura de reação. Os

produtos 1,1 dietoxietano e crotonaldeído são originados por reações entre sub-produtos da oxidação do etanol. O 1,1-dietoxietano é o produto da reação de adição de duas moléculas de etanol a carbonila do acetaldeído, formando este cetal, Esquema 4. O crotonaldeído (2-butenal) é formado através de uma reação aldol entre duas moléculas de acetaldeído, Esquema 4.



Esquema 4. Reações de formação de acetal e crotonaldeído a partir de subprodutos da fotoxidação de etanol.

Na presença de oxigênio os principais produtos observados são o acetaldeído, os ácidos carboxílicos, CO₂ e H₂O. Na ausência de O₂, Lu e colaboradores observaram a formação de acetaldeído, acetal, ácido acético e uma mistura de isômeros do 2,3-butanodiol na fase líquida a partir da fotólise de soluções aquosas de etanol utilizando nanotubos (NTs) de TiO₂ com NPs de Pt adsorvidas.¹⁷⁶ Os autores propuseram que a formação do 2,3-butanodiol é devida a reação na fase líquida entre dois radicais CH₃•CHOH,¹⁶⁰ formados pela oxidação do etanol por buracos fotogerados. Os radicais que não desorveram da superfície do TiO₂ continuaram a ser oxidados seqüencialmente a aldeído acético, ácido acético e CO₂.

Muggli et al. estudaram a fotoxidação de etanol marcado com ¹³C em atmosfera de ar com P-25.¹⁶⁹⁻¹⁷¹ Através destes experimentos, utilizando etanol marcado isotopicamente, foi determinado que o CO₂ desprendido para a fase gasosa é oriunda do carbono-α. O mesmo foi observado em experimentos de fotólise de acetaldeído e ácido acético marcados isotopicamente. O acompanhamento *in-situ* por espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) da foto-oxidação de monocamadas de etanol sobre monocristais de R (110) em atmosfera de O₂ foram realizados por Jayaweera e colaboradores.¹⁷³ Neste trabalho, os autores propuseram que a oxidação de etóxidos ligados a grupos Ti⁴⁺ insaturados da superfície do TiO₂ é devida a formação de radicais O₂⁻, os quais abstraem um hidrogênio do carbono-α dos etóxidos. Este radical é então oxidado a aldeído por um buraco na BV do TiO₂, sendo o

aldeído rapidamente oxidado a carboxilato (único sinal de carbono observado por XPS). Entretanto os autores não deixam claro se a oxidação do acetaldeído adsorvido a ácido carboxílico é via oxidação direta de buracos ou através de radicais O_2^- .

2.3.4 Redução da Água a H_2

A maior limitação da reação de fotorredução em superfícies de TiO_2 parece ser a etapa de formação de H_2 . A adição de co-catalisadores metálicos na superfície do TiO_2 é uma estratégia muito utilizada para auxiliar a formação de H_2 (a adição de co-catalisadores será discutida na seção 2.4). Como no caso da foto-oxidação da água, o potencial de banda plana da BC do TiO_2 (especialmente no caso da A) está situado acima do potencial de redução de H_2O/H^+ a H_2 , sugerindo que a redução da água é possível. Entretanto, perdas de energia potencial por aprisionamento dos elétrons permanecem uma incógnita para este processo.¹³ É conhecido que sítios vagos de oxigênio na superfície de R (110) dissociam a água, Figura 15,¹⁷⁸ porém a preferência termodinâmica é pela recombinação para reformar a água, Esquema 5 reação 1 inversa, ao invés de formar H_2 , Esquema 5 reação 2.

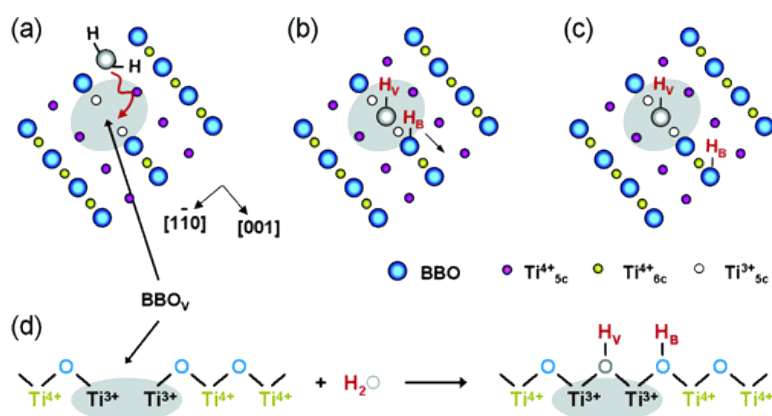
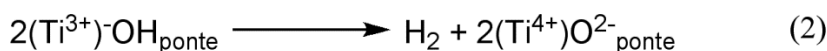
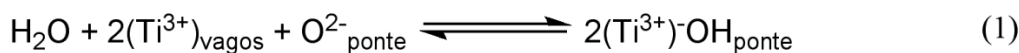


Figura 15. Figura esquemática simbolizando a dissociação da água sobre monocristais de R (110). a) Coordenação da água em um sítio (Ti^{3+}) vago de oxigênio em ponte O_{ponte}^{2-} , b) Dissociação da molécula de água, c) separação dos OH por difusão de H ao longo do plano (001) e d) visão lateral da reação ao longo da direção (001). BBO = oxigênios ligados em ponte, Ti^{4+}_{5c} = íons Ti^{4+} pentacoordenados, Ti^{4+}_{6c} = íons Ti^{4+} hexacoordenados e Ti^{3+}_{5c} = íons Ti^{3+} pentacoordenados.¹⁷⁹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.



Esquema 5. (1) Reação de dissociação da água promovida por sítios Ti^{3+} originados por vacâncias de O na superfície do TiO_2 e (2) reação de formação de H_2 e oxidação dos sítios Ti^{3+} . Adaptado do trabalho de Henderson.¹³

A não formação de H_2 quando todos componentes necessários (dois H^+ e dois elétrons na BC do TiO_2) estão muito próximos sugere barreiras cinéticas ou termodinâmicas para a formação deste composto utilizando TiO_2 puro.¹³ Um estudo da difusão de hidrogênios originados da dissociação da água sobre a superfície de R (110) em sítios vagos de O^{2-} , sugere que estes sítios podem não mimetizar apropriadamente elétrons fotoexcitados/aprisionados na superfície de TiO_2 .^{13,180} O estudo de Li e colaboradores mostra que a aproximação de 2 átomos de H pode ser a maior barreira para a formação de H_2 . A Figura 16, mostra imagens obtidas por STM que possibilitaram seguir o movimento de átomos de H pelas linhas de oxigênio ligadas em ponte na direção (001) do cristal. Os autores determinaram que a barreira energética para o salto do H de um oxigênio de 0,75 eV e que o mecanismo de transferência dos H é não clássico, provavelmente via tunelamento. Além disso, eles determinaram que os dois grupos OH_{ponte} formados, Esquema 5 reação 1, não são equivalentes, pois o H dissociado da água move-se primeiro que o ligado ao oxigênio da água.¹⁸⁰ Este último resultado indica que os sítios vacantes Ti^{3+} oriundos da falta de O^{2-}_{ponte} no R (110) retêm seu caráter “pré-dissociação da água”, somente sendo modificado após a difusão do outro H para longe.

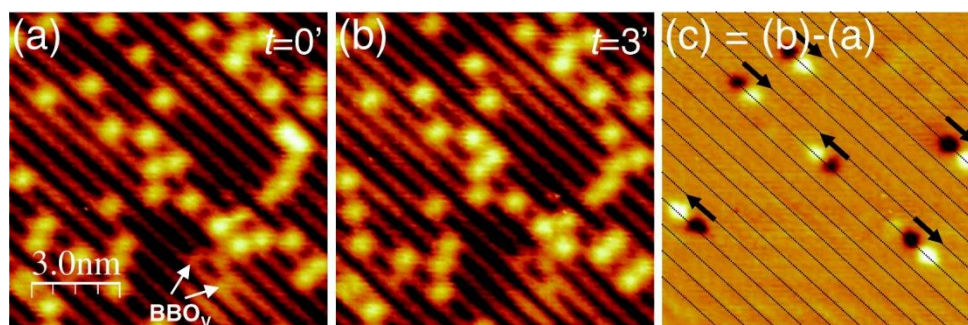


Figura 16. Imagens de STM (a e b) de R (110) recoberto com hidroxilas à 381K adquiridas com uma diferença de 180s. c) Imagem da diferença (b-a), os pontos escuros e claros indicam a posição inicial e final dos átomos de H, respectivamente. As setas negras indicam a direção da difusão dos H nas filas de O_{ponte} indicados pelas linhas pretas contínuas.¹⁸⁰ Reproduzido com permissão da American Chemical Society.

A habilidade de um elétron excitado para reduzir a água (ao contrário dos métodos que utilizam vacâncias que são modelos para elétrons aprisionados) em monocristais de R (110) foi estudada por Henderson e colaboradores.¹⁸¹ A Figura 17 mostra os dados de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) da superfície do R (110) com e sem água.

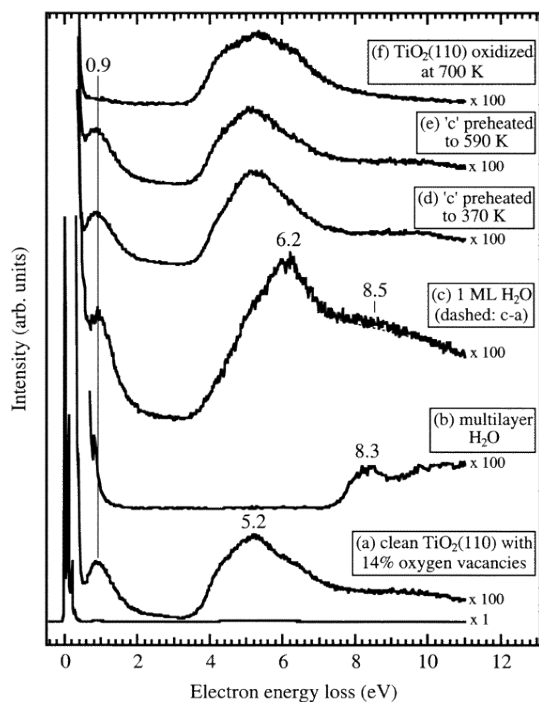


Figura 17. Espectros de EELS da interação de água e oxigênio sobre TiO_2 R (110) com 0,14 monocamadas de sítios sem oxigênio: a) Superfície limpa, b) multicamada de H_2O , c) uma monocamada de H_2O , d) uma monocamada de H_2O depois de aquecida a 370K, e) uma monocamada de H_2O depois de aquecida a 590K e f) uma monocamada de H_2O depois de exposta a O_2 à 700K. Todos os espectros foram obtidos à 120K.¹⁸¹ Reproduzido com permissão da American Chemical Society

O gráfico a) da Figura 17 corresponde à superfície limpa (com uma alta concentração de sítios vacantes) mostrando um sinal em 0,9 eV associado a eventos de excitação óptica de elétrons localizados em defeitos, a excitação de menor energia do R em 3 eV (*band gap*) e picos de transições permitidas entre bandas 4 eV (ombro) e 5,2 eV. A deposição de uma camada grossa de gelo sobre a superfície facilitou a medição do “*band-gap*” da água (7,2 eV) e o pico da transição HOMO-LUMO (8,3 eV), Figura 17 gráfico b. Com uma superfície recoberta com uma monocamada de H_2O , Figura 17 gráfico c, as transições da água pura são muito fracas. Entretanto o caso da monocamada apresentou outros dois aspectos muito importantes: O sinal dos defeitos não foi alterado pela presença da água, indicando que quase não há transferência de carga do Ti^{3+} para a água; segundo, a região das transições entre bandas foi sobreposta por um forte sinal em 6,2 eV, o qual desapareceu após a remoção térmica da água (Figura 17 gráficos d,e). Este sinal em 6,2 eV foi considerado por Henderson et. al.¹⁸¹ como sendo devido à transição de um elétron na BV do TiO_2 para o LUMO da água adsorvida (estado $4a_1$). Essa atribuição coloca o LUMO de uma molécula de água adsorvida 1,2 eV acima do nível de Fermi do TiO_2 . Esta energia é maior que a mínima da BC do TiO_2 e talvez seja muito alta para que haja a transferência de elétrons para a redução da água a H_2 .¹³ Além disso,

tentativas em se atingir fotoquimicamente essas transições (BV TiO_2 – LUMO $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$) com luz UV em monocristais de R (110) não resultaram em nenhuma evidência da redução da água.¹³ Portanto, pela análise da discussão desta sub-seção se deduz que a fotorredução da água em R (110) não ocorre pela transferência direta de elétrons a moléculas de H_2O adsorvidas, principalmente na ausência de um co-catalisador apropriado.

Os estudos mostrados até aqui não sugerem a formação de H_2 através de processos de fotorredução da água. Porém, existem evidências experimentais que o H_2 é originado pela redução de moléculas de água nas reações de fotólise de soluções aquosas de alcoóis utilizando TiO_2 com co-catalisadores de Au. Gärtner e colaboradores observaram efeitos cinéticos pela substituição isotópica de hidrogênios por deutérios muito mais pronunciado quando a molécula de água estava deuterada, Figura 18.¹⁸² Os experimentos realizados fotolizando misturas 1:1 de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CD}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mostraram pouca diferença na velocidade de evolução de H_2 , sendo ambas mais rápidas que nas reações de fotólise de misturas $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ e $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$, Figura 18. Portanto, a origem provável do H_2 observado na fotólise de soluções aquosas de alcoóis é a H_2O .

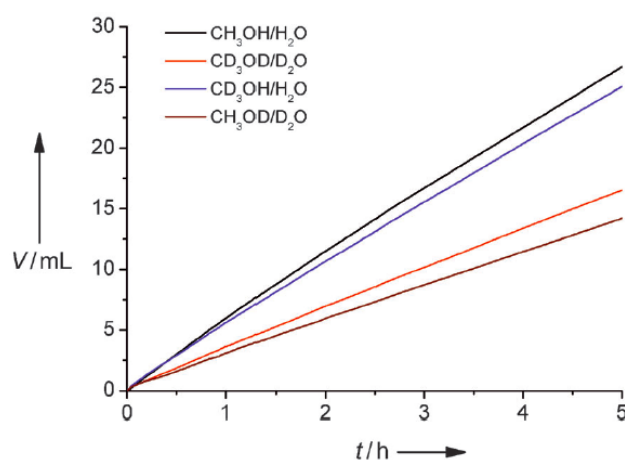


Figura 18. Comparação das velocidades de evolução de H_2 a partir da fotólise de diferentes combinações de misturas metanol e água 1:1 v/v, normais e deuteradas. As reações foram realizadas a 25°C , utilizando radiação de uma lâmpada de Xe e utilizando TiO_2 decorado com NPs de Au como fotocatalisador.¹⁸² Reproduzido com permissão da WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

2.4 COCATALISADORES METÁLICOS NA FOTOGERAÇÃO DE H_2

Muitos metais de transição, especialmente os metais nobres como Au e Pt, são amplamente utilizados como cocatalisadores para aumentar a atividade fotocatalítica na produção de H_2 .

Quando metais estão na superfície de um semiconductor, os elétrons que populam a banda de condução e que chegam na superfície do fotocatalisador migram para a interface com o cocatalisador e, depois, são aprisionados na banda do componente metálico.¹⁸³ Esse fato ocorre devido ao nível de energia de Fermi do cocatalisador ser menor que o da banda de condução do semiconductor, como ilustrado na Figura 19.¹⁸⁴ A adição de NPs metálicas na superfície de um fotocatalisador, além de diminuir o rendimento de recombinação dos portadores de carga na superfície do TiO₂, também aumentam as velocidades das reações redox envolvendo a redução da água.¹³

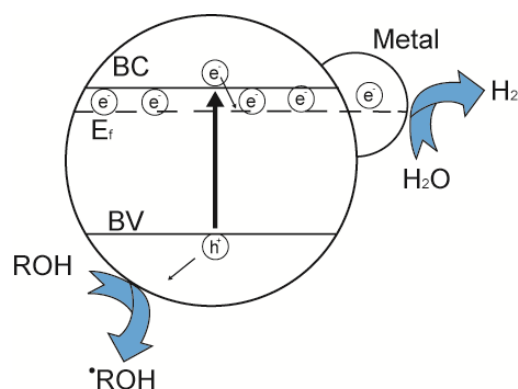


Figura 19. Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador. Adaptado do artigo de Sunbramanian et al.¹⁸⁴ com permissão da American Chemical Society.

Diversos trabalhos na literatura vêm reportando vários métodos para adicionar NPs metálicas como Au, Pt, Pd e Ni em semicondutores. Dentre os diversos métodos, os mais utilizados são a deposição fotoquímica, a co-precipitação, as técnicas de impregnação convencionais e os métodos coloidais.¹⁸³ No entanto, em todos os casos, existem deficiências para decorar e carregar uniformemente nanopartículas na estrutura interna e externa de um fotocatalisador. Dentre esses, a fotorredução *in situ*¹⁸⁵ tem se mostrado eficiente para decorar a superfícies de um fotocatalisadores. Entretanto, esta metodologia não proporciona uma boa homogeneidade em nanorelevos como em nanoporos e nanotubos, devido ao curto poder de penetração da luz UV nesses tipos de estrutura. Além disso, os métodos químicos citados acima podem contaminar a superfície do semiconductor e das partículas metálicas com impurezas oriundas dos precursores metálicos utilizados, alterando as propriedades fotocatalíticas do sistema.

Um método de deposição física de vapor (PVD) utilizado recentemente pelos grupos de pesquisa L₃Fnano e Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS para a formação de nanopartículas de Au em óleos vegetais¹⁸⁶ e líquidos iônicos^{187,188} despertou o interesse para a

formação de nanopartículas de Pt, Au, entre outros, sobre a superfície de NTs. Este método, conhecido como *sputtering*, foi usado recentemente com sucesso para depositar nanopartículas metálicas muito pequenas (0,5 - 5 nm) sobre a superfície de um fotocatalisador.¹⁸⁹ Este método é muito promissor, pois não deixa nenhum tipo de resíduo químico sobre o fotocatalisador e o co-catalisador, evitando assim a contaminação de sítios ativos para a fotogeração de H₂.

3. NANOTUBOS DE TiO₂ PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO

Com o advento da nanotecnologia e da nanociência na última década, foi lançada uma nova luz para solucionar os problemas do TiO₂ como fotocatalisador. A possibilidade de sintetizar uma vasta gama de nanomateriais a base de TiO₂ com novas propriedades físico-químicas provavelmente seja a chave para solucionar este desafio tecnológico. Atualmente existem diversas metodologias que permitem a síntese das mais variadas nanoestruturas, podendo-se facilmente modular as propriedades físico-químicas dos fotocatalisadores.¹¹ Neste cenário pode-se destacar a preparação de NTs de TiO₂ produzidos por anodização de Ti metálico, os quais apresentam uma ótima atividade como fotoeletrodos para reação de *water splitting*.¹⁹⁰

A síntese de nanotubos de TiO₂ por oxidação anódica de chapas de Ti metálico é uma alternativa muito interessante para produzir os fotocatalisadores. Estes apresentam diversas vantagens sobre as nanopartículas de TiO₂ utilizadas na produção de H₂ a partir da fotólise da água. Em geral, os fotocatalisadores clássicos utilizados são empregados na forma de suspensões, dificultando sua separação e posterior reutilização. Por sua vez, os NTs anódicos de TiO₂ encontram-se na forma de uma camada de alguns micrometros fixa na superfície de um substrato, facilitando sua remoção e reciclagem. Além da facilidade da manipulação e do menor potencial poluente destes sistemas, os nanotubos de TiO₂ apresentam melhores atividades fotocatalíticas em relação aos sistemas particulados usualmente utilizados.¹⁹⁰

A estrutura dos NTs de TiO₂ crescidos sobre o Ti por anodização pode ser amorfa ou cristalina, dependendo diretamente dos parâmetros usados como tempo de anodização, potencial aplicado e a taxa de subida do potencial.¹⁹¹ Por exemplo, em potenciais baixos, a estrutura do TiO₂ tende a ser amorfa, enquanto que em potenciais maiores ocorre a cristalização do TiO₂. Dependendo dos parâmetros de anodização, a estrutura cristalina formada pode ser anatase, uma mistura de anatase e rutilo ou somente rutilo. A adição de fluoretos ao eletrólito usado na anodização modifica completamente a morfologia do TiO₂

formado. A Figura 20a mostra um esquema da diferença entre a formação de um filme compacto (barreira) e de um filme de NTs ordenados enquanto a Figura 20b mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e do corte-transversal dos nanotubos de TiO₂ formados pelo processo de anodização a partir do Ti metálico. Em geral, a morfologia e a estrutura dos nanotubos são controladas diretamente pelas condições eletroquímicas (particularmente pelo potencial usado) e pela composição do eletrólito, em particular a concentração de F⁻, o pH da solução e a quantidade de H₂O no eletrólito.

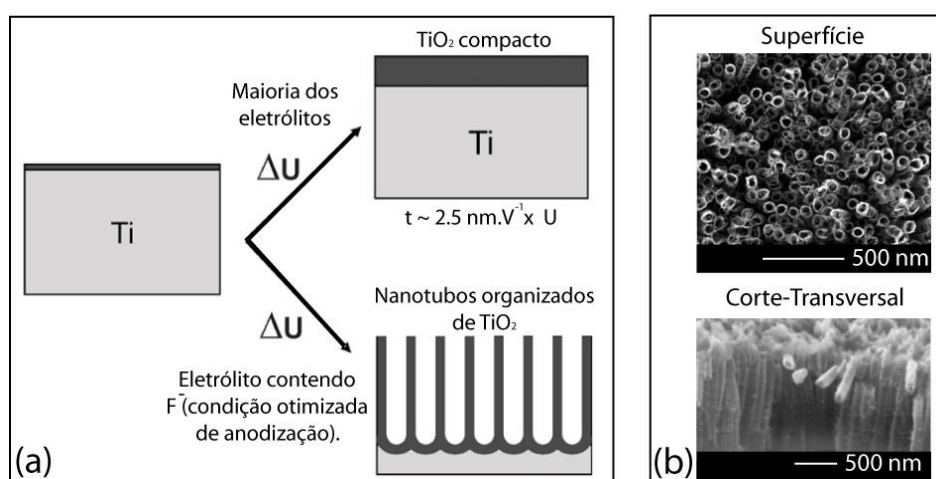


Figura 20. a) Desenho esquemático mostrando a dependência das condições de anodização (potencial aplicado e eletrólito) no controle da estrutura do TiO₂ formado, b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e do corte-transversal dos nanotubos de TiO₂ formados pelo processo de anodização a partir do Ti metálico Adaptado do artigo de Macak et al.¹⁹¹ Reproduzido com permissão da Elsevier.

Em uma aproximação simples, o crescimento anódico de óxidos sobre superfícies metálicas e a formação de nanotubos são governados pela competição entre a formação do óxido anódico, Esquema 6 reação a, e a dissolução química de óxidos pelos íons fluoreto, Esquema 6 reação b.



Esquema 6. a) semi-reação de oxidação de Ti metálico a dióxido de titânio (IV) e b) reação de dissolução do TiO₂ pela ação de íons fluoreto.

A reação a do Esquema 6, descreve a oxidação do anodo de Ti, *i.e* o crescimento do óxido na superfície do metal polarizado positivamente, como está mostrado no lado esquerdo da Figura 21, em um eletrólito sem F⁻. Além disso, o crescimento desta camada é controlado pelo

campo elétrico (E), auxiliando no transporte de íons (O^{2-} e Ti^{4+}) através do óxido. Como o sistema está submetido à aplicação de um E constante, o crescimento do óxido é limitado progressivamente devido o aumento da barreira dielétrica formada pela camada do TiO_2 .¹⁹¹ Na presença de fluoretos, o processo de oxidação se torna menos limitado devido à dissolução do óxido, como pode ser observado no esquema da Figura 21.

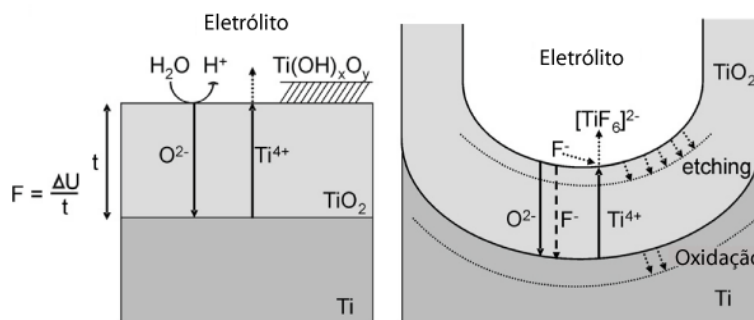


Figura 21. Processo de formação do TiO_2 anódico, sendo a imagem da esquerda a formação do TiO_2 sem a presença de íons fluoreto e a imagem a direita representa o crescimento do TiO_2 na presença de íons fluoretos. Adaptado do artigo de Macak et al.¹⁹¹ Reproduzido com permissão da Elsevier.

Este efeito deve-se principalmente a dois efeitos do F^- : *i*) a capacidade de formar o complexo TiF_6^{2-} solúvel no eletrólito, conforme a reação do Esquema 6b, e *ii*) o pequeno raio iônico que possibilita a penetração na estrutura do TiO_2 , e a possibilidade de ser transportado através do óxido com a aplicação do E . Além disso, o complexo formado pela dissolução do TiO_2 impede o aumento da barreira dielétrica oriundo do aumento da camada de óxido, possibilitando a formação de filmes mais espessos e de formato tubular.^{191,192}

Fica evidente a diferença de área de superfície de um sistema com um filme compacto e um sistema nanoestruturado. Comparando uma amostra cuja superfície tem 1 cm^2 e que está coberta com aproximadamente 10^{12} nanotubos com $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e diâmetro médio de 50 nm a área geométrica específica é de $\sim 1\text{ m}^2$, com uma amostra possuindo uma camada superficial compacta, a área específica é de aproximadamente 1 cm^2 . Para aplicações catalíticas e fotocatalíticas essa diferença é extremamente relevante, tendo em vista que as reações de transferência de carga ocorrem na superfície do catalisador.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo específico inicial da tese será estudar e otimizar a atividade fotocatalítica de NTs de TiO₂ puros produzidos por anodização para a geração de H₂ a partir da fotólise de soluções aquosas de metanol. Para tanto, foram estudados a influência dos parâmetros comprimento de tubo, fase cristalina e também a estabilidade fotoquímica dos NTs para a produção de H₂.

Após a otimização da atividade fotocatalítica dos NTs puros, o objetivo específico do trabalho será decorar os NTs de TiO₂ com cocatalisadores metálicos para aumentar a eficiência de geração de H₂ do sistema fotocatalítico. Para tanto foram desenvolvidas duas metodologias distintas e as apresentadas na literatura: *i*) a decoração *in situ* de NPs de Au coloidais durante o processo de anodização e *ii*) a deposição de NPs de Pt e Au pelo método físico de evaporação de metais chamado *sputtering*. Os materiais foram totalmente caracterizados e a atividade fotocatalítica de cada um dos sistemas para a produção de H₂ pela fotólise de soluções aquosas de alcoóis. Por fim, a eficiência quântica aparente do fotocatalisador mais promissor foi estudada com o intuito de comparar a eficiência do sistema fotocatalítico desenvolvido no presente trabalho com os relatados na literatura.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os solventes/reagentes etilenoglicol PA (Synth), NH_4F 99,9% (Synth), Ti 98,6% (grau 2), acetona PA (Vetec) e metanol PA (Vetec) e glicerina 99% (Merck) foram utilizados sem nenhuma purificação.

Os nanotubos de TiO_2 puros e decorados com metais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) em um equipamento JEOL modelo JSM 6060, e um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) JEOL JEM 1200ExII TEM. As análises de TEM de alta resolução (HRTEM) foram realizadas em um microscópio FEI Titan 80/300 corrigido com Cs e equipado com um analisador de EDX no INMETRO. As imagens de alto contraste em Z foram obtidas por Microscópio eletrônico de varredura por transmissão (STEM) utilizando um detector de campo escuro anular de alto ângulo. As análises de EDX foram realizadas no modo STEM, permitindo uma resolução espacial de nanômetros. Os mapeamentos químicos pelas linhas de emissão dos elementos foram realizadas com um espectrômetro de energia de prova no modo de varredura com canhão de emissão de campo (FEG).

As análises de difração de raios X com ângulo rasante (GI-XRD) foram obtidas na linha XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com aquecimento da amostra *in situ* com a temperatura variando de ambiente até 800°C. As medidas foram realizadas sob pressão atmosférica com um ângulo rasante de 0,25°.

As medidas de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram realizadas no acelerador Tandetron 3MV, localizado no Laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS. Foi usado um feixe de íons de He^+ com 1,2 MeV, com os detectores posicionados a 15 ° em relação ao feixe de íons. A quantificação do Au nas amostras de NTs de TiO_2 foi realizada a partir da curva de calibração do Au obtida pelas amostras com Au implantado com uma dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Os espectros de XPS foram obtidos em um equipamento convencional equipado com um analisador de energia hemisférico de alta performance da SPECSLAB II (Phoibos-Hs 3500 1A 50 SPECS, 9 canais) e uma fonte de excitação com monocromador de $\text{Al-K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$

eV) instalado no LNLS, Campinas-SP. As análises foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo pré-evacuada a uma pressão de base de $\sim 10^{-9}$ Pa e as análises foram realizadas em uma pressão de 10^{-7} Pa. Foram realizadas análises em passos de 0,5 e 0,2 eV para os espectros *survey* e espectros dos elementos individuais (Pt, Ti, C, F e O), respectivamente. A calibração foi realizada com a medida de uma fita de carbono analisando o sinal do C 1s correspondendo as ligações C-C / C-H no valor de energia de 285,0 eV. Os espectros foram analisados após a subtração do *background* Shirley usando uma curva de aproximação Gaussiana-Lorenziana (70-30 %) para ajuste dos picos através dos parâmetros padrão do software CasaXPS.

A quantificação do hidrogênio gerado foi realizada por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Agilent 6820 GC equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Uma coluna empacotada (1,75m) recheada com Porapak-Q 80/100 foi utilizada para separar os produtos e o gás de arraste utilizado foi argônio.

A quantificação de Pt por espectrometria de absorção atômica foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama Analyst 200, PerkinElmer, Singapore equipado com um corretor de fundo de deutério e uma lâmpada de cátodo oco de Pt (comprimento de onda de 265,95 nm e corrente de 30 mA). Os espectros de espectroscopia UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Visível, no modo de reflectância difusa.

2. PRODUÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

2.1 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ PUROS

Os nanotubos de TiO₂ foram produzidos pelo processo de anodização a partir do titânio metálico com diferentes tempos de anodização. O meio de anodização utilizado foi uma solução de etilenoglicol (ETG) com 10 % m/m de H₂O e 0,25 % m/m de NH₄F, com uma diferença de potencial de 20V.¹⁹³ A distancia entre o anodo de Ti e o cátodo de Cu utilizada foi de 10 mm. Depois da anodização as amostras foram lavadas com água destilada e secas com N₂ gasoso. As amostras secas foram tratadas termicamente a 400°C ou 580°C por 3 h em atmosfera de ar para cristalizar as amostras.

2.2 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ DECORADOS *IN-SITU* COM NANOPARTÍCULAS DE Au¹⁹²

As nanopartículas de Au foram sintetizadas pelo método do citrato¹⁹⁴ levemente modificado. Soluções de NPs com diferentes concentrações foram preparadas da seguinte forma: uma solução de partida de H₂AuCl₄ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (SP) foi diluída com água deionizada (DI) em três diferentes proporções. [$2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (18 mL de DI + 1 mL de SP), $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (10 mL de DI + 5 mL of SP) and $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (somente 10 mL da SP)]. As soluções, previamente preparadas, foram aquecidas até começarem a ferver e neste momento uma solução de citrato de sódio $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada. O volume da solução de citrato de sódio adicionado a sua respectiva solução de H₂AuCl₄ foi sempre igual ao volume de solução de partida de H₂AuCl₄ diluída. Todos os colóides preparados foram analisados por TEM e suas distribuições de tamanho determinadas pela contagem de no mínimo 300 partículas.

As amostras decoradas com NPs de Au *in-situ* foram produzidas pelo processo de anodização a partir do titânio metálico por 1,5 h. O meio de anodização utilizado foi uma solução de ETG com 10 % m/m de solução coloidal de Au preparadas com acima descrito e 0,25 % m/m de NH₄F, com uma diferença de potencial de 20V por 2h. Depois da anodização, as amostras foram lavadas com água destilada e secas com N₂ gasoso. As amostras secas foram tratadas termicamente a 400°C por 3 h em atmosfera de ar para cristalizar as amostras.

2.3 PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Au E Pt PELO MÉTODO DE *SPUTTERING*

Após o processo de produção dos NTs de TiO₂ puros, os fotocatalisadores foram decorados com co-catalisadores metálicos de ouro (Au, 99,95%) e platina (Pt, 99,5%) através do processo de *sputtering*. A decoração foi realizada em uma evaporadora Baltech, modelo MED 020. As amostras de NTs foram colocadas a 15 cm dos alvos e a pressão da câmara foi reduzida à 2×10^{-4} mbar. Em seguida a câmara foi parcialmente preenchida com Ar até uma pressão de trabalho de 2×10^{-2} mbar. A quantidade mássica dos co-catalisadores foi normalizada a partir do controle do tempo de deposição dos respectivos materiais com uma potência de 14 W em corrente contínua (CC) de 40 mA e uma tensão de 340 V.

3. MEDIDAS DE PRODUÇÃO DE H₂

As medidas fotocatalíticas foram realizadas em um reator fotoquímico desenvolvido no laboratório, Figura 22, Anexo 1. O fotorreator consiste em um recipiente cilíndrico de politetrafluoroetileno com volume de aproximadamente 120 mL com a amostra posicionada a uma distância de 60 mm de uma janela de quartzo com 20 mm de diâmetro. O área de exposição a radiação UV do fotocatalisador, uma película de NTs de TiO₂ sobre uma chapa redonda de Ti com 30 mm de diâmetro, foi de 1,23 cm² e delimitada por um anel de borracha que também fez a vedação do reator. As reações fotoquímicas foram realizadas em soluções aquosas de 2,4 mol.L⁻¹ de metanol ou 1,9 mol.L⁻¹ de glicerina com temperatura controlada entre 50-55°C. Antes de iniciar a fotólise, a solução foi desaerada borbulhando argônio por 45 min dentro do reator e depois tratada em um ciclo de vácuo/Ar de modo a remover os gases (N₂, O₂ e traços de outros gases) residuais. Foi utilizado como fonte de excitação um simulador solar da Oriel com potencia de 400 W com uma lâmpada de Xe-Hg, posicionado a uma distância de 10 mm da janela de quartzo do reator fotoquímico. Os gases produzidos foram analisados em função do tempo de exposição a radiação luminosa na superfície do fotocatalisador. A cada intervalo de 1h foi retirada uma alíquota de gás de 500 µL, através de um septo de borracha de silicone, e injetadas no cromatógrafo gasoso.

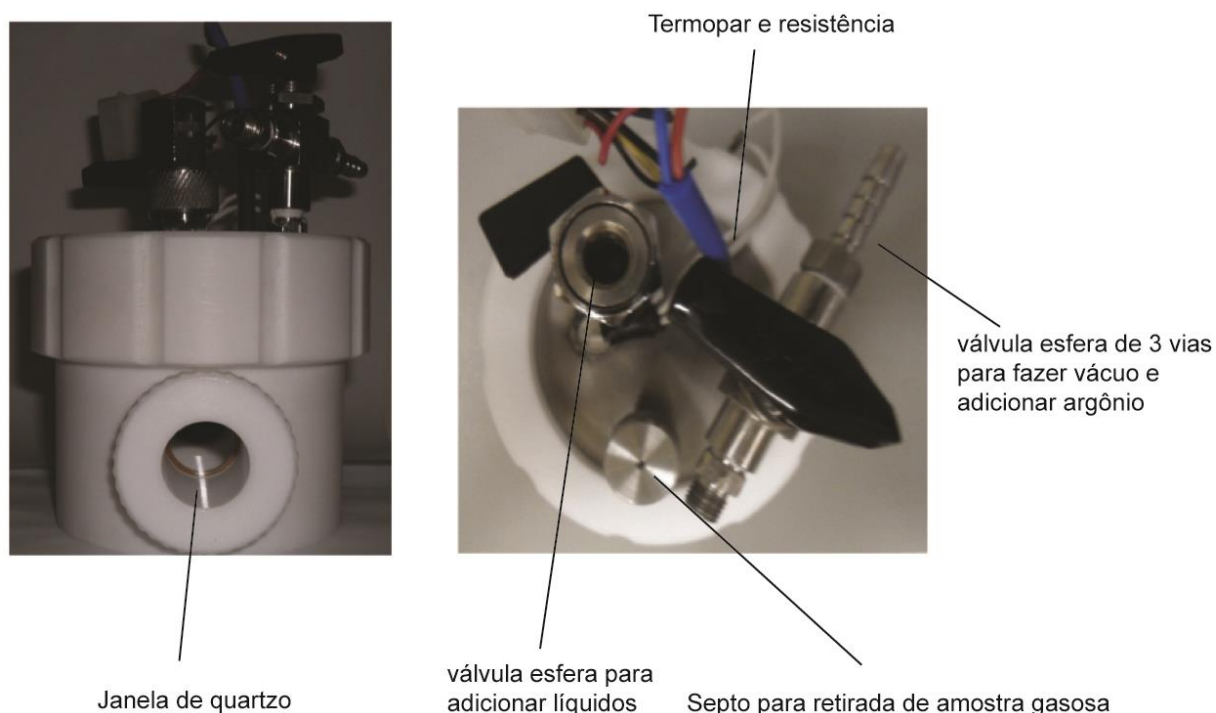


Figura 22. Reator desenvolvido para os experimentos de geração de H₂ por fotólise.

4. QUANTIFICAÇÃO DE Pt POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os seguintes parâmetros foram selecionados: largura da fenda espectral de 2,7 nm e altura de 1 nm. Um queimador convencional (fenda de 10 cm, chama de ar-acetileno) foi utilizado. As vazões de ar e acetileno utilizadas foram 8 e 2 L.min⁻¹, respectivamente.

Foi utilizada Água Milli-q (18.2 MΩ cm) para preparar todas as soluções e para diluir as amostras após o processo de extração. Reagentes de grau P.A forma usados (Merck, Alemanha). HNO₃ (65%) e HCl (37%) foram utilizados para a preparação de água régia. As soluções padrão de calibração foram preparadas pela diluição sequencial de uma solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ (Sigma-Aldrich, EUA). Para evitar a supressão do sinal por interferentes químicos, foram adicionadas soluções tampão espectroscópicas de Schinkel (1 mg.L⁻¹ de cloretos de cézio e lantânio, Merck) nos brancos, padrões e nas amostras problema.

O processo de extração da Pt dos NTs foi realizado dissolvendo as partículas metálicas depositadas por *sputtering* com água régia. A bolacha de Ti contendo os NTs foi colocada na tampa de um frasco de PP (50 mL, Corning EUA), no qual havia 4 mL de água régia. Ao fechar o frasco o próprio frasco limitou o diâmetro da amostra de NTs (2,8 cm) e a água régia ficou em contato com a superfície contendo os NTs de TiO₂. A amostra foi diluída e injetada no espectrômetro calibrado para a quantificação.

5. EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE

A eficiência quântica aparente da reação fotocatalítica para geração de H₂ foi avaliada pela razão entre o número de moléculas fotogeradas de H₂ e o número de fótons absorvidos.

Para quantificar o a intensidade do fluxo de fótons emitido pela lâmpada do sistema de iluminação nos comprimentos de onda 254, 313 e 365 nm, foi utilizada a técnica de actinometria de acordo com a seguinte metodologia:

Inicialmente, foram preparadas em três balões volumétricos de 50 mL de volume máximo (balões 1, 2 e 3), soluções contendo 3 mL de acetato de sódio 1 M (CH₃COONa), 3 mL de orto-fenantrolina 0,1 % (C₁₂H₈N₂) e 1 mL de fluoreto de amônia 1 M (NH₄F).

Cada balão volumétrico contendo essa solução foi recoberto com papel alumínio para evitar interferência luminosa do meio.

Balão volumétrico 1: No balão volumétrico 1 já contendo 3 mL de acetato de sódio 1 M, 3 mL de orto-fenantrolina 0,1% e 1 mL de fluoreto de amônia 1M, foi colocado 10 mL de ferrioxalato de potássio sem exposição a iluminação e guardado para ser o branco da reação.

Balão volumétrico 2: Na etapa seguinte, foram colocados 60 mL de ferrioxalato de potássio no reator de fotólise de quartzo e exposto em frente à lâmpada equipada com o respectivo filtro óptico (Newport) e irradiada por 60 segundos. Essa etapa foi realizada para que ocorra a fotodecomposição do ferrioxalato de potássio, onde Fe^{3+} é fotoreduzido em Fe^{2+} . A seguir, 10 mL foram colocados no balão volumétrico 2 já contendo a solução de 3 mL de acetato de sódio 1 M, 3 mL de orto-fenantrolina 0,1 % e 1 mL de fluoreto de amônia 1M. O ferro (II) produzido pela fotodecomposição do ferrioxalato de potássio é quantificado através da formação de um complexo com a orto-fenantrolina presente, formando fenontrolina ferrosa $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

Para determinar a eficiência quântica aparente do nosso sistema, uma solução fotocatalítica foi preparada e os NTs de TiO_2 imersos e irradiados com o simulador solar equipado com um filtros passa banda. Foi considerado que 100 % dos fótons que atingiram a superfície dos NTs foram absorvidos. Essa aproximação é válida devido aos NTs apresentarem diâmetro de ~100 nm e comprimento de ~4,6 μm .

Balão volumétrico 3: Na etapa final, foi repetida a mesma etapa do balão volumétrico 2, para verificarmos se há alguma variação com o tempo, na emissão de fótons pela lâmpada de Xe/Hg. Após o término dessas etapas, foram realizadas medidas de absorbância de UV/Vis das soluções dos balões volumétricos 1, 2 e 3. Usando a absorbância dessas soluções calculou-se a intensidade do fluxo de fótons emitidos pela lâmpada no comprimento de onda utilizado, equação 1.

$$N_{\text{hv}}(\text{quanta cm}^{-3}\text{S}^{-1}) = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{\frac{dt}{\phi}} \quad (1)$$

Onde ϕ representa o rendimento quântico da fotodecomposição de Fe^{3+} para Fe^{2+} que tem valor de 1,21 (moléculas de Fe^{2+} /quanta). A quantidade de íons de $[\text{Fe}^{2+}]$ é determinada pela equação 2.

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{Abs}(510 \text{ nm}) \times V_1 \times V_3}{10^3 \times V_2 \times l \times \epsilon(510 \text{ nm})} \quad (2)$$

onde,

$[Fe^{2+}]$ = Quantidade de íons Fe^{2+} formados durante a irradiação;

$Abs_{(510nm)}$ = absorvância (em 510 nm) da solução actinométrica irradiada por 60 s;

V_1 = volume total da solução de ferrioxalato de potássio irradiado por 60 s (10 mL);

V_2 = volume total da solução actinométrica (17 mL);

V_3 = volume da alíquota retirada da solução de ferrioxalato de potássio após a irradiação (10 mL);

l = caminho ótico da cubeta utilizada para a medida de absorvância (1,0 cm);

$\epsilon_{(510\text{ nm})}$ = coeficiente de extinção do complexo de $Fe(phen)_3^{2+}$ para 510 nm ($11100\text{ Lmol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$);

t = tempo de irradiação.

A eficiência quântica aparente (Φ_{ap}) do sistema fotocatalítico foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\Phi_{ap} = \frac{2 \times N_{\text{mols}} (\text{mols} \times \text{s}^{-1})}{N_{hv} (\text{quanta } \text{cm}^{-3} \text{S}^{-1})} \quad (3)$$

Onde,

Φ_{ap} = eficiência quântica aparente;

N_{mols} = números de mols de H_2 fotogerados por unidade de tempo;

N_{hv} = número de fótons absorvidos por unidade de tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. OTIMIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES A BASE DE NANOTUBOS DE TiO₂ PUROS

O primeiro passo do desenvolvimento consistiu na preparação e caracterização dos NTs. A Figura 23a mostra uma imagem típica de MEV da superfície das amostras anodizadas a 20V em soluções de NH₄F dissolvido em etilenoglicol por diferentes tempos. Independentemente do tempo de anodização, não foi observada nenhuma alteração na morfologia dos NTs de TiO₂. De modo geral, é possível observar uma pequena dispersão de forma e tamanho dos NTs de TiO₂, apresentando diâmetro total de aproximadamente 60 nm, diâmetro interno de aproximadamente 40 nm e diâmetro da parede de aproximadamente 10 nm.

As Figuras 23b-d mostram imagens de MEV dos cortes transversais das amostras anodizadas por 2, 4 e 20 horas, respectivamente, nas quais é possível observar a continuidade dos NTs de TiO₂ da superfície até a base. Também verifica-se uma homogeneidade do diâmetro ao longo da estrutura. Foi possível ajustar uma função linear do comprimento dos tubos em função do tempo de anodização. A Figura 23e mostra o ajuste linear do comprimento dos NTs de TiO₂ em função do tempo de anodização. Os dados ajustaram muito bem uma reta com um valor de mínimos quadrados $R= 0,995$. Desta relação, obteve-se a taxa de anodização dos nanotubos de TiO₂ formados em aproximadamente $0,72 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Os NTs de TiO₂ formados através do processo de anodização apresentam tipicamente estruturas amorfas. Quando submetidos ao processo de tratamento térmico (TT) são cristalizados nas fases anatase e/ou rutilo. A literatura mostra que NTs com TT acima de 280°C, em atmosfera de ar, começam a ser convertidos em anatase. Em temperaturas superiores a 450°C, numa mistura de anatase e rutilo e, a partir de 600°C, invariavelmente é observada 100% da fase rutilo.¹⁹¹

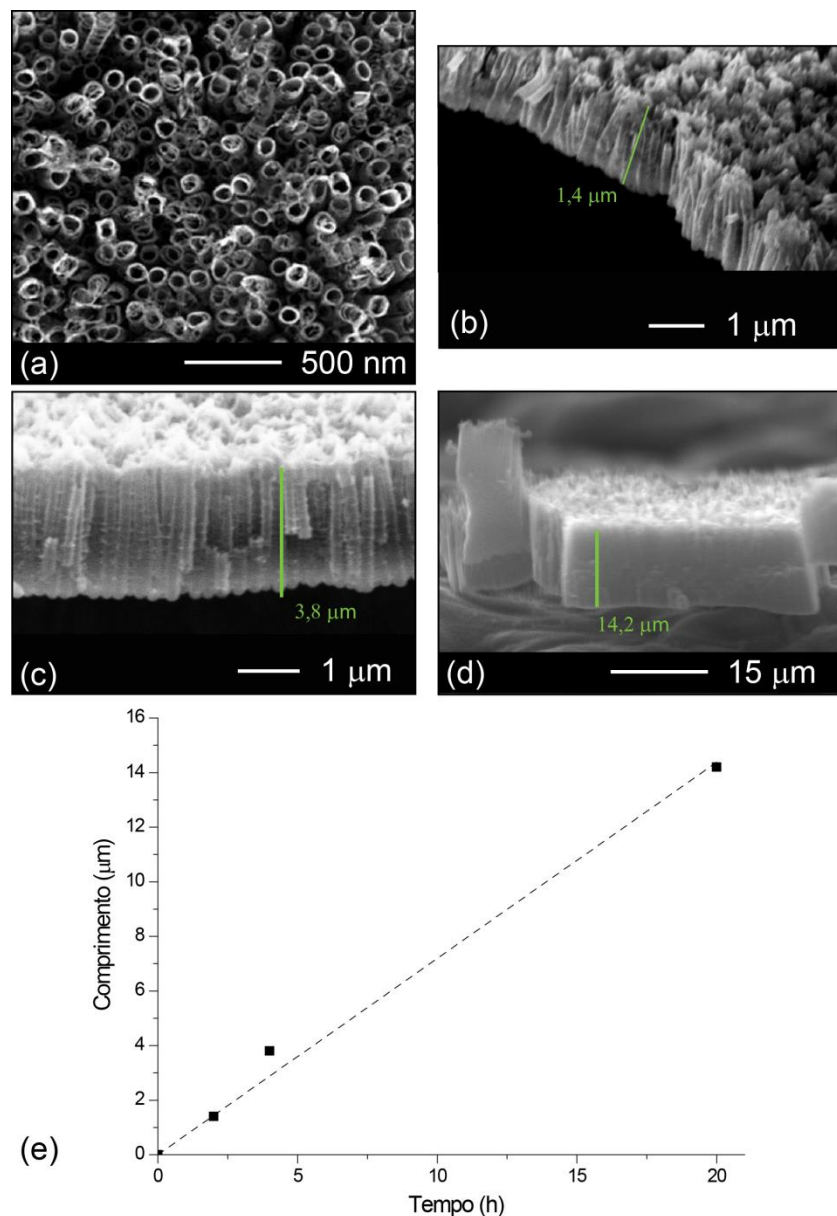


Figura 23. a) Imagem de MEV da superfície da amostra anodizada a 20V por 2h em eletrólito de NH_4F em etilenoglicol. b), c) e d) imagens de MEV das amostras anodizadas por 2h, 4h e 20 h, respectivamente. e) está o gráfico do comprimento dos NTs de TiO_2 em função do tempo de anodização.

A influência da temperatura de tratamento térmico na fase cristalina foi avaliada pela técnica de GI-XRD. A Figura 24a mostra os difratogramas obtidos em diferentes temperaturas na região angular de $24,5^\circ$ a $28,5^\circ$, na qual os principais picos de difração das fases anatase [$25,6^\circ$; plano cristalino (101)] e rutilo [$27,5^\circ$; plano cristalino (110)] estão localizados. Inicialmente todas as amostras apresentam estrutura amorfa a temperatura ambiente, ver Figura 24a 150°C , até aproximadamente 220°C onde começam a aparecer os primeiros cristais da estrutura anatase. De 250°C a 400°C , a amostra apresentou estrutura composta por 100% da fase anatase, como mostrado pelos picos de difração no ângulo de $25,6^\circ$. Na

temperatura de 450°C começou haver a cristalização de rutilo, verificado pelo pico de difração em 27,5°. Entre 450°C e 600°C, os NTs de TiO₂ são compostos de ambas fases anatase e rutilo e o percentual de rutilo é incrementado conforme a temperatura aumenta. Finalmente, na temperatura de 700°C, os NTs são compostos puramente de cristalitos de rutilo. As composições de rutilo e anatase em função da temperatura de TT são apresentados no gráfico b da Figura 24.

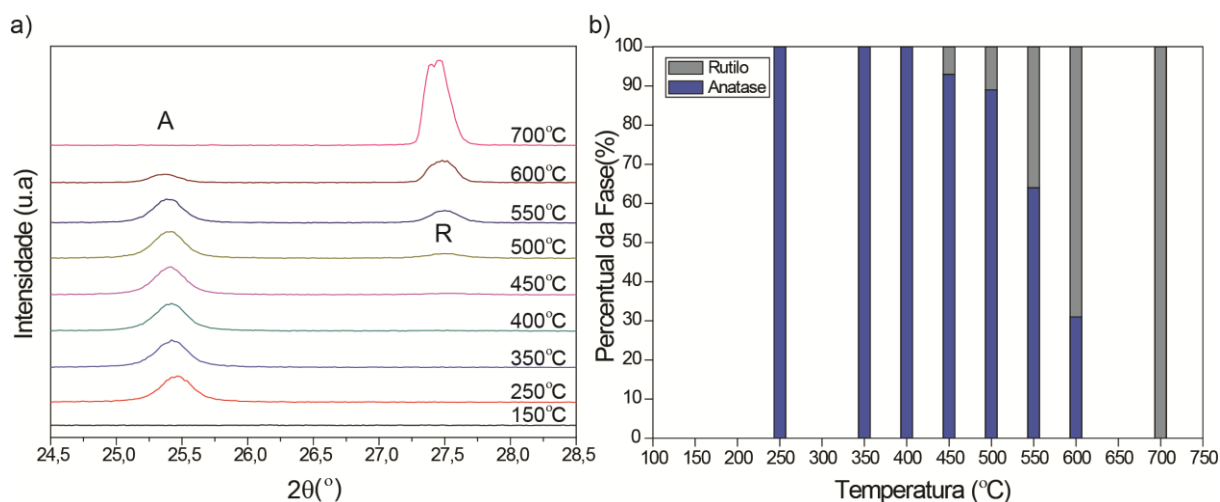


Figura 24. a) Difractogramas de raios X das amostras de NTs de TiO₂ em função da temperatura de tratamento térmico. b) Gráfico de barras representando a composição cristalina dos NTs de TiO₂ em função da temperatura de TT. As letras indicam os picos de anatase (A) e rutilo (R).

O TiO₂ é um material que apresenta um intervalo de temperatura bem conhecido para o início de cristalização e transição das fases. Os NTs de TiO₂ preparados por anodização apresentaram um comportamento termodinâmico esperado para o TiO₂ puro. A fase anatase começou a cristalizar por volta de 250°C, na mudança da proporção entre as fases em torno de 550°C e também na temperatura de cristalização total da fase rutilo (700°C).

O próximo passo foi avaliar a influência do comprimento dos NTs e da fase cristalina do TiO₂ na velocidade de fotoprodução de H₂. A Figura 25 mostra a produção de H₂ a partir de soluções aquosas de metanol em função do tempo de irradiação, usando os diferentes fotocatalisadores preparados.

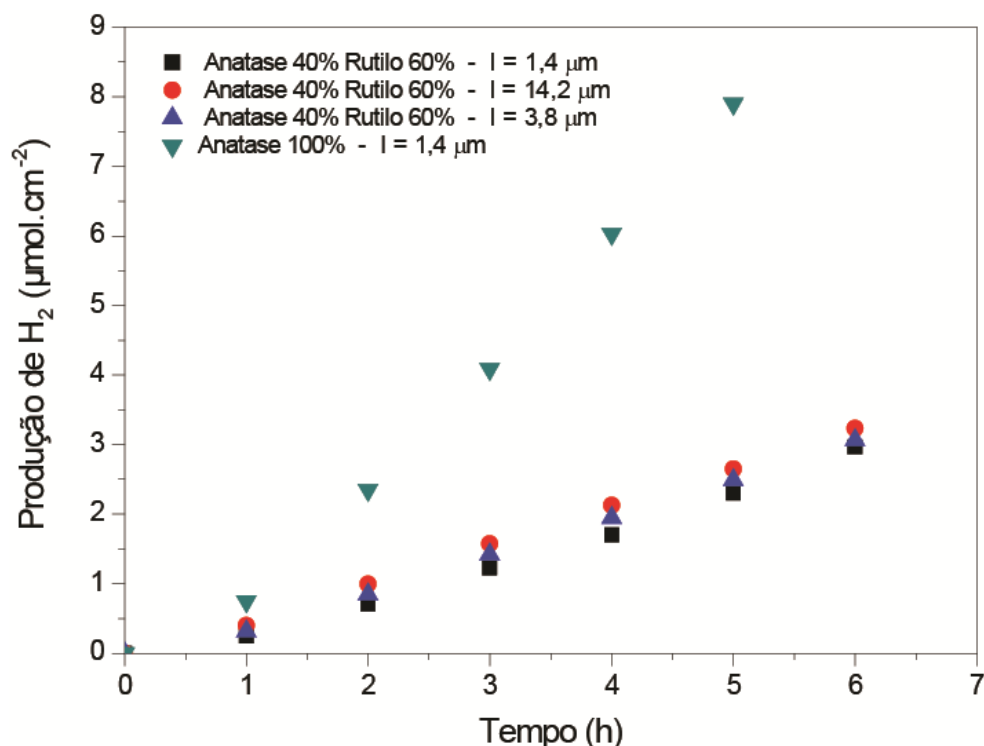


Figura 25. Produção de H₂ em função do tempo de irradiação de NTs de TiO₂ com diferentes comprimentos e composições cristalinas utilizando soluções 2,4 mol.L⁻¹ de metanol em água.

Escolheu-se trabalhar inicialmente com metanol pois a oxidação deste álcool é rápida e possibilita uma otimização mais eficaz do sistema catalítico. Além disso, decidiu-se trabalhar inicialmente com nanotubos com a proporção de fases cristalina de 40/60 % A/R por assemelhar-se a composição do TiO₂ P-25, tido como padrão na fotocatalise heterogênea. Pela análise da Figura 25, pode-se observar que os NTs com comprimento de 14,2 μm produzem H₂ com uma taxa de 0,54 μmol.h⁻¹.cm⁻² enquanto os NTs com comprimentos de 3,8 μm e 1,4 μm evoluem H₂ com taxas de 0,51 e 0,49 μmol.h⁻¹.cm⁻², respectivamente. Apesar de haver uma tendência de acréscimo na atividade dos catalisadores com o aumento do comprimento dos tubos, esta variável não aumenta significativamente a produção de H₂. Esse resultado pode ser interpretado em função do comprimento de absorção dos filmes de TiO₂. Em uma publicação anterior,¹⁹⁵ foi mostrado que filmes compactos de TiO₂ com espessuras de 60 nm absorvem 99,9% da radiação na região do UV. A atividade fotocatalítica de semicondutores depende essencialmente de sua capacidade de absorver a radiação eletromagnética e, portanto, quanto maior a fração de UV absorvido pelo TiO₂ maior será a atividade fotocatalítica dos filmes. No presente estudo todos filmes de NTs de TiO₂ utilizados apresentam comprimentos nos quais praticamente 100% da radiação é absorvida, explicando o comportamento observado. Por sua vez, quando comparadas as composições cristalinas dos NTs com comprimentos iguais, verifica-se que a atividade fotocatalítica aumenta drasticamente se os

nanotubos estão na sua forma anatase. A amostra cristalizada a 400°C é composta inteiramente de anatase e apresenta uma taxa de produção de H₂ de 1,58 μmol.h⁻¹.cm⁻² enquanto a amostra que sofreu TT a 580°C é composta de 60% de rutilo e 40% de anatase produziu 0,49 μmol.h⁻¹.cm⁻² de H₂. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a fase anatase possui uma maior atividade fotocatalítica do que a fase rutilo.¹⁹⁶

A estabilidade fotocatalítica dos NTs de TiO₂ também foi avaliada. A Figura 26 mostra o perfil de produção de H₂ após 4 ciclos de iluminação e purga da fase gasosa. Fica clara a alta estabilidade fotocatalítica dos NTs de TiO₂ preparados, uma vez que sua atividade fotocatalítica não diminui mesmo após 24h de iluminação contínua.

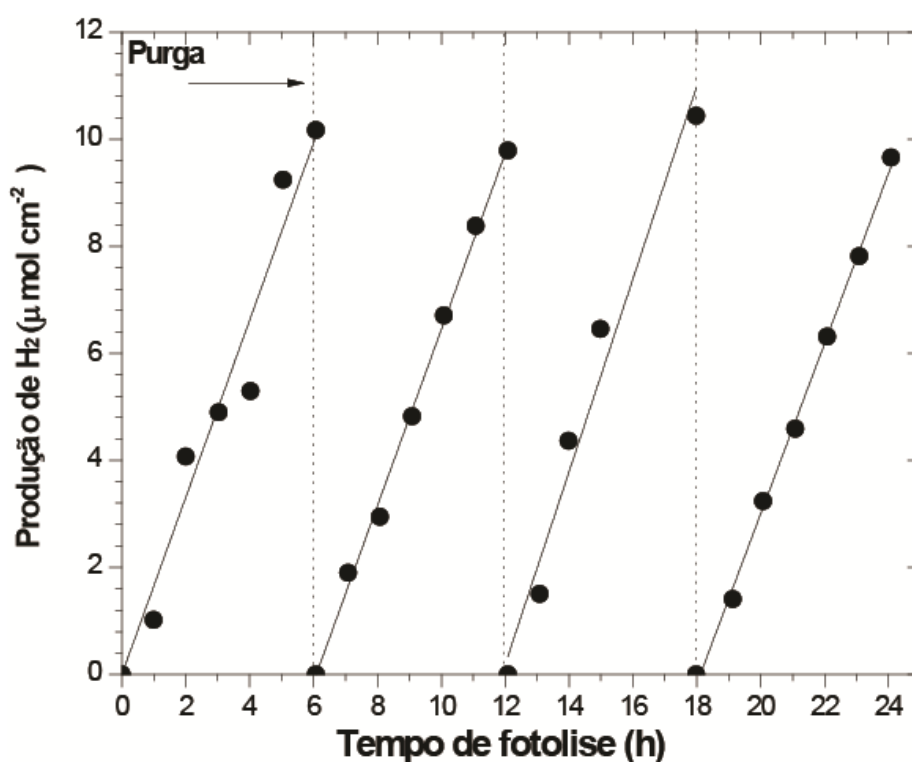


Figura 26. Testes da estabilidade fotocatalítica dos NTs de TiO₂.

Com os principais parâmetros fotocatalíticos otimizados para os NTs puros, o próximo passo do desenvolvimento foi realizar os experimentos de produção fotoquímica de H₂ com cocatalisadores metálicos nanoparticulados. Foram utilizadas duas formas de decorar os NTs com metais: a deposição *in-situ* de NPs de Au durante o processo de anodização e a deposição de Pt e Au pelo método de *sputtering*. Os resultados referentes a adição dos cocatalisadores serão mostrados neste capítulo.

2. DECORAÇÃO *IN SITU* DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (IV) NANOPARTÍCULAS DE OURO DURANTE A ANODIZAÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A PRODUÇÃO DE H₂

A metodologia denominada decoração *in situ* é baseada na migração de NPs de Au por um processo eletroforético. As nanopartículas de Au sintetizadas pelo método de redução com o citrato possuem uma carga superficial negativa, pois os íons citrato se adsorvem na superfície gerando uma estabilidade eletrostática ao colóide. Portanto, a aplicação de um campo elétrico para a anodização do Ti metálico tende a direcionar as NPs de Au para o anodo, onde ocorre a formação dos NTs. Espera-se então que as nanoestruturas crescidas pela oxidação do Ti sejam decoradas simultaneamente ao serem formadas.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NTs DE TiO₂ DECORADOS *IN-SITU* COM NPs DE Au

Todos os colóides de Au para a deposição *in situ* foram preparados pela redução de soluções de aquosas de H_{Au}Cl₄ com citrato de sódio. As nanopartículas obtidas apresentaram formas esféricas com diâmetros médios de $12,2 \pm 2,8$ nm, apesar de terem sido sintetizadas com concentrações de ácido tetracloroáurico diferentes, Figuras 27a-c. Quando misturadas nos eletrólitos de NH₄F dissolvido em ETG houveram mudanças da coloração das soluções de vermelho para azul (veja imagens inseridas nas Figuras 27d-f). Esta alteração de cor é devida à aglomeração das NPs, como observado nas imagens de TEM, Figuras 27d-f. Apesar da aglomeração, não houve mudanças na forma e no tamanho das nanopartículas no eletrólito. É importante ressaltar que as anodizações tiveram de ser realizadas em banho de ultrassom para evitar a precipitação das NPs durante o crescimento dos nanotubos.

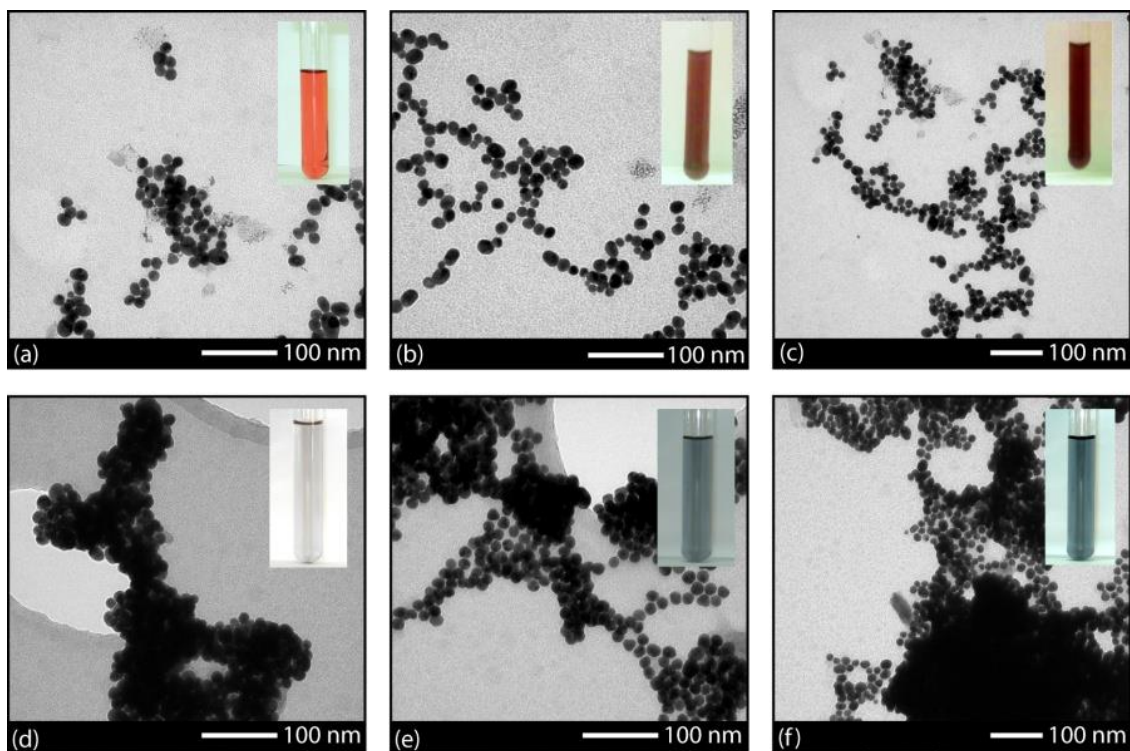


Figura 27. a-c) Micrografias obtidas por TEM das NPs de Au preparadas com diferentes concentrações iniciais de HAuCl_4 e d-f) dispersas no eletrólito $\text{ETG}/\text{NH}_4\text{F}$. As imagens estão organizadas de tal forma que as micrografias da solução adicionada ao eletrólito de anodização está na parte superior e a respectiva micrografia das NPs no eletrólito está abaixo.

As Figuras 28 a,b mostram as imagens obtidas por SEM da superfície e de um corte lateral dos NTs preparados somente com 10 wt% de água no eletrólito, enquanto as Figuras 28 c,d mostram micrografias com mapeamento de EDX para Au de uma amostra anodizada na presença de 10 % m/m de colóide de NPs Au. Ambas amostras apresentaram as mesmas características morfológicas e com mesmas dimensões após serem anodizadas por 2h com uma diferença de potencial de 20V, demonstrando que a adição do colóide de Au não modificou o crescimento dos NTs de TiO_2 . As amostras decoradas *in-situ* apresentaram diâmetro total de aproximadamente 60 nm, diâmetro interno de aproximadamente 40 nm, diâmetro da parede de aproximadamente 10 nm e 1,4 μm de espessura, similar ao obtido na anodização realizada no eletrólito contendo 10 wt% de água. Adicionalmente, pode-se observar pelas imagens de mapeamento de EDX que as partículas de Au difundiram por toda extensão dos nanotubos, porém encontrando-se muito mais concentradas na parte superior dos tubos, Figura 28d.

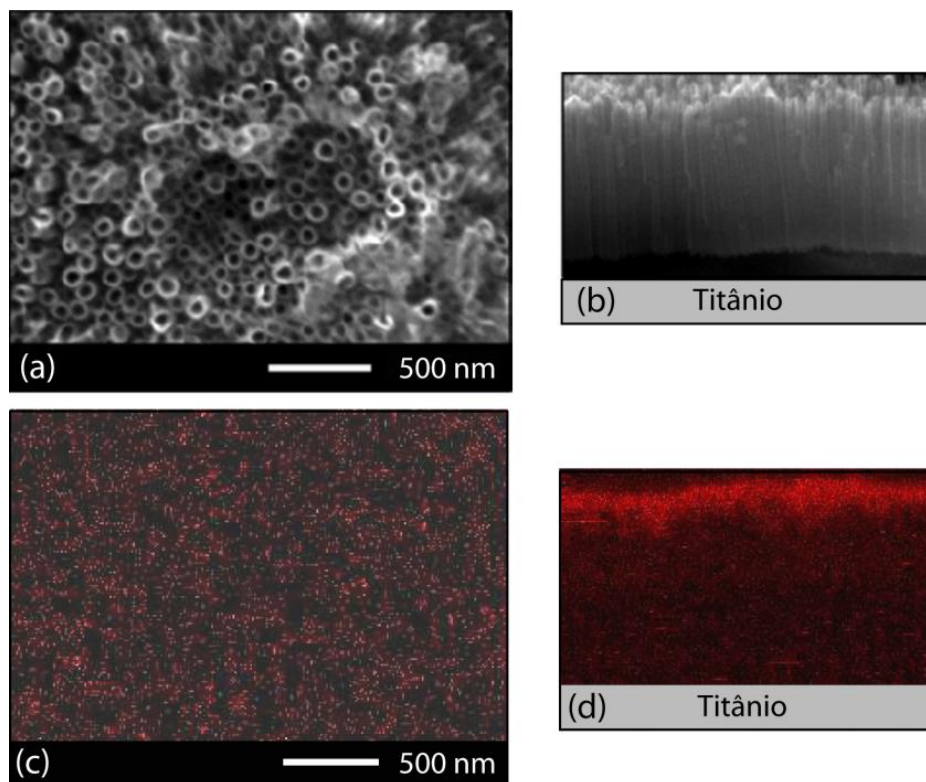


Figura 28. Imagem de SEM da a) vista superior e da b) vista lateral de NTs de TiO_2 crescidos em um eletrólito de $\text{ETG}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$. Imagens de mapeamento de EDX para o Au da c) vista superior e da d) vista lateral dos NTs de TiO_2 preparados com eletrólito contendo NPs de Au.

Foram realizadas análises de RBS para se obter informações mais detalhadas sobre a distribuição das partículas de Au ao longo dos NTs de TiO_2 e também sobre a quantidade de Au nas amostras decoradas. A Figura 29 exibe os espectros de RBS obtidos das amostras anodizadas com eletrólitos contendo soluções de NPs preparadas com diferentes concentrações iniciais de HAuCl_4 . Os dados de RBS corroboram com os resultados obtidos pelo mapeamento de EDX (veja as imagens de SEM EDX na Figura 28d) e também indicam que o ouro não está homogeneamente distribuído por todo o comprimento dos nanotubos. Nota-se que a concentração de Au próxima a parte superior dos nanotubos é significativamente maior (como indicado pela seta no gráfico inserido na Figura 29) que nas regiões mais próximas ao substrato de Ti. A análise de RBS também permitiu a quantificação da quantidade de ouro nas amostras. A quantidade de Au depositado aumenta quanto maior é a concentração NPs de Au no colóide adicionada no processo de anodização. Os resultados da quantificação de Au nas amostras são mostrados na tabela III.

Tabela III. Concentração de Au depositado nos NTs de TiO₂ determinado por RBS em função da concentração de NPs de Au adicionados ao eletrólito de anodização.

Fotocatalisador	Concentração de NPs de Au na sol adicionada no eletrólito (mol.L ⁻¹)	Quantidade de Au presente nos NTs de TiO ₂ (átomos.cm ⁻²)
TiO ₂ + Au		
1	2,5 x 10 ⁻⁴	5,6 x 10 ¹⁴
2	13 x 10 ⁻⁴	1,9 x 10 ¹⁵
3	25 x 10 ⁻⁴	8,3 x 10 ¹⁵

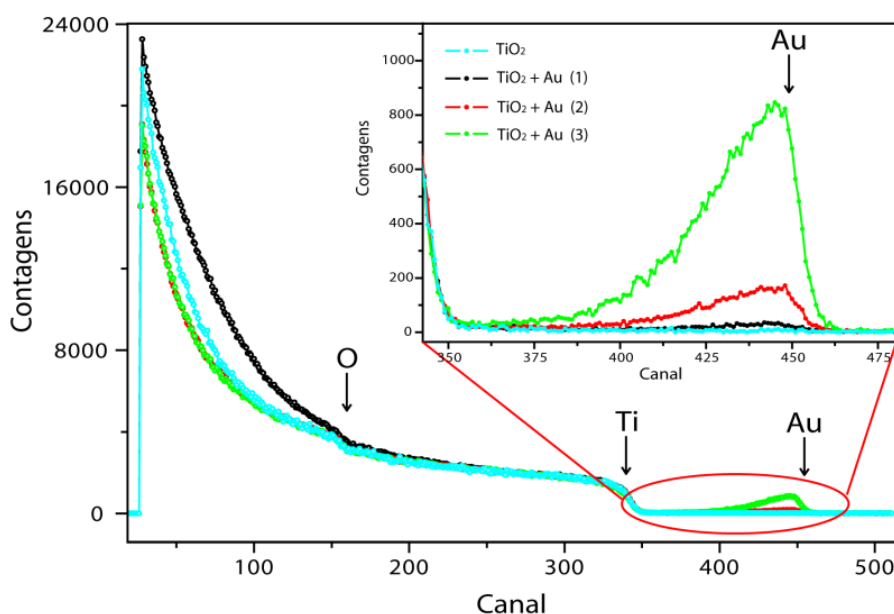


Figura 29. Espectro de RBS dos NTs de TiO₂ decorados com NPs de Au em diferentes concentrações. O gráfico expandido mostra mais detalhadamente a região correspondente aos íons He⁺ espalhados pelos átomos de Au presentes na amostra.

Como descrito anteriormente na seção 1 dos resultados e discussão, sabe-se que os NTs de TiO₂ produzidos por anodização são tipicamente amorfos e é somente possível cristalizá-los na fase anatase tratando-os a 400°C. Na Figura 30 estão apresentados os difratogramas obtidos por GI-XRD dos NTs decorados *in-situ* com diferentes concentrações de NPs Au e tratados termicamente a 400°C. Somente foi possível observar a presença dos picos de difração típicos da estrutura fcc do Au metálico nas amostras sem tratamento térmico, Figura 30a, pois a intensidade destas difrações é muito baixa. Isto se deve à natureza nanométrica das

NPs e também à baixa concentração de Au nos NTs. Além disso, os picos de difração mais intensos da estrutura fcc do Au metálico coincidem com picos da fase anatase do TiO₂. A Figura 30 também mostra uma comparação dos padrões de GI-XRD de NTs de TiO₂ puros e decorados com Au cristalizados a 400°C por 3h em atmosfera de ar, Figura 30b-e.

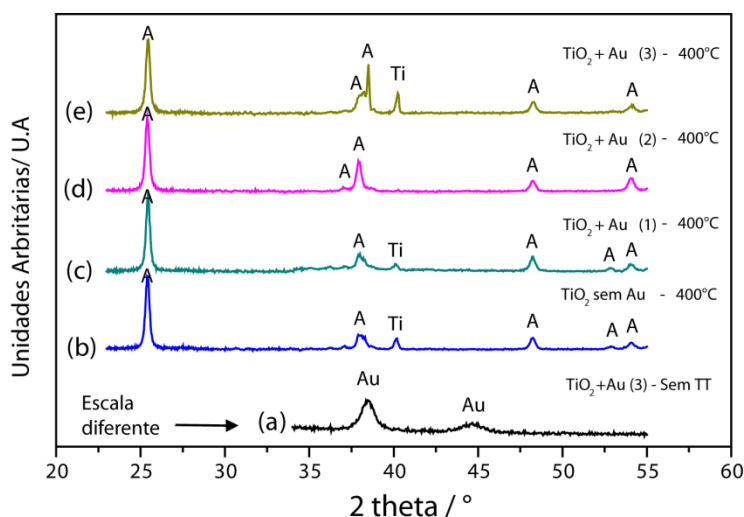


Figura 30. Padrões de GI-XRD de NTs de TiO₂ puros e decorados com NPs de Au após o tratamento térmico a 400°C por 3h. Os símbolos A, T e Au representam as fases anatase, titânio metálico e ouro, respectivamente.

O tratamento de todas as amostras a 400°C, tanto nos NTs puros quanto nos NTs decorados com Au, produziu somente TiO₂ na fase anatase, Figura 30 b-e. Portanto a presença de NPs de Au nas paredes dos NTs não alterou o comportamento de cristalização.

2.2 PRODUÇÃO FOTOQUÍMICA DE H₂

Foram testadas as propriedades fotocatalíticas para a produção fotoquímica de H₂ a partir da redução da água das amostras de NTs de TiO₂ puras e das decoradas *in situ* com NPs de Au. A Figura 31 exhibe as curvas de evolução de H₂ em função do tempo de fotólise de soluções aquosas de metanol 2,4 mol.L⁻¹ utilizando os diferentes fotocatalisadores preparados. Nas reações conduzidas no escuro não foi possível observar a evolução de H₂, tanto nas amostras de TiO₂ puro quanto nas decoradas com Au. Quando iluminados com a radiação UV da lâmpada de Xe/Hg, todos os nanotubos mostraram um aumento linear na produção de H₂ em função do tempo após aproximadamente uma hora. O aumento não linear da quantidade de H₂ gerado durante a primeira hora da reação é devida ao aumento da temperatura da solução de metanol, da temperatura ambiente a temperatura de 50-55°C. A amostra de NTs de TiO₂ pura apresentou uma taxa de produção de H₂ de 1,58 μmol.h⁻¹.cm⁻². A decoração dos NTs com

NPs de Au aumentou levemente a produção de H₂ nos experimentos de fotólise. Os fotocatalisadores 1 e 2 de TiO₂ + Au (veja tabela III) produziram H₂ com velocidades 1,3 e 1,1 vezes maiores que os nanotubos sem Au. Estes resultados sugerem que a deposição de NPs de Au nos NTs aumenta a atividade fotocatalítica dos NTs de TiO₂. Todavia, a Figura 31 também mostra que a velocidade de evolução de H₂ também depende da quantidade de Au depositada nos nanotubos. Quando a concentração de Au aumentou, a velocidade de evolução de H₂ diminuiu. O fotocatalisador TiO₂ + Au 3, o qual apresenta maior quantidade de Au, chegou a apresentar atividades

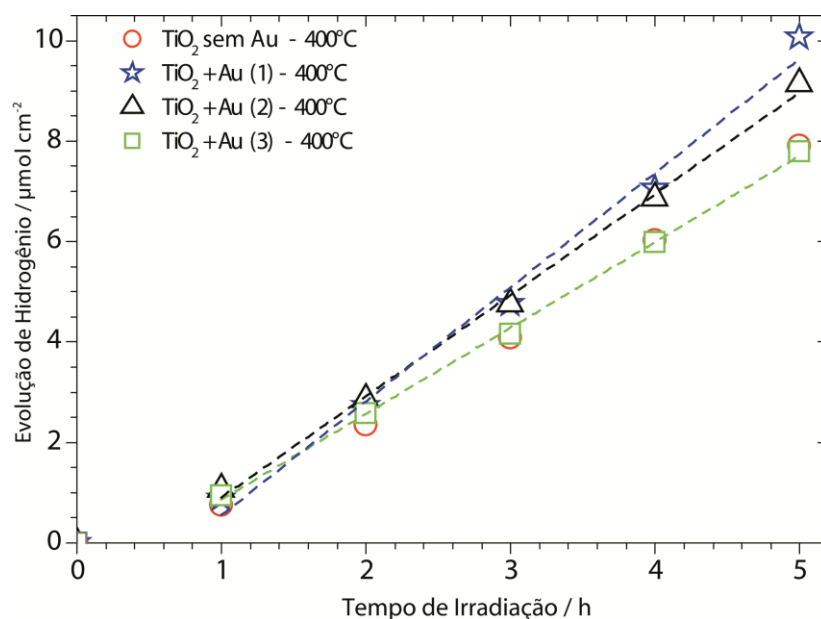


Figura 31. Evolução de H₂ a partir de soluções 2,4 mol.L⁻¹ de metanol em água fotocatalisada por NTs de TiO₂ puros e decorados *in-situ* com NPs de Au.

fotocatalíticas similares a do sistema de NTs sem co-catalisador. Este comportamento pode ser explicado pela diminuição de sítios ativos na superfície do TiO₂ pela adição excessiva de NPs de Au. Como pode ser observado nas Figuras 28d e 29, a parte superior dos nanotubos apresenta uma alta concentração de Au. A alta concentração de NPs Au na superfície do semiconductor pode bloquear consideravelmente o número de sítios catalíticos ativos. Portanto, o aumento da quantidade de NPs de Au provavelmente está diminuindo a atividade fotocatalítica dos NTs de TiO₂ devido ao bloqueio gradativo seus sítios ativos. Este efeito já foi observado na adição de diversos co-catalisadores de metais nobres em fotocatalisadores a base de TiO₂.¹⁹⁷ Curiosamente, apesar da amostra preparada com uma menor concentração de Au no eletrólito também apresentar grandes quantidades de Au na parte superior dos NTs, se observou um aumento de 1,3 vezes nas velocidades de evolução de H₂ em relação aos obtidos com NTs puros.

A adição dos colóides de NPs de Au aos eletrólitos demonstrou que é possível decorar *in-situ* os NTs de TiO₂ durante o processo de anodização. Quanto maior a concentração dos colóides de Au preparadas, maior foi o teor de Au nos NTs obtidos. Devido ao baixo pH do eletrólito e sua alta força iônica houve a desestabilização do colóide no eletrólito e sua consequente aglomeração. Como as partículas estavam altamente aglomeradas em solução, possivelmente tiveram dificuldade em penetrar nos nanotubos para decorá-los homogêaneamente. Por não terem conseguido penetrar nas cavidades dos NTs as NPs de Au se concentraram na superior dos NTs. A dispersão não homogênea do cocatalisador refletiu nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂. A atividade dos fotocatalisadores decaiu com o aumento da quantidade de Au nele depositado, provavelmente devido diminuição do número de sítios ativos oriunda do bloqueio da superfície catalítica pelas NPs de Au. Entretanto, apesar de todas dificuldades associadas à metodologia empregada, foi possível obter um aumento de 30% na atividade fotocatalítica em relação aos NTs de TiO₂ puros. A ação promotora do Au neste caso é provavelmente devida a captura dos elétrons aprisionados na interface metal/TiO₂ pelas partículas metálicas, diminuindo a recombinação do par e⁻/h⁺ no semicondutor. Além disso, a transferência dos e⁻ aprisionados no metal para a molécula de água é mais rápida e efetiva em comparação a superfície do TiO₂. Entretanto, esperava-se um aumento maior da atividade fotocatalítica pela deposição de NPs de Au sobre o TiO₂. O pequeno aumento na atividade fotocatalítica pode ser devido não somente ao fato do acesso do substrato à superfície do TiO₂ ser dificultado pelo entupimento dos NTs pelo Au, mas também ao fato das NPs de Au terem a superfície contaminada com moléculas de citrato, criando uma barreira para a transferência eletrônica do Au para a água.

Em suma, o método de decoração *in situ* demonstrou ser eficiente para a decoração de NTs de TiO₂ com NPs de Au. Entretanto, os diversos problemas de homogeneidade dos materiais obtidos e o pouco aumento de atividade fotocatalítica encorajou buscar outra forma de decorar os NTs de TiO₂ com metais nobres. Este será o tema da próxima seção, o qual tratará da produção de nanotubos de TiO₂ decorados com nanopartículas de Au e Pt pelo método de sputtering e suas propriedades fotocatalíticas.

3. PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE Au OU Pt PELO MÉTODO DE SPUTTERING E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A PRODUÇÃO DE H₂

Na literatura a maior parte das estratégias de deposição de cocatalisadores utilizam métodos clássicos de impregnação. Basicamente as metodologias consistem em preparar nanopartículas metálicas quimicamente na forma de suspensões coloidais e, em um segundo momento, impregnar o semiconductor suspenso no colóide por evaporação do solvente. Desta forma é muito complicado controlar o percentual de metal impregnado nos NTs de TiO₂, pois a massa de semiconductor nos filmes nanotubulares é extremamente baixa (cerca de 100 µg de TiO₂). A alternativa encontrada foi realizar a deposição de metais nos nanotubos por meio da técnica de evaporação física chamada *sputtering*. Desta forma foi possível controlar precisamente a quantidade de metal depositada na superfície dos nanotubos, simplesmente controlando as taxas e o tempo de deposição. Para tanto, foram preparados NTs nas condições previamente otimizadas, 1,4 µm de comprimento e fase anatase. Após a deposição dos respectivos metais, o percentual de metal depositado foi quantificado por EDX e as taxas de produção de H₂ de cada um dos fotocatalisadores foram medidas. A tabela IV apresenta os dados de quantificação de metal e das taxas de produção de H₂ de cada sistema fotocatalítico produzido. Nesta seção do trabalho decidiu-se trabalhar com a glicerina, devido ao apelo tecnológico da utilização deste subproduto oriundo da produção de biodiesel.

Tabela IV. Taxa de produção de H₂ obtida pela reforma fotocatalítica de glicerina utilizando NTs de TiO₂ puros ou decorados com metais.

Entrada	Metal	Tempo de Deposição (s)	Percentual Mássico de Metal (%)	Produção de H ₂ (µmol.h ⁻¹ .cm ⁻²)
1	Sem metal	-	-	0,26
2	Au	1	0,6	1,32
3	Au	3	0,97	8,18

4	Au	10	5,0	5,92
5	Pt	2	1,7	2,76
6	Pt	6	2,4	4,32
7	Pt	12	3,8	6,61
8	Pt	20	5,1	6,5

As quantidades de Au (tabela IV, entradas 2-4) e Pt (tabela IV, entradas 5-8) aumentaram na medida em que o tempo de deposição por *sputtering* aumentou. O percentual de Au aumentou de 0,6% para 5,0% quando o tempo de deposição passou de 1s para 10s e a quantidade de Pt passou de 1,7% a 5,1% com tempos de deposição de 2s e 20s, respectivamente.

Analisando a tabela IV fica evidente que a adição de co-catalisadores metálicos tem um efeito promotor da reação de produção de H₂ pela redução fotoquímica da água utilizando glicerina como agente de sacrifício. A amostra de NTs de TiO₂ puros, preparados nas condições ótimas para a atividade fotocatalítica, produzem apenas 0,26 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ de H₂ quando iluminados por radiação UV, enquanto que as amostras com cerca 1% de Au ou de Pt aumentaram de 5 a 10 vezes a velocidade da reação. O aumento da quantidade de co-catalisador nos NTs de TiO₂ também melhorou as atividades fotocatalíticas. Além disso, parece haver uma quantidade ótima de co-catalisador suportado nos fotocatalisadores. Esse comportamento pode ser visualizado em ambos co-catalisadores. A velocidade de produção de H₂ com fotocatalisadores decorados com 0,6% de Au (entrada 2, tabela IV) produz 1,32 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ enquanto que com 1,0 % de Au produz 8,18 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (entrada 3, tabela IV). Porém, o aumento da quantidade de Au para 5% (entrada 4, tabela IV) decresce a produtividade de H₂ do fotocatalisador, indicando que o metal evaporado bloqueou sítios catalíticos da superfície do semicondutor. No caso da Pt também há um comportamento similar ao do Au, mas o bloqueio dos sítios ativos da superfície dos NTs não foi tão significativo. A atividade dos NTs de TiO₂ decorados com Pt atingiu um máximo de 6,61 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ com 3,8% de Pt (entrada 7, tabela IV) decaindo levemente para 6,50 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ com 5,1% de Pt (entrada 8, tabela

IV). A adição de co-catalisadores pelo método de *sputtering* mostrou-se altamente benéfica para o sistema fotocatalítico. Devido a alta atividade fotocatalítica dos NTs de TiO₂ contendo NPs de Pt depositadas por *sputtering*, foi decidido investigar estes sistemas mais detalhadamente, caracterizando-os meticulosamente e medindo suas eficiências quânticas.

Devido ao pequeno tamanho das NPs obtidas por esta metodologia, foi necessário utilizar um microscópio eletrônico de varredura por transmissão (STEM) com imagens de alto contraste em Z utilizando um detector de campo escuro anular de alto ângulo para poder observá-las. Foram analisadas as amostras com 2 e 12 s de deposição de Pt com uma potência de 14W, Figura 32.

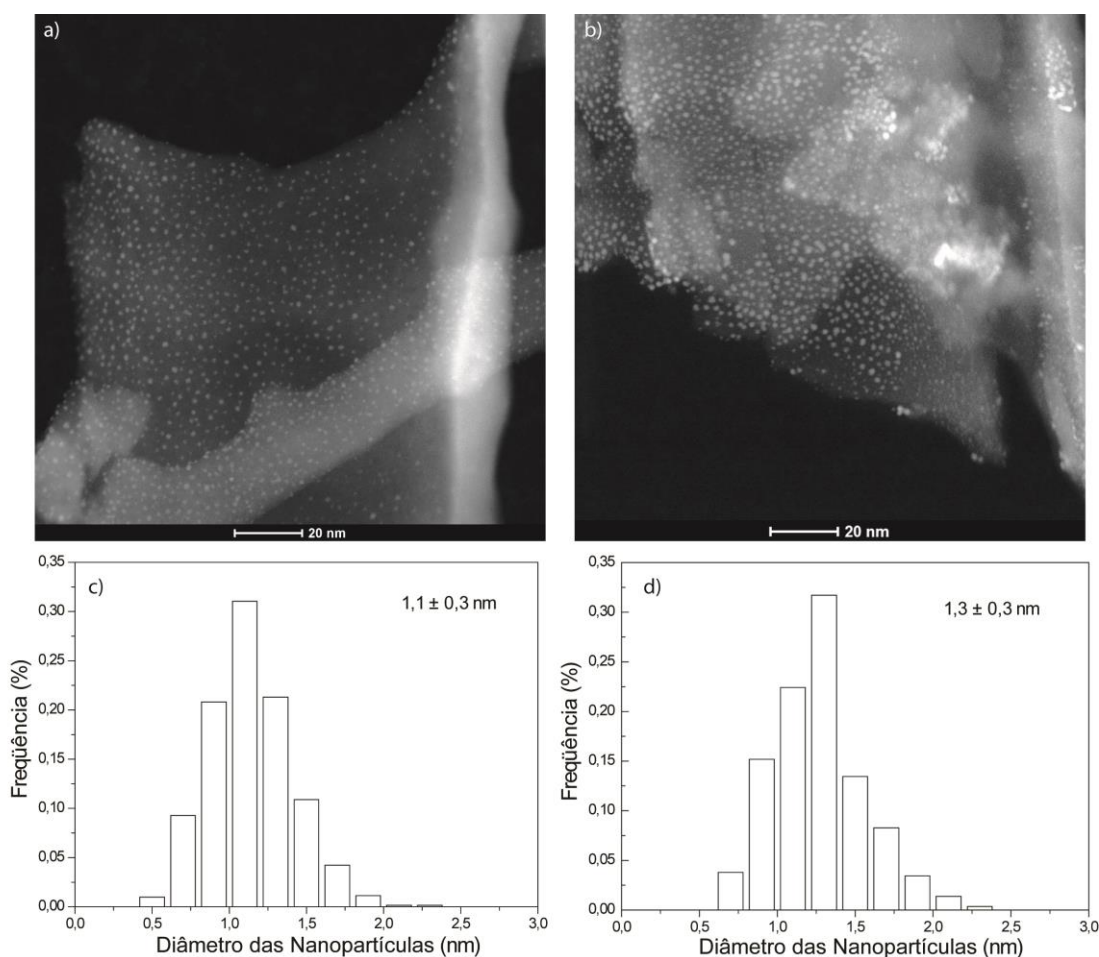


Figura 32. Imagens de STEM com alto contraste em Z e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Pt depositadas nos NTs de TiO₂ por *sputtering* por (a,c) 2s e (b,d) 12s.

Como pode-se observar na Figura 32, os tamanhos das partículas de Pt são extremamente pequenos. A amostra com 2s de *sputtering* apresenta NPs de Pt com $1,1 \pm 0,3$ nm, ao passo que a amostra com 12 s tem nanopartículas com $1,3 \pm 0,3$ nm. Ambas amostras apresentaram

nanopartículas com tamanhos extremamente pequenos, sendo as nanoestruturas obtidas na deposição de 2s levemente menores. Também é possível observar que os NTs com 2 s de *sputtering* apresentam a superfície com um recobrimento com NPs de Pt inferior aos NTs com 12 s de deposição de Pt. Adicionalmente, a amostra com 2 s de deposição de Pt mostra *clusters* de poucos átomos ou até mesmo átomos adsorvidos isoladamente na superfície dos NTs, como indicado pelas setas verdes da Figura 33a.

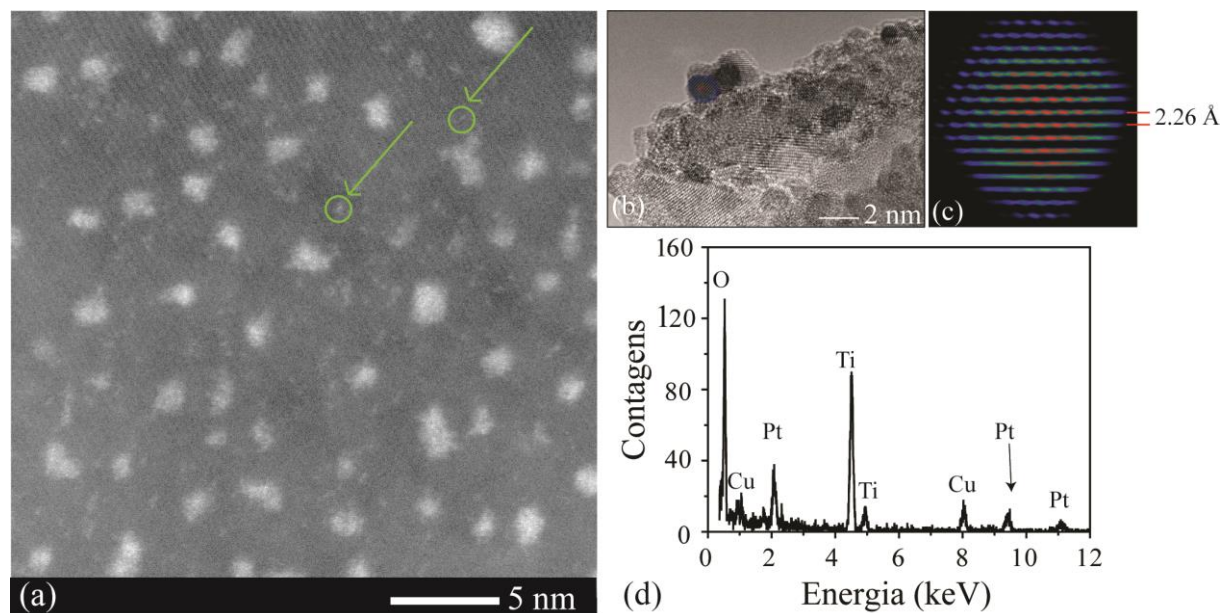


Figura 33. a) Micrografia de STEM com alta magnificação e alto contraste em Z dos NTs de TiO_2 decorados com 2s de *sputtering* de Pt. b) Imagem de HR-TEM das NPs de Pt depositadas sobre os NTs de TiO_2 (12 s de *sputtering* de Pt). c) Imagem da transformada de Fourier dos planos (111) de uma NP de Pt. d) Espectro de EDX dos fotocatalisadores obtidos com *sputtering* de Pt

A Figura 33 também mostra outros resultados das caracterizações realizadas nos NTs de TiO_2 decorados com Pt. A Figura 33b mostra uma imagem de HR-TEM da amostra com 12 s de *sputtering* de Pt e a Figura 33c mostra uma imagem da transformada de Fourier dos planos (111) da Pt, mostrando a distância entre planos cristalinos de $2,26\text{\AA}$ característicos da Pt metálica. Por sua vez, a Figura 33d mostra um espectro de EDX da amostra obtido em um microscópio de transmissão. É possível observar a presença de Ti, O presentes no TiO_2 , Pt oriunda da deposição por *sputtering* e o Cu da grade do porta amostra utilizado. A quantidade de Pt nas amostras com 6 s e 12 s de deposição foram obtidas por espectrometria de absorção atômica. A quantidade absoluta de Pt depositada nas amostras foi quantificada e a massa de TiO_2 nas amostras foi obtida através de aproximações geométricas. A amostra com 6 s de deposição tem 0,7% m/m Pt/ TiO_2 e a com 12 s de deposição tem 1,6% m/m de Pt em TiO_2 .

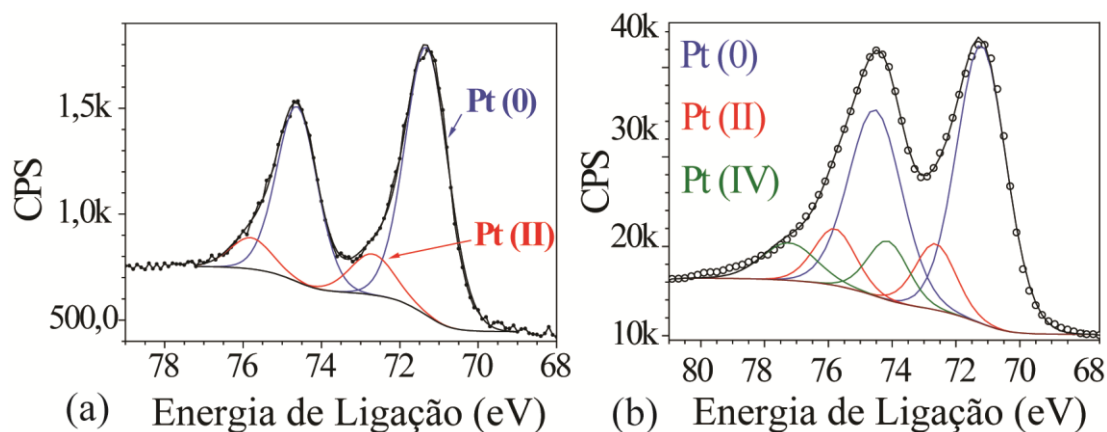


Figura 34. Espectro de XPS na região da Pt 4f obtida nas amostras de NTs de TiO₂ a) antes e b) depois de serem utilizadas em reações de fotólise.

A técnica de XPS foi utilizada para analisar a composição superficial dos fotocatalisadores decorados com NPs de Pt antes e depois das reações fotocatalíticas, Figura 34. As amostras de NTs recém preparadas possuem impurezas de carbono, 56 %, e flúor, 8,1 %, provenientes do eletrólito. Porém o tratamento térmico a 400°C remove totalmente o flúor da amostra e boa parte do carbono.¹⁹⁸ Portanto, o carbono observado na fase cristalina anatase, antes da deposição de Pt por *sputtering*, é devido provavelmente a contaminações acidentais com carbono (*adventitious carbon*). O espectro de XPS dos nanotubos com NPs de Pt também mostra a presença de contaminações de carbono adventício e uma razão O/Ti próxima a dois. Quando a Pt foi depositada por 6 s, o percentual atômico de Pt encontrado na amostra foi de 7,4%. Um espectro de XPS típico da região 4f da Pt é mostrado na Figura 34a. A região da Pt 4f está bem resolvida no espectro, mostrando 2 dubletes principais com as energias de ligação aproximadas de 71,2 e 74,5 eV da Pt 4f_{7/2} e 4f_{5/2}. Ambas componentes apresentam mesmas larguras a meia altura, têm uma razão de intensidades calculada de 4:3 e uma separação de aproximadamente 3,3 eV, muito próximo ao esperado teoricamente. Os dubletes principais oriundos do ajuste, curvas em azul, (com uma área relativa ao sinal medido de 86 %) podem ser atribuídos a Pt(0).¹⁹⁹ Para ajustar corretamente os dados experimentais dos picos da Pt 4f foi necessário adicionar contribuições extras em 72,7 e 75,8 eV, ambos devidos as contribuições de Pt 4f_{7/2} e 4f_{5/2} da Pt(II), Figura 34a curvas vermelhas, de PtO.^{199,200} Após a fotólise, o ajuste do sinal da Pt 4f das NPs de Pt, Figura 34b, mostrou que houve um aumento da quantidade Pt oxidada. O quantidade de espécies oxidadas aumentou de 14 % para 28 %. Além disso, foi necessário adicionar contribuições adicionais de Pt(IV) para ajustar com

melhor precisão os picos. As contribuições adicionadas foram em 74,1 e 77,2 eV, sendo atribuídas à PtO₂ 4f_{7/2} e 4f_{5/2}. As componentes de mais alta energia de ligação oriundas da Pt(IV) podem ser atribuídas a PtO₂ ou Pt(OH)₄.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Devido a resolução do espectroscópio utilizado não foi possível determinar precisamente qual das espécies está presente na superfície da NPs de Pt, pois como a diferença reportada na literatura entre os sinais da Pt 4f_{7/2} para o Pt(OH)₄ e o PtO₂ está entre 0,2 e 0,5 eV.¹⁹⁹ Desta forma se tornou complicado atribuir que tipo de grupos contendo oxigênio (O²⁻, OH⁻ ou H₂O) estão ligados a Pt.

Depois da caracterização das amostras, foram realizados experimentos para avaliar as eficiências quânticas dos NTs de TiO₂ com a adição de co-catalisadores de Pt por *sputtering*. Na área da fotoquímica é essencial medir a eficiência quântica, pois ela permite obter informações mais detalhadas sobre o mecanismo das reações.²⁰²⁻²⁰⁴ O conhecimento do rendimento quântico é fundamental, porque permite (i) a comparação da atividade de diferentes catalisadores para uma mesma reação, (ii) estimar a viabilidade relativa de diferentes reações e (iii) calcular o rendimento energético dos processos fotoquímicos e seus custos associados. Na fotocatalise heterogênea, principalmente devido ao efeito de espalhamento da radiação por materiais suspensos em solução, a medida do rendimento quântico aparente é uma medida quantitativa muito útil e que foi praticamente esquecida nos últimos 15 anos. Recentemente poucos artigos publicados abordaram este tema, sem muito sucesso.²⁰⁵⁻²⁰⁷ O pesquisador Nick Serpone, em uma comunicação especial ao editor do periódico *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*,²⁰⁸ sugeriu aos pesquisadores da área de fotocatalise heterogênea determinar os rendimentos quânticos das reações visando melhorar as discussões e o conhecimento das reações fotocatalíticas com parâmetros quantitativos comparáveis. Entretanto, a comunidade científica atual não seguiu as sugestões de Serpone. Em consequência existem muitas dificuldades para comparar a enorme quantidade de dados reportados na literatura atual, uma vez que as condições experimentais utilizadas por cada grupo de pesquisa são muito distintas, *i.e* potência e tipo de lâmpadas, geometria de iluminação, quantidade de catalisador... etc.

3.1 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA APARENTE DOS NTs DE TiO₂ DECORADOS COM PT POR SPUTTERING

Na presente seção, serão mostrados os resultados de rendimento quântico aparente obtidos para a evolução de H₂ ($\Phi_{\text{app}}(\text{H}_2)$) utilizando NTs de TiO₂, com e sem a deposição de Pt, como fotocatalisadores em soluções 2,4 mol.L⁻¹ de metanol em água. Note que novamente foi

utilizado o metanol como agente de sacrifício, pois este produz H₂ em maiores quantidades que a glicerina, tornando as medidas de rendimento quântico mais rápidas e precisas. Além disso, foi utilizado o fotocatalisador preparado com 6 s de deposição de Pt. Os experimentos foram meticulosamente executados para manter os parâmetros óticos constantes para todas as medidas. As medidas de actinometria, utilizadas para medir o fluxo de fótons, foram obtidas utilizando uma solução ácida de ferrioxalato de potássio²⁰⁹ e assumiu-se que os rendimentos quânticos deste actinômetro são iguais a 1,25 para todos os comprimentos de onda estudados (254, 313 e 365 nm).²⁰² Os resultados de $\Phi_{\text{app (H}_2\text{)}}$ obtidos para os NTs de TiO₂ com e sem Pt são mostrados na tabela V.

Tabela V. Rendimento quântico aparente em diferentes comprimentos de onda para a geração de H₂ utilizando NTs de TiO₂, com e sem Pt, como fotocatalisadores em solução 2,4 mol.L⁻¹ de metanol em água.

λ (nm)	$\Phi_{\text{app (H}_2\text{)}} \times 100$		
	NTs de TiO ₂ puros	NTs de TiO ₂ decorados com 6 s de Pt	$\Phi_{\text{app (H}_2\text{)Pt-TiO}_2} / \Phi_{\text{app (H}_2\text{)TiO}_2}$
254	$\leq 0,10$	12 ± 2	120
313	$> 0,02$	16 ± 2	800
365	$\sim 0,02$	$1,0 \pm 0,1$	50

Uma análise dos resultados de rendimento quântico aparente mostrados na tabela V permite supor que a irradiação de NTs de TiO₂ puros apresentam valores muito baixos, na faixa de 0,02% à 0,1. Este resultado já era esperado, uma vez que se sabe que a produção de H₂ utilizando TiO₂ puro como fotocatalisador é muito lenta, mostrando que este semiconductor reduz muito lentamente a água à H₂.^{206,210} Contudo, os resultados observados para os NTs de TiO₂ puros mostram uma interessante propriedade do sistema fotoquímico; a aparente dependência do $\Phi_{\text{app (H}_2\text{)}}$ com o comprimento de onda de excitação. Verificou-se que a diminuição do comprimento de onda aumentou levemente o rendimento quântico aparente.

Quando os NTs de TiO₂ são decorados com Pt, o $\Phi_{\text{app (H}_2\text{)}}$ dobra ou quase triplica em relação aos NTs sem Pt, tabela V. Como as produções de H₂ são muito maiores para os

fotocatalisadores com cocatalisadores, fica evidente a dependência dos rendimentos quânticos aparentes em função do comprimento de onda. Como pode ser visto na tabela V o $\Phi_{\text{app}}(\text{H}_2)$ aumentou no mínimo 120 vezes em 254 nm e cerca de 800 vezes em 313 nm. Por sua vez, o $\Phi_{\text{app}}(\text{H}_2)$ medido em 365 nm aumentou somente ~50 vezes. O comportamento da eficiência quântica em função do excesso de energia de excitação (E^*) (onde $E^* = E_{\text{exc}} - E_g$, sendo o E_{exc} a energia de excitação do semiconductor) observado é muito similar ao reportado por Grela e colaboradores, Figura 8 da revisão bibliográfica.⁵² A Figura 35 mostra os resultados de eficiência quântica para a geração de H_2 em função do excesso de E^* . O valor de E_g dos NTs de TiO_2 utilizados foi estimado pelo valor de λ (410 nm) onde começa a absorção do TiO_2 , gráfico inserido na Figura 35.

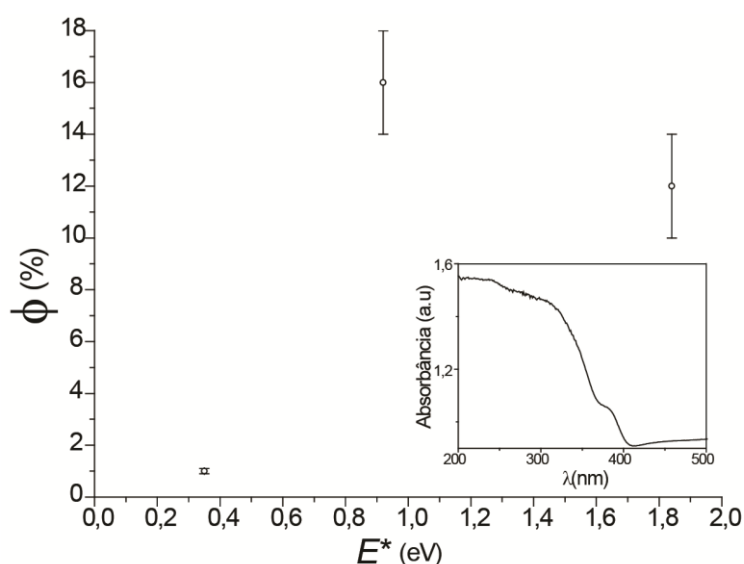


Figura 35. Eficiência quântica aparente de geração de H_2 pelos fotocatalisadores de NTs de TiO_2 com Pt depositada por *sputtering* em função do excesso de energia de excitação do semiconductor. O gráfico inserido na figura corresponde ao espectro de absorção dos NTs de TiO_2 na região pré e pós *band gap*.

O comportamento observado na Figura 35 pode ser explicado com os argumentos utilizados por Grela et al.⁵² A medida que a energia dos fótons de excitação excede o valor mínimo de E_g , criam-se buracos e/ou elétrons quentes nas BV e BC. Estes portadores de carga tendem a termalizar rapidamente até atingirem as bordas das respectivas bandas ou serem aprisionados antes de se envolverem em reações redox. No caso do trabalho de Grela e colaboradores, evidenciou-se que, a partir ajuste das curvas de Φ_{app} de oxidação de salicilatos em função de E^* com a aproximação de uma equação mestre,⁵² buracos quentes estavam oxidando o salicilato. Além disso, o ajuste dos dados com a equação mestre mostrou um comportamento sigmoidal, Figura 8, similar ao observado aos resultados mostrados na Figura 35. Portanto,

aparentemente, as reações redox na superfície do fotocatalisador desenvolvido no presente trabalho envolvem portadores de carga não termalizados. Outra explicação plausível para o comportamento observado é que na fase anatase, Figura 24, a excitação do semiconductor com energias próximas ao do E_g gera éxcitons autoaprisionados que tendem a se recombinar muito rapidamente.¹³ medida que a E_{exc} aumenta, pares de e^-/h^+ quentes são gerados e o processo de termalização favorece a quebra o éxciton, criando portadores "livres" nas bandas.^{43,44} Portanto, em altos valores de E^* a probabilidade de se obter portadores de carga livres é maior e espera-se que os e^- e h^+ cheguem com maior probabilidade a superfície dos NTs de TiO_2/NPs de Pt e promovam as reações redox com maiores eficiências quânticas aparentes.

Após uma revisão da literatura, foram encontrados poucos artigos que reportam a eficiência quântica de fotocatalisadores de TiO_2 decorados com Pt. A Tabela VI mostra os resultados obtidos por outros grupos de pesquisa com os parâmetros mais relevantes para que se possa comparar com os resultados obtidos no presente trabalho. Foram selecionados os trabalhos que utilizaram alcoóis como agente de sacrifício e que tivessem somente NPs de Pt como cocatalisadores.

Tabela VI. Rendimentos quânticos aparentes para a geração de H_2 utilizando fotocatalisadores a base de TiO_2 com cocatalisadores de Pt. Foram selecionados somente trabalhos que utilizaram alcoóis como agente de sacrifício e que tivessem somente Pt como cocatalisador.

Entrada	Preparação do TiO_2	% m/m de Pt	λ (nm)	Concentração de Álcool	Fluxo de Fótons	$\Phi_{app(H_2)}$ (%)
1	P-25 impregnado com H_2PtCl_6 ²¹¹	0,5	355	Superfície saturada com metanol e 1 mbar de H_2O	70mW de laser 355 a 5Hz	2,4
2	P-25 fotoplatinizado ^{212 a}	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	$2,7 \times 10^{-3}$ einstein.h ⁻¹	9
3	P-25 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	$3,6 \times 10^{-4}$ einstein.h ⁻¹	52
4	P-25 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ Metanol	6×10^{-4} einstein.h ⁻¹	35
5	P-25 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	$1,4 \times 10^{-3}$ einstein.h ⁻¹	18
6	P-25 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	$2,7 \times 10^{-3}$ einstein.h ⁻¹	10

7	UV100 ^b fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	3,6 x 10 ⁻⁴ einstein.h ⁻¹	62
8	UV100 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	6 x 10 ⁻⁴ einstein.h ⁻¹	54
9	UV100 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	1,4 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	46
10	UV100 fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	2,7 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	42
11	P-25HT ^c fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	3,6 x 10 ⁻⁴ einstein.h ⁻¹	56
12	P-25HT fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	6 x 10 ⁻⁴ einstein.h ⁻¹	48
13	P-25HT fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	1,4 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	38
14	P-25HT fotoplatinizado ²¹³	0,5	300-400	4,9 mol.L ⁻¹ metanol	2,7 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	40
15	P-25 fotoplatinizado ²¹⁴	0,2	UVA	0,03 mol.L ⁻¹ metanol	4,43 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	3,6
16	TiO ₂ mesoporoso ^d - 350 fotoplatinizado ²¹⁴	0,2	UVA	----	4,43 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	0,9
17	TiO ₂ mesoporoso - 400 fotoplatinizado ²¹⁴	0,2	UVA	----	4,43 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	8
18	TiO ₂ mesoporoso -450 fotoplatinizado ²¹⁴	0,2	UVA	----	4,43 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	10,7
19	P-25 impregnação ²¹⁵	0,5	365	0,738 mmol.L ⁻¹ glicerina	1 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	14
20	P-25 impregnação ²¹⁵	0,5	365	1 mol.L ⁻¹ glicerina	1 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	70
21	P-25 impregnação ²¹⁵	0,5	365	1 mol.L ⁻¹ etanol	1 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	50
22	Filmes de 5 µm de P-25 impregnados com H ₂ PtI ₆ ²¹⁶	--	300-400	50% etanol	Estimada pela potencia da lâmpada	64
23	Filmes de 5 µm de P-25 impregnados com H ₂ PtI ₆ ²¹⁶	--	300-400	50% metanol	Estimada pela potencia da	57

						lâmpada	
24	Filmes de 5 µm de P-25 impregnados com H ₂ PtCl ₆ ²¹⁶	--	300-400	12,5% metanol	Estimada pela potencia da lâmpada	42,5	
25	Filmes de 5 µm de P-25 impregnados com H ₂ PtCl ₆ ²¹⁶	--	300-400	12,5% metanol	Estimada pela potencia da lâmpada	23,9	
26	Filmes de 5 µm de P-25 impregnados com H ₂ PtCl ₆ + pirólise ²¹⁶	--	300-400	12,5% metanol	Estimada pela potencia da lâmpada	9,4	
27	Filmes de TiO ₂ Sol-Gel ^e sobre vidro impregnados com Na ₂ PtCl ₄ ²¹⁷	---	365	80% etanol	1,4 x 10 ⁻³ einstein.h ⁻¹	37	
28	P-25 fotoplatinizado ²¹⁸	0,5	365	6% etanol	Estimada pela potencia da lâmpada	13	
29	British Drug Houses TiO ₂ Anatase Impregnado ²¹⁰	1		Etanol puro	6 x 10 ⁻⁴ einstein.cm ⁻² .h ⁻¹	20	
30	TiO ₂ moldado com folhas desidratadas ^f e Fotoplatinizado ²¹⁹	2	----	20% metanol	----	15	
31	NTs 1,4 µm 6 s <i>sputtering</i> Pt	0,7	365 ± 10	2,4 mol.L ⁻¹ (28,5 % v/v) metanol	9 x 10 ⁻⁶ einstein.h ⁻¹	1 ± 0,1	
32	NTs 1,4 µm 6 s <i>sputtering</i> Pt	0,7	313 ± 10	2,4 mol.L ⁻¹ (28,5 % v/v) metanol	6 x 10 ⁻⁶ einstein.h ⁻¹	16 ± 2	
33	NTs 1,4 µm 6 s <i>sputtering</i> Pt	0,7	365 ± 10	2,4 mol.L ⁻¹ (28,5 % v/v) metanol	9 x 10 ⁻⁷ einstein.h ⁻¹	12 ± 2	

a) Fotoplatinizado = redução de sais de Pt com radiação UV para a formação de NPs de TiO₂.

b) UV 100 = TiO₂ UV 100 anatase comercial da empresa Sachtleben Hombikat.

c) P-25HT = TiO₂ P-25 tratado hidrotérmicamente com NaOH 10 mol.L⁻¹ a 120°C e depois calcinado a 400°C

d) TiO₂ mesoporoso = TiO₂ preparado pela hidrólise de Ti(O-*i*Pr)₄ usando o polímero Pluronic F-127 e tratado a diferentes temperaturas, indicadas na tabela.

e) Filmes de TiO₂ sol-gel = O filme foi formado por *dip coating* um *slide* de vidro com uma sol de TiO₂ formado pela polimerização de Ti(O-*i*Pr)₄ em etanol com ácido acético glacial e Triton X-100 [polioxiethylene-(10) isooctilfenileter]. O filme depositado sobre o vidro foi calcinado a 550°C.

f) TiO₂ moldado com folhas desidratadas = diferentes tipos de folhas de espécies foram desidratadas e serviram como molde para a produção do TiO₂. O TiO₂ foi preparado sobre as folhas pelo método sol-gel utilizando Ti(O-*n*Bu)₄ dissolvido em etanol com acetilacetona. Depois da preparação o TiO₂ foi calcinado a 500°C.

Como pode-se observar na Tabela VI, é muito difícil comparar os resultados obtidos no presente trabalho, Tabela VI entradas 31-33, com os valores reportados na literatura, pois as condições reacionais variam bastante de um trabalho para outro. De maneira geral, o valor máximo de rendimento $\Phi_{\text{app(H2)}}$ de 16 % obtido com os NTs de TiO₂ decorado com Pt por *sputtering* tem um valor mediano em comparação aos valores absolutos mostrados na Tabela VI. Entretanto, as medidas de $\Phi_{\text{app(H2)}}$ nos sistemas fotocatalíticos mais ativos reportados, Tabela VI entradas 7 e 20,^{213,215} foram realizadas utilizando TiO₂ particulado decorado com Pt suspenso na solução aquosa de álcool, e não na forma de filme como descrito na presente tese. Em geral, os sistemas que usam fotocatalisadores dispersos em solução são muito mais ativos que os depositados na forma de filmes suportados substratos.²¹⁶ Portanto, é mais conveniente neste caso comparar os resultados obtidos com estudos que tenham utilizado os fotocatalisadores suportados em substratos, Tabela VI entradas 22-28 e 31-33. O fotocatalisador com maior $\Phi_{\text{app(H2)}}$, 64 %, ²¹⁶ é o mostrado na entrada 22 da Tabela VI. Todavia, mais uma vez fica clara a dificuldade em se comparar os resultados devido a grande diferença de condições utilizadas. A maior parte dos trabalhos não reportou a quantidade de Pt presente nas amostras, Tabela VI entradas 22-27, sendo que somente um trabalho quantificou a Pt de (0,5 %), Tabela VI entrada 28. Além disso, as concentrações e o tipo de álcool também variam bastante. Os trabalhos envolvendo fotocatalisadores suportados utilizaram etanol, Tabela VI entradas 22, 27 e 28, ou metanol, Tabela VI entradas 23-26. A análise das entradas 22 e 23 da Tabela VI mostra que a mudança de um álcool para outro muda bastante o $\Phi_{\text{app(H2)}}$, baixando de 64 % utilizando etanol para 57 % para o metanol. As concentrações utilizadas de metanol também variaram muito desde 50 % v/v até 12,5 % v/v, sendo que os $\Phi_{\text{app(H2)}}$ dependem muito da concentração do agente de sacrifício, Tabela VI entradas 19-20 e 23-24. O fluxo de fótons e o método de medição deste parâmetro são outros fatores cruciais que variaram muito. O fluxo de fótons deve ser preferencialmente determinado por métodos actinométricos,²⁰⁹ uma vez que a eficiência quântica aparente depende fortemente deste parâmetro.²¹³

O grande diferencial do presente trabalho em relação aos outros já publicados na literatura, Tabela VI, é que foram realizadas medidas em diferentes comprimentos de onda e não utilizando a faixa do UVA, 300-400 nm. Os resultados encontrados permitiram relacionar a $\Phi_{\text{app(H2)}}$ com o E^* , mostrando que a termalização ou não dos portadores de carga são de

crucial importância para a eficiência do processo fotocatalítico de geração de H₂ com fotocatalisadores de TiO₂ utilizando metanol como agente de sacrifício. Além disso, as boas eficiências quânticas aparentes mostradas neste trabalho estão provavelmente associadas ao pequeno tamanho das NPs obtidas pelo método de *sputtering* e à geometria nanotubular do semicondutor preparado por anodização. Durante o desenvolvimento do presente trabalho, começaram a surgir na literatura outros trabalhos utilizando a mesma metodologia de deposição de metais em nanoestruturas de TiO₂.^{189,220,221} Dois destes artigos, publicados em 2012 por Biswas e colaboradores,^{189,221} reportam aplicações fotocatalíticas de filmes de nanoestruturas 1D de TiO₂ monocristalino decorados com Pt por *sputtering*. Ambos trabalhos atribuem ao pequeno tamanho das nanopartículas obtidas, cerca de 1,1 nm, como fator determinante para as altas atividades fotocatalíticas dos materiais preparados. Entretanto, ambos artigos não reportam a reação de produção fotocatalítica de H₂ a partir de soluções aquosas de álcoois. Um deles descreve a aplicação dos filmes de nanoestruturas 1D de TiO₂ monocristalino decorados com Pt por *sputtering* como fotoanodos para a reação de quebra da água fotoeletroquímica¹⁸⁹ e outro reporta a fotorredução de CO₂ a hidrocarbonetos.²²¹ Ademais, nenhuma das duas publicações reporta as eficiências quânticas aparentes das reações fotoquímicas envolvidas.

CONCLUSÕES

A anodização de chapas de Ti comercial grau 2 utilizando o eletrólito NH_4F dissolvido em etilenoglicol possibilitou a formação de NTs de TiO_2 com diâmetros e comprimentos controlados. Os NTs recém anodizados eram amorfos e após o tratamento térmico se cristalizam na forma de anatase ou rutilo, dependendo da temperatura de tratamento. Os NTs de TiO_2 se cristalizam na fase anatase pura de 220-450°C, uma mistura de anatase/rutilo entre 450-600°C e finalmente em rutilo pura em 700°C. Os NTs de TiO_2 de 1,4 μm de comprimento, tratados a 400°C e cristalizados na fase anatase mostraram-se ótimos para a produção fotoquímica de H_2 em soluções de metanol em água. As amostras otimizadas mostraram uma ótima estabilidade fotocatalítica, mantendo por no mínimo 24h de iluminação contínua a mesma atividade.

Com as variáveis morfológicas e estruturais otimizadas para os NTs de TiO_2 puros foi possível testar diferentes metodologias de deposição de co-catalisadores metálicos, Au e Pt, que ajudam a promover a reação fotoquímica de produção de H_2 a partir de soluções aquosas de alcoóis. A primeira metodologia testada foi a deposição de NPs de Au durante o processo de anodização ou, como chamada anteriormente, *in-situ*. Foram preparados colóides de NPs de Au pelo método do citrato em diferentes concentrações e estas foram adicionadas no eletrólito utilizado durante a anodização. O método foi eficiente para decorar os NTs com Au e a concentração deste metal encontrada em cada um dos materiais preparados aumentou proporcionalmente a concentração de NPs de Au no eletrólito. Entretanto, devido a aglomeração das NPs no eletrólito, o qual tem baixo pH e alta força iônica, ocorreu uma distribuição não homogênea das partículas ao longo do comprimento dos NTs. Observou-se uma maior concentração de Au na parte superior dos tubos que ao longo das paredes internas dos tubos de TiO_2 . A dispersão não homogênea do cocatalisador refletiu nas propriedades fotocatalíticas das nanoestruturas de TiO_2 . A atividade dos fotocatalisadores decaiu com o aumento da quantidade de Au nele depositado, possivelmente devido a um “entupimento” dos nanotubos ou a diminuição do número de sítios ativos ocasionada pelo bloqueio da superfície catalítica pelas NPs de Au. Entretanto, mesmo com todos os problemas associados a metodologia empregada, foi possível obter-se um aumento de 30% na atividade fotocatalítica em relação aos NTs de TiO_2 puros.

A segunda metodologia utilizada foi a decoração dos NTs de TiO₂ com Pt e Au pelo método de evaporação física chamada *sputtering*. Os metais foram pulverizados sobre a superfície dos NTs por diferentes tempos e com uma potência fixa. Após a deposição dos metais, a atividade dos fotocatalisadores para a produção de H₂ a partir de soluções aquosas de glicerina aumentou de 5 a 10 vezes, dependendo do metal evaporado. As melhores amostras, 3 s de deposição de Au e 12 s de deposição de Pt, apresentaram as maiores velocidades de evolução de H₂ sendo de 8,16 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ com co-catalisadores de Au e 6,61 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ com fotocatalisadores decorados com Pt. O grande aumento nas atividades fotocatalíticas dos NTs de TiO₂ decorados por *sputtering* de metais motivou uma investigação mais meticulosa destes fotocatalisadores.

Os NTs decorados com Pt foram caracterizados por técnicas de microscopia, por espectrometria de absorção atômica para a quantificação do teor de Pt e por espectroscopia de XPS. As NPs de TiO₂ obtidas têm diâmetros extremamente pequenos, 1,1-1,3 nm, que não se modificaram consideravelmente com o tempo de deposição. Também puderam ser vistos pequenos *clusters* ou até mesmo átomos isolados na superfície dos NTs na amostra com 2 s de deposição de Pt. A quantificação da Pt mostrou que a amostra de 6 s tem 0,7% em peso de Pt e a amostra com 12 s de Pt tem 1,6% de Pt. A análise de XPS mostrou que as NPs são basicamente compostas de Pt(0), com um pouco de óxido de Pt (II). Após várias reações de fotólise observou-se um aumento de 14 % de espécies de Pt oxidada na superfície das NPs, sendo que foi necessário adicionar uma contribuição de Pt (IV) para ajustar as curvas de XPS. Depois da caracterização, foi medida a eficiência quântica aparente destes materiais. Foi observada uma dependência dos $\Phi_{\text{app}}(\text{H}_2)$ em função do comprimento de onda de iluminação, chegando a um máximo de 16% no comprimento de onda de 313 nm. Em comparação com os valores reportados na literatura, a eficiência quântica aparente dos NTs de TiO₂ contendo NPs de Pt apresenta valores medianos. Entretanto, aparentemente, os dados apresentados nesta tese são os primeiros a mostrar a eficiência quântica em função de comprimentos de onda específicos e não utilizando a faixa do UVA, 300-400 nm. Os resultados encontrados permitiram relacionar a $\Phi_{\text{app}}(\text{H}_2)$ com o E^* , mostrando que a termalização ou não dos portadores de carga são de crucial importância para a eficiência do processo fotocatalítico de geração de H₂ com fotocatalisadores de TiO₂ utilizando metanol como agente de sacrifício. Além disso, as boas eficiências quânticas aparentes mostradas neste trabalho estão provavelmente associadas ao pequeno tamanho das NPs obtidas pelo método de *sputtering* e à geometria nanotubular do semiconductor preparado por anodização.

PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

A metodologia de deposição de fotocatalisadores com cocatalisadores metálicos pelo método de *sputtering* mostrou-se extremamente simples e eficiente. Portanto, acredito que a continuação deste trabalho seja a aplicação desta metodologia para a deposição de metais em fotocatalisadores suportados ou em eletrodos para fotoeletrocatalise. Além disso, pode-se maximizar a atividade dos fotocatalisadores pela busca da deposição de outros metais ou até mesmo na formação de partículas multimetálicas por coevaporação de diferentes alvos.

A dependência da eficiência quântica em função do comprimento de onda de irradiação merece mais atenção, uma vez que se podem tirar vários indícios sobre o mecanismo da reação de reforma fotoquímica de alcoóis para a produção de H₂. Um melhor entendimento do mecanismo permitirá o desenvolvimento de melhores fotocatalisadores. Outro estudo importante que ficou em aberto com o final desta tese é medir a eficiência quântica de oxidação dos alcoóis em função do comprimento de onda, além de quantificar todos os produtos formados. O balanço de massa da reação é extremamente importante para descobrir a origem dos subprodutos e também do ponto de vista de uma aplicação prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729.
- (2) Barber, J. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2007**, *365*, 1007.
- (3) Neto, E. H. G. *Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível*; Brasil H2 Fuel Cell Energy: Curitiba, 2005; Vol. 1.
- (4) Ramachandran, R.; Menon, R. K. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 593.
- (5) Tarasov, B. P.; Lototskii, M. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 660.
- (6) Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 809.
- (7) Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. *Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*; Springer Science ed., 2007.
- (8) Nowotny, J.; Sorrell, C. C.; Sheppard, L. R.; Bak, T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 521.
- (9) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (10) Wold, A. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 280.
- (11) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- (12) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 401.
- (13) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185.
- (14) Ohko, Y.; Setani, M.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Chem. Lett.* **1999**, 663.
- (15) Fermin, D. J.; Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 192.
- (16) Glassford, K. M.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 3874.
- (17) Mo, S. D.; Ching, W. Y. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13023.
- (18) Sekiya, T.; Igarashi, M.; Kurita, S.; Takekawa, S.; Fujisawa, M. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *92*, 247.
- (19) Murakami, M.; Matsumoto, Y.; Nakajima, K.; Makino, T.; Segawa, Y.; Chikyow, T.; Ahmet, P.; Kawasaki, M.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2664.

- (20) Kavan, L.; Gratzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716.
- (21) Wang, Z. C.; Helmersson, U.; Kall, P. O. *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 50.
- (22) Amtout, A.; Leonelli, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 6842.
- (23) Tang, H.; Berger, H.; Schmid, P. E.; Levy, F. *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 267.
- (24) Hosaka, N.; Sekiya, T.; Fujisawa, M.; Kurita, S. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1996**, *78*, 75.
- (25) Kurita, D.; Ohta, S.; Sugiura, K.; Ohta, H.; Koumoto, K. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 096105.
- (26) Pascual, J.; Camassel, J.; Mathieu, H. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 5606.
- (27) Maira, A. J.; Yeung, K. L.; Lee, C. Y.; Yue, P. L.; Chan, C. K. *J. Catal.* **2000**, *192*, 185.
- (28) Corrent, S.; Cosa, G.; Scaiano, J. C.; Galletero, M. S.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 715.
- (29) Enright, B.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1027.
- (30) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15297.
- (31) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196.
- (32) Liu, Y.; Claus, R. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5273.
- (33) Satoh, N.; Nakashima, T.; Kamikura, K.; Yamamoto, K. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 106.
- (34) Qu, Z.-W.; Kroes, G.-J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8998.
- (35) Toyoda, T.; Tsuboya, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 782.
- (36) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843.
- (37) Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16646.
- (38) Omote, M.; Kitaoka, H.; Kobayashi, E.; Suzuki, O.; Aratake, K.; Sano, H.; Mizutani, G.; Wolf, W.; Podloucky, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S175.
- (39) Liu, F.-M.; Wang, T.-M. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *195*, 284.
- (40) Sildos, I.; Suisalu, A.; Aarik, J.; Sekiya, T.; Kurita, S. *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 290.

- (41) Tang, H.; Lévy, F.; Berger, H.; Schmid, P. E. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7771.
- (42) Tang, H.; Prasad, K.; Sanjines, R.; Schmid, P. E.; Levy, F. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042.
- (43) Watanabe, M.; Hayashi, T. *J. Lumin.* **2005**, *112*, 88.
- (44) Watanabe, M.; Sasaki, S.; Hayashi, T. *J. Lumin.* **2000**, 87–89, 1234.
- (45) Emeline, A. V.; Frolov, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7109.
- (46) Hendry, E.; Koeberg, M.; O'Regan, B.; Bonn, M. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 755.
- (47) Willig, F.; Zimmermann, C.; Ramakrishna, S.; Storck, W. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4565.
- (48) Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- (49) van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11194.
- (50) P-25 é o nome comercial de um dióxido de titânio produzido pela extinta Degussa, hoje Evonik. Este material é muito utilizado na área da fotocatalise, sendo usado como um padrão de comparação para novos fotocatalisadores a base de dióxido de titânio.
- (51) Turner, G. M.; Beard, M. C.; Schmittenmaer, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11716.
- (52) Grela, M. A.; Brusa, M. A.; Colussi, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10986.
- (53) Tamaki, Y.; Furube, A.; Katoh, R.; Murai, M.; Hara, K.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 268.
- (54) Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 416.
- (55) Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. *PCCP* **2007**, *9*, 1453.
- (56) Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11202.
- (57) Yoshihara, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Tamaki, Y.; Murai, M.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3817.
- (58) Bassani, G. F.; Parravicini, G. P. *Electronic states and optical transitions in solids*; Pergamon Press, 1989.
- (59) Yagi, E.; Hasiguti, R. R.; Aono, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 7945.
- (60) Hendry, E.; Wang, F.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 081101.

- (61) Furubayashi, Y.; Yamada, N.; Hirose, Y.; Yamamoto, Y.; Otani, M.; Hitosugi, T.; Shimada, T.; Hasegawa, T. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 093705.
- (62) Stamate, M. D. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *205*, 353.
- (63) Thulin, L.; Guerra, J. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195112.
- (64) Fujishima, A.; Zhang, X. T.; Tryk, D. A. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515.
- (65) Anta, J. A.; Nelson, J.; Quirke, N. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125324.
- (66) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12093.
- (67) de Jongh, P. E.; Vanmaekelbergh, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3427.
- (68) de Jongh, P. E.; Vanmaekelbergh, D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2716.
- (69) Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J.; Yuan, Q.; Schiff, E. A. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045326.
- (70) Nister, D.; Keis, K.; Lindquist, S. E.; Hagfeldt, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *73*, 411.
- (71) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8544.
- (72) Qian, X. M.; Qin, D. Q.; Bai, Y. B.; Li, T. J.; Tang, X. Y.; Wang, E. K.; Dong, S. J. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 562.
- (73) Schlichthorl, G.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 782.
- (74) Sun, W. J.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11531.
- (75) van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4292.
- (76) van de Lagemaat, J.; Zhu, K.; Benkstein, K. D.; Frank, A. J. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 620.
- (77) Wahl, A.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7820.
- (78) Abuabara, S. G.; Rego, L. G. C.; Batista, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18234.
- (79) Bisquert, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17163.
- (80) Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2313.
- (81) Cass, M. J.; Qiu, F. L.; Walker, A. B.; Fisher, A. C.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 113.
- (82) Cass, M. J.; Walker, A. B.; Martinez, D.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5100.

- (83) Deskins, N. A.; Dupuis, M. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195212.
- (84) Deskins, N. A.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 346.
- (85) Kerisit, S.; Deskins, N. A.; Rosso, K. M.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7678.
- (86) Liang, L. Y.; Dai, S. Y.; Hu, L. H.; Kong, F. T.; Xu, W. W.; Wang, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12404.
- (87) Nelson, J. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15374.
- (88) Peter, L. M.; Walker, A. B.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13694.
- (89) Rego, L. G. C.; Batista, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7989.
- (90) Usami, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 223.
- (91) Usami, A.; Ozaki, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4577.
- (92) Benkstein, K. D.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7759.
- (93) Dittrich, T.; Mora-Sero, I.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045407.
- (94) Dloczik, L.; Ieperuma, O.; Lauermann, I.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Redmond, G.; Shaw, N. J.; Uhlendorf, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10281.
- (95) Mora-Sero, I.; Anta, J. A.; Dittrich, T.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *182*, 280.
- (96) van de Lagemaat, J.; Kopidakis, N.; Neale, N. R.; Frank, A. J. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035304.
- (97) van de Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2044.
- (98) Zaban, A.; Meier, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7985.
- (99) Salafsky, J. S. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10885.
- (100) Deskins, N. A.; Rousseau, R.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14583.
- (101) Byl, O.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22966.
- (102) Lantz, J. M.; Corn, R. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9387.
- (103) Asahi, T.; Furube, A.; Masuhara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 234.
- (104) Bahnemann, D. W.; Hilgendorff, M.; Memming, R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4265.

- (105) Dimitrijevic, N. M.; Saponjic, Z. V.; Rabatic, B. M.; Poluektov, O. G.; Rajh, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14597.
- (106) Dubinski, A. A.; Perekhodtsev, G. D.; Poluektov, O. G.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 938.
- (107) Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3120.
- (108) Hurum, D. C.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 977.
- (109) Jenkins, C. A.; Murphy, D. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1019.
- (110) Ke, S. C.; Wang, T. C.; Wong, M. S.; Gopal, N. O. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11628.
- (111) Kumar, C. P.; Gopal, N. O.; Wang, T. C.; Wong, M. S.; Ke, S. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5223.
- (112) Nakaoka, Y.; Nosaka, Y. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *110*, 299.
- (113) Szczepankiewicz, S. H.; Moss, J. A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7654.
- (114) Kowalski, P. M.; Camellone, M. F.; Nair, N. N.; Meyer, B.; Marx, D. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 146405.
- (115) Shapovalov, V.; Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *Surf. Sci.* **2002**, *498*, L103.
- (116) Miyagi, T.; Kamei, M.; Mitsushashi, T.; Ishigaki, T.; Yamazaki, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 399.
- (117) Nakade, S.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8607.
- (118) Kamei, M.; Miyagi, T.; Ishigaki, T. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 209.
- (119) Fu, Y.; Cao, W. H. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 084324.
- (120) Henderson, M. A.; White, J. M.; Uetsuka, H.; Onishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14974.
- (121) Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Murakami, S.; Kominami, H.; Kera, Y.; Noguchi, H.; Uosaki, K.; Torimoto, T.; Ohtani, B. *PCCP* **2003**, *5*, 778.
- (122) Konvalova, T. A.; Kispert, L. D.; Konvalov, V. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4672.
- (123) Peiro, A. M.; Colombo, C.; Doyle, G.; Nelson, J.; Mills, A.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23255.

- (124) Szczepankiewicz, S. H.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9842.
- (125) Szczepankiewicz, S. H.; Moss, J. A.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2922.
- (126) Uetsuka, H.; Onishi, H.; Henderson, M. A.; White, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10621.
- (127) Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *199*, 85.
- (128) Wendt, S.; Sprunger, P. T.; Lira, E.; Madsen, G. K. H.; Li, Z. S.; Hansen, J. O.; Matthiesen, J.; Blekinge-Rasmussen, A.; Laegsgaard, E.; Hammer, B.; Besenbacher, F. *Science* **2008**, *320*, 1755.
- (129) Minato, T.; Sainoo, Y.; Kim, Y.; Kato, H. S.; Aika, K.; Kawai, M.; Zhao, J.; Petek, H.; Huang, T.; He, W.; Wang, B.; Wang, Z.; Zhao, Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124502.
- (130) Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2228.
- (131) Boschloo, G. K.; Goossens, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19489.
- (132) Leytner, S.; Hupp, J. T. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 231.
- (133) Warren, D. S.; McQuillan, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19373.
- (134) Yu, N. C.; Halley, J. W. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4768.
- (135) Planelles, J.; Movilla, J. L. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235350.
- (136) Anta, J. A.; Mora-Seró, I.; Dittrich, T.; Bisquert, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13997.
- (137) Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 949.
- (138) Kopidakis, N.; Schiff, E. A.; Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3930.
- (139) Weng, Y. X.; Wang, Y. Q.; Asbury, J. B.; Ghosh, H. N.; Lian, T. Q. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 93.
- (140) Tachikawa, T.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Sekino, T.; Majima, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14055.
- (141) Kuznetsov, A. I.; Kameneva, O.; Alexandrov, A.; Biturkin, N.; Marteau, P.; Chhor, K.; Sanchez, C.; Kanaev, A. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 021403.
- (142) Henderson, M. A.; Epling, W. S.; Peden, C. H. F.; Perkins, C. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *107*, 534.
- (143) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.

- (144) Berger, T.; Diwald, O.; Knozinger, E.; Sterrer, M.; Yates, J. T. *PCCP* **2006**, *8*, 1822.
- (145) Berger, T.; Sterrer, M.; Diwald, O.; Knozinger, E.; Panayotov, D.; Thompson, T. L.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6061.
- (146) Coronado, J. M.; Maira, A. J.; Martinez-Arias, A.; Conesa, J. C.; Soria, J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *150*, 213.
- (147) Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7277.
- (148) Thompson, T. L.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18230.
- (149) Yoshihara, T.; Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 268.
- (150) Yang, X. J.; Tamai, N. *PCCP* **2001**, *3*, 3393.
- (151) Grela, M. A.; Colussi, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2614.
- (152) Salvador, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17038.
- (153) Imanishi, A.; Okamura, T.; Ohashi, N.; Nakamura, R.; Nakato, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11569.
- (154) Nakamura, R.; Nakato, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1290.
- (155) Nakamura, R.; Okamura, T.; Ohashi, N.; Imanishi, A.; Nakato, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12975.
- (156) Nada, A. A.; Barakat, M. H.; Hamed, H. A.; Mohamed, N. R.; Veziroglu, T. N. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 687.
- (157) Leung, D. Y. C.; Fu, X.; Wang, C.; Ni, M.; Leung, M. K. H.; Wang, X.; Fu, X. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 681.
- (158) Arana, J.; Dona-Rodriguez, J. M.; Cabo, C. G. I.; Gonzalez-Diaz, O.; Herrera-Melian, J. A.; Perez-Pena, J. *Appl. Catal., B* **2004**, *53*, 221.
- (159) Chuang, C.-C.; Chen, C.-C.; Lin, J.-L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2439.
- (160) Micic, O.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A.; Thurnauer, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13284.
- (161) Wu, W.-C.; Chuang, C.-C.; Lin, J.-L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8719.
- (162) Mora-Seró, I.; Villarreal, T. L.; Bisquert, J.; Pitarch, Á.; Gómez, R.; Salvador, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3371.
- (163) Wang, C.; Bahnemann, D. W.; Dohrmann, J. K. *Water Sci. Technol.* **2001**, *44*, 279.

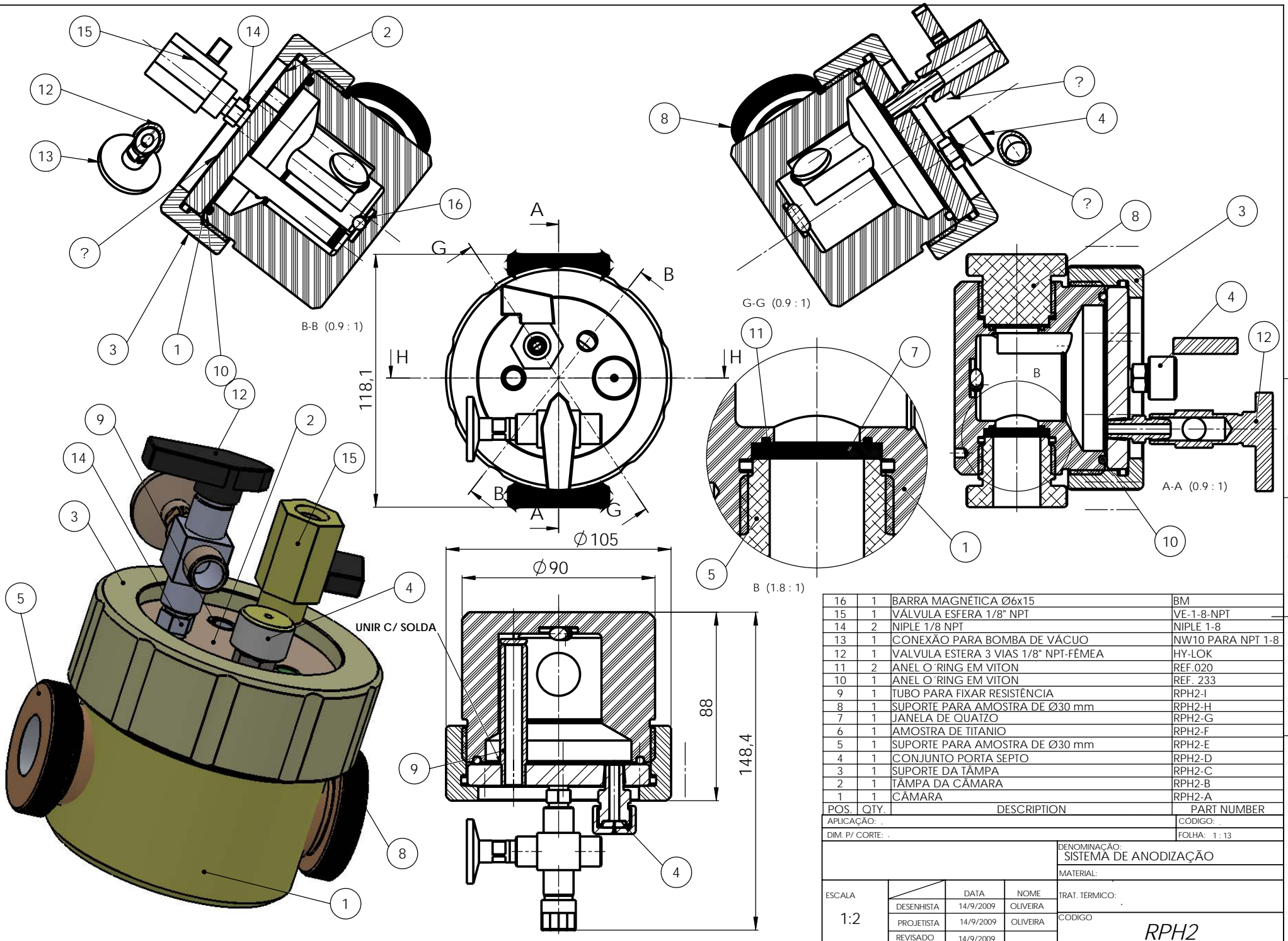
- (164) Wang, C. Y.; Rabani, J.; Bahnemann, D. W.; Dohrmann, J. K. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *148*, 169.
- (165) Coronado, J. M.; Kataoka, S.; Tejedor-Tejedor, I.; Anderson, M. A. *J. Catal.* **2003**, *219*, 219.
- (166) Guzman, F.; Chuang, S. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1502.
- (167) Hwang, S.-J.; Raftery, D. *Catal. Today* **1999**, *49*, 353.
- (168) Liao, L.-F.; Wu, W.-C.; Chen, C.-Y.; Lin, J.-L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7678.
- (169) Muggli, D. S.; Larson, S. A.; Falconer, J. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15886.
- (170) Muggli, D. S.; Lowery, K. H.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **1998**, *180*, 111.
- (171) Muggli, D. S.; McCue, J. T.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **1998**, *173*, 470.
- (172) Reztsova, T.; Chang, C. H.; Koresh, J.; Idriss, H. *J. Catal.* **1999**, *185*, 223.
- (173) Jayaweera, P. M.; Quah, E. L.; Idriss, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1764.
- (174) Pilkenton, S.; Hwang, S.-J.; Raftery, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11152.
- (175) Yu, Z.; Chuang, S. S. C. *J. Catal.* **2007**, *246*, 118.
- (176) Lu, H.; Zhao, J.; Li, L.; Gong, L.; Zheng, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Zhang, J.; Zhu, Z. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3384.
- (177) Antoniadou, M.; Kondarides, D.; Lianos, P. *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 344.
- (178) Dohnálek, Z.; Lyubinetsky, I.; Rousseau, R. *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 161.
- (179) Zhang, Z.; Bondarchuk, O.; Kay, B. D.; White, J. M.; Dohnálek, Z. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21840.
- (180) Li, S.-C.; Zhang, Z.; Sheppard, D.; Kay, B. D.; White, J. M.; Du, Y.; Lyubinetsky, I.; Henkelman, G.; Dohnálek, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9080.
- (181) Henderson, M. A.; Epling, W. S.; Peden, C. H. F.; Perkins, C. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 534.
- (182) Gärtner, F.; Losse, S.; Boddien, A.; Pohl, M.-M.; Denurra, S.; Junge, H.; Beller, M. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 530.
- (183) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503.
- (184) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943.
- (185) Kraeutler, B.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4317.

- (186) Wender, H.; Goncalves, R. V.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16362.
- (187) Wender, H.; de Oliveira, L. F.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Precht, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11764.
- (188) Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; de Oliveira, L. F.; Precht, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *PCCP* **2011**, *13*, 13552.
- (189) An, W.-J.; Wang, W.-N.; Ramalingam, B.; Mukherjee, S.; Daubayev, B.; Gangopadhyay, S.; Biswas, P. *Langmuir* **2012**, *28*, 7528.
- (190) Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011.
- (191) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3.
- (192) Feil, A. F.; Migowski, P.; Scheffer, F. R.; Pierozan, M. D.; Corsetti, R. R.; Rodrigues, M.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Amaral, L.; Weibel, D. E.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1359.
- (193) Mohapatra, S. K.; Mahajan, V. K.; Misra, M. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 445705.
- (194) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 55.
- (195) Takahashi, M.; Mita, K.; Toyuki, H.; Kume, M. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 243.
- (196) Augustynski, J. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 43.
- (197) Kiwi, J.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1302.
- (198) Machado, G. J. Dissertação, Mestrado, PGCIMAT - Instituto de Física, UFRGS, 2012, Junho 2012.
- (199) Şen, F.; Gökağaç, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5715.
- (200) Huang, B. S.; Chang, F. Y.; Wey, M. Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7699.
- (201) Bancroft, G. M.; Adams, I.; Coatsworth, L. L.; Bennewitz, C. D.; Brown, J. D.; Westwood, W. D. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 586.
- (202) Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *Photochemistry* John Wiley: New York, 1966.
- (203) Okabe, H. *Photochemistry of Small Molecules*; John Wiley & Sons: New York 1978.
- (204) Turro, J. N. *Modern Molecular Photochemistry*; The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.: California, 1978.

- (205) Murdoch, M.; Waterhouse, G. I. N.; Nadeem, M. A.; Metson, J. B.; Keane, M. A.; Howe, R. F.; Llorca, J.; Idriss, H. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 489.
- (206) Silva, C. G.; Juarez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; Garcia, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 595.
- (207) Wang, Y.; Zhang, Z.; Zhu, Y.; Li, Z.; Vajtai, R.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1492.
- (208) Serpone, N. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *104*, 1.
- (209) Baxendale, J. H.; Bridge, N. K. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 783.
- (210) Yang, Y. Z.; Chang, C.-H.; Idriss, H. *Appl. Catal., B* **2006**, *67*, 217.
- (211) Chen, T.; Feng, Z. H.; Wu, G. P.; Shi, J. Y.; Ma, G. J.; Ying, P. L.; Li, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8005.
- (212) Kandiel, T. A.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 683.
- (213) Kandiel, T. A.; Dillert, R.; Robben, L.; Bahnemann, D. W. *Catal. Today* **2011**, *161*, 196.
- (214) Kandiel, T. A.; Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. *PCCP* **2011**, *13*, 20155.
- (215) Kondarides, D. I.; Daskalaki, V. M.; Patsoura, A.; Verykios, X. E. *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 26.
- (216) Senevirathna, M. K. I.; Pitigala, P.; Tennakone, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2918.
- (217) Strataki, N.; Bekiari, V.; Kondarides, D. I.; Lianos, P. *Appl. Catal., B* **2007**, *77*, 184.
- (218) Tsydenov, D. E.; Parmon, V. N.; Vorontsov, A. V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11046.
- (219) Zhou, H.; Li, X. F.; Fan, T. X.; Osterloh, F. E.; Ding, J.; Sabio, E. M.; Zhang, D.; Guo, Q. X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 951.
- (220) Honciuc, A.; Laurin, M.; Albu, S.; Sobota, M.; Schmuki, P.; Libuda, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 14014.
- (221) Wang, W.-N.; An, W.-J.; Ramalingam, B.; Mukherjee, S.; Niedzwiedzki, D. M.; Gangopadhyay, S.; Biswas, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11276.

ANEXO 1

DATA/VISÃO	A	B	C	D
MODIFICAÇÃO				
TOLERANÇAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	1-4	5-30	30-100	100-300
	±0,1	±0,2	±0,3	±0,5
TOLERANÇAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS: ±2°				



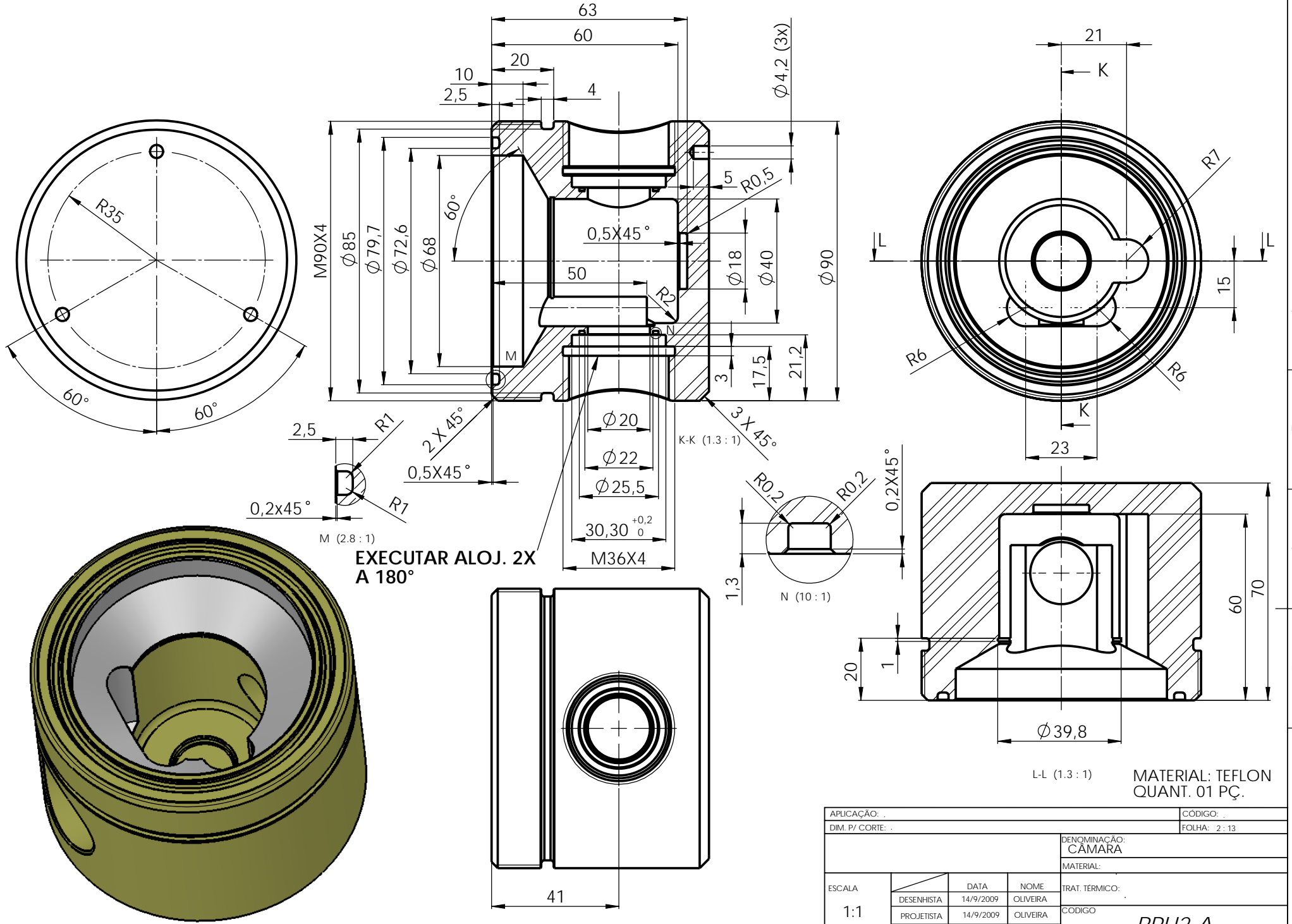
DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

POS.	QTY.	DESCRIPTION	PART NUMBER
16	1	BARRA MAGNÉTICA Ø6x15	BM
15	1	VALVULA ESFERA 1/8" NPT	VE-1-8-NPT
14	2	NIPLE 1/8 NPT	NIPLE 1-8
13	1	CONEXÃO PARA BOMBA DE VÁCUO	NW10 PARA NPT 1-8
12	1	VALVULA ESTERA 3 VIAS 1/8" NPT-FEMEA	HY-LOK
11	2	ANEL O'RING EM VITON	REF.020
10	1	ANEL O'RING EM VITON	REF. 233
9	1	TUBO PARA FIXAR RESISTÊNCIA	RPH2-I
8	1	SUPORTE PARA AMOSTRA DE Ø30 mm	RPH2-H
7	1	JANELA DE QUARTZO	RPH2-G
6	1	AMOSTRA DE TITANIO	RPH2-F
5	1	SUPORTE PARA AMOSTRA DE Ø30 mm	RPH2-E
4	1	CONJUNTO PORTA SEPTO	RPH2-D
3	1	SUPORTE DA TÁMPA	RPH2-C
2	1	TÁMPA DA CÂMARA	RPH2-B
1	1	CÂMARA	RPH2-A

APLICAÇÃO:		CÓDIGO:	
DIM. P/ CORTE:		FOLHA: 1:13	
DENOMINAÇÃO:			RPH2
SISTEMA DE ANODIZAÇÃO			
MATERIAL:			
ESCALA	DATA	NOME	TRAT. TÉRMICO:
1:2	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
CODIGO			

TOLERANÇAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO		MODIFICAÇÃO		DATA/VISÃO	
1-6	6-30	A	II		
+0,1	+0,2	B			
	+0,3	C			
	+0,5	D			
TOLERANÇAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS: ±2°					

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



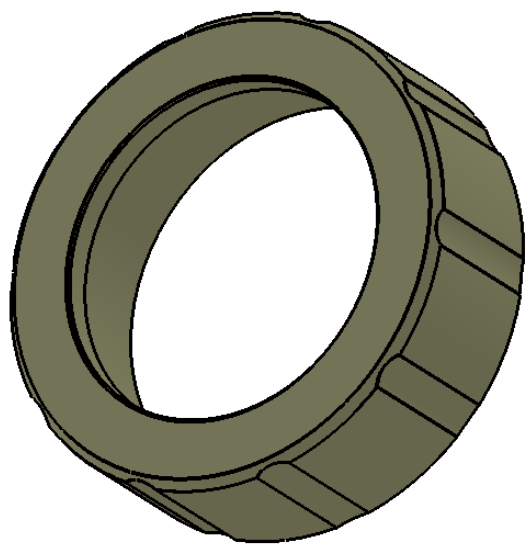
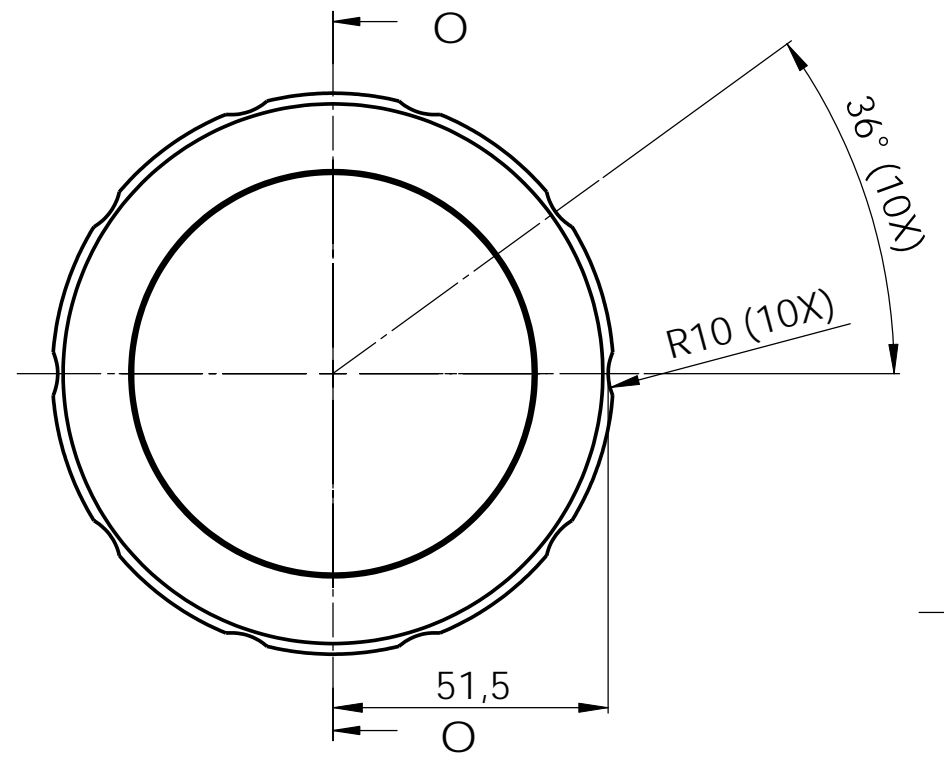
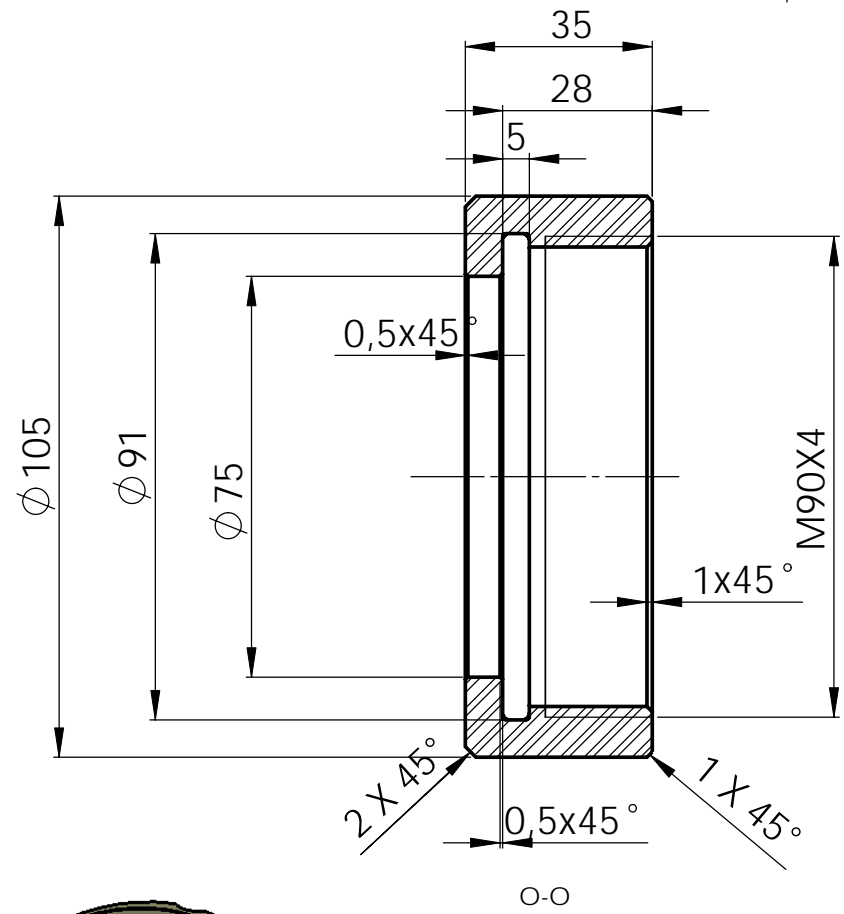
EXECUTAR ALOJ. 2X A 180°

MATERIAL: TEFLON
QUANT. 01 PÇ.

APLICAÇÃO:		CÓDIGO:	
DIM. P/ CORTE:		FOLHA: 2: 13	
		DENOMINAÇÃO: CÂMARA	
		MATERIAL:	
ESCALA		DATA	NOME
1:1	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
		TRAT. TÉRMICO:	
		CODIGO	RPH2-A

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 ±0,1	6 - 30 ±0,2
30 - 100 ±0,3	100 - 300 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	

MODIFICAÇÃO	DATA VISTO
A	
B	
C	
D	



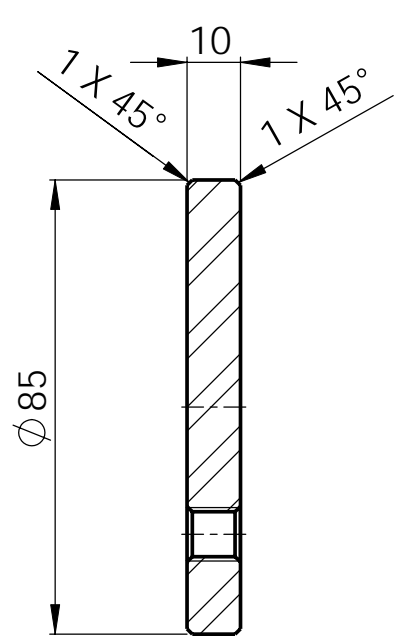
DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

MATERIAL: TEFLON
QUANT. 01 PÇ.

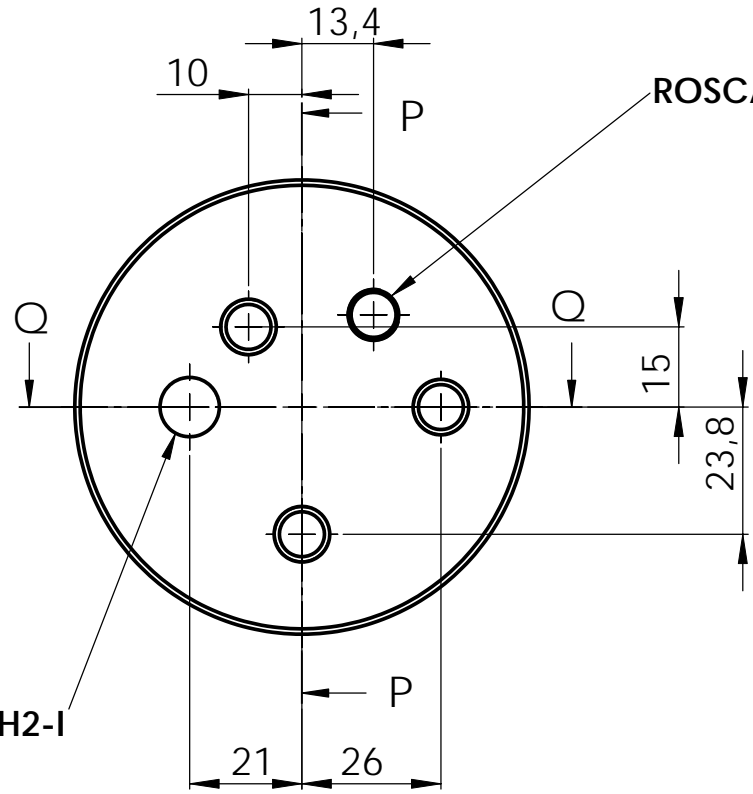
APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 3 : 13	
			DENOMINAÇÃO: SUPORTE DA TÂMPA	
			MATERIAL:	
ESCALA			TRAT. TÉRMICO:	
1:1	DESENHISTA	14/9/2009	NOME	CODIGO
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	
	REVISADO	14/9/2009	OLIVEIRA	
			RPH2-C	

DATA VISTO	
MODIFICAÇÃO	
A	
B	
C	
D	

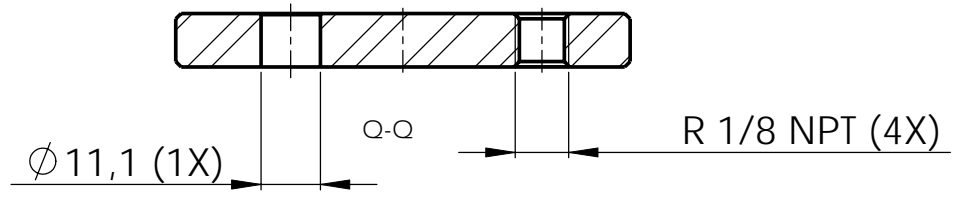
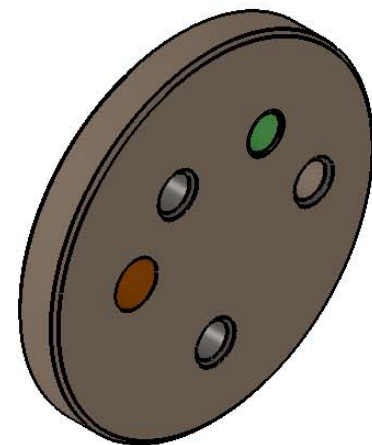
TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 +0,1	6 - 30 ±0,2
30 - 100 ±0,3	100 - 300 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	



P-P
FURO PARA SOLDAR TUBO RPH2-I



ROSCA PARA FIXAR TERMOPAR



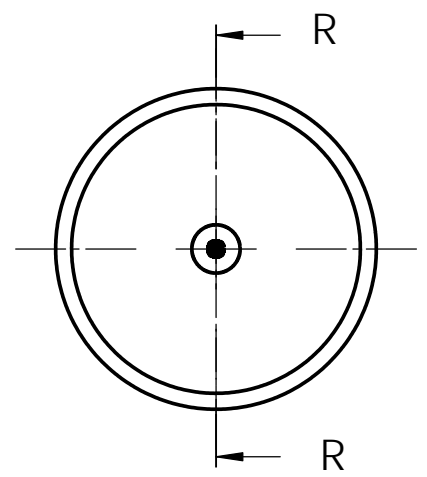
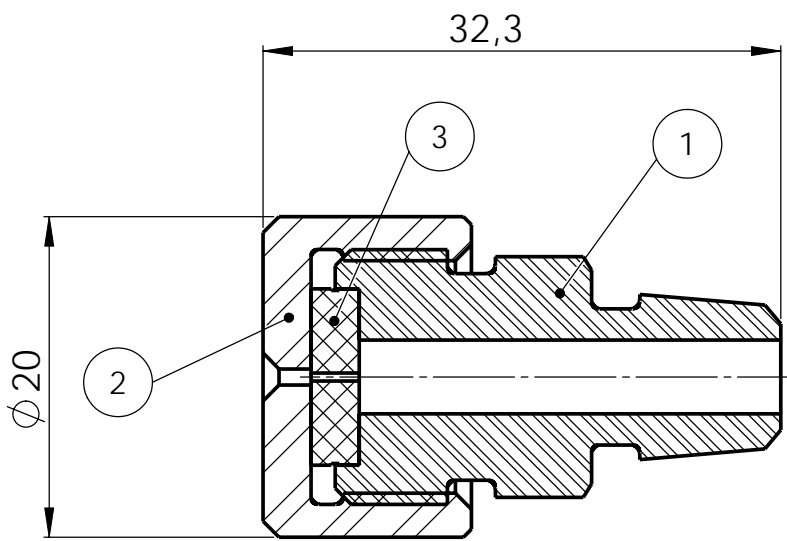
**MATERIAL: AÇO INOX
QUANT. 01 PÇ.**

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 4 : 13	
			DENOMINAÇÃO: TÂMPA DA CÂMARA	
			MATERIAL: .	
ESCALA			TRAT. TÉRMICO: .	
1:1	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	CODIGO RPH2-B
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	
	REVISADO	14/9/2009		

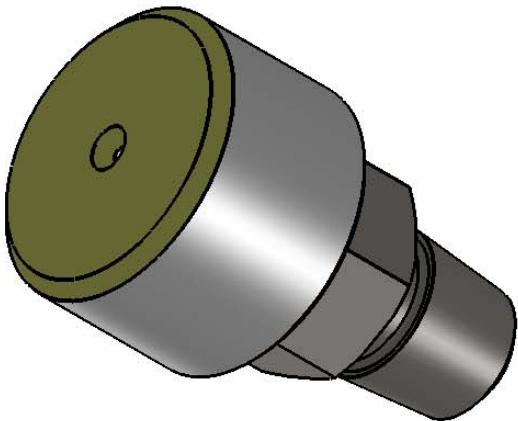
MODIFICAÇÃO		DATA VISTO
A		
B		
C		
D		

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 +0,1	30 - 100 ±0,2
100 - 300 ±0,3	300 - 1000 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	



R-R (3 : 1)

QUANT. 01 CONJUNTO



DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

3	1	SEPTO Ø11X3 mm	SPT
2	1	TÂMPA PARA ADAPTADOR SEPTO	RPH2-D2
1	1	ADAPTADOR PARA SEPTO	RPH2-D1
POS.	QT.	DESCRIPTION	PART NUMBER
APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 5 : 13
			DENOMINAÇÃO: CONJUNTO PORTA SEPTO
			MATERIAL: .
ESCALA			TRAT. TÉRMICO: .
2:1	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
			CODIGO RPH2-D

D

E

F

A

B

C

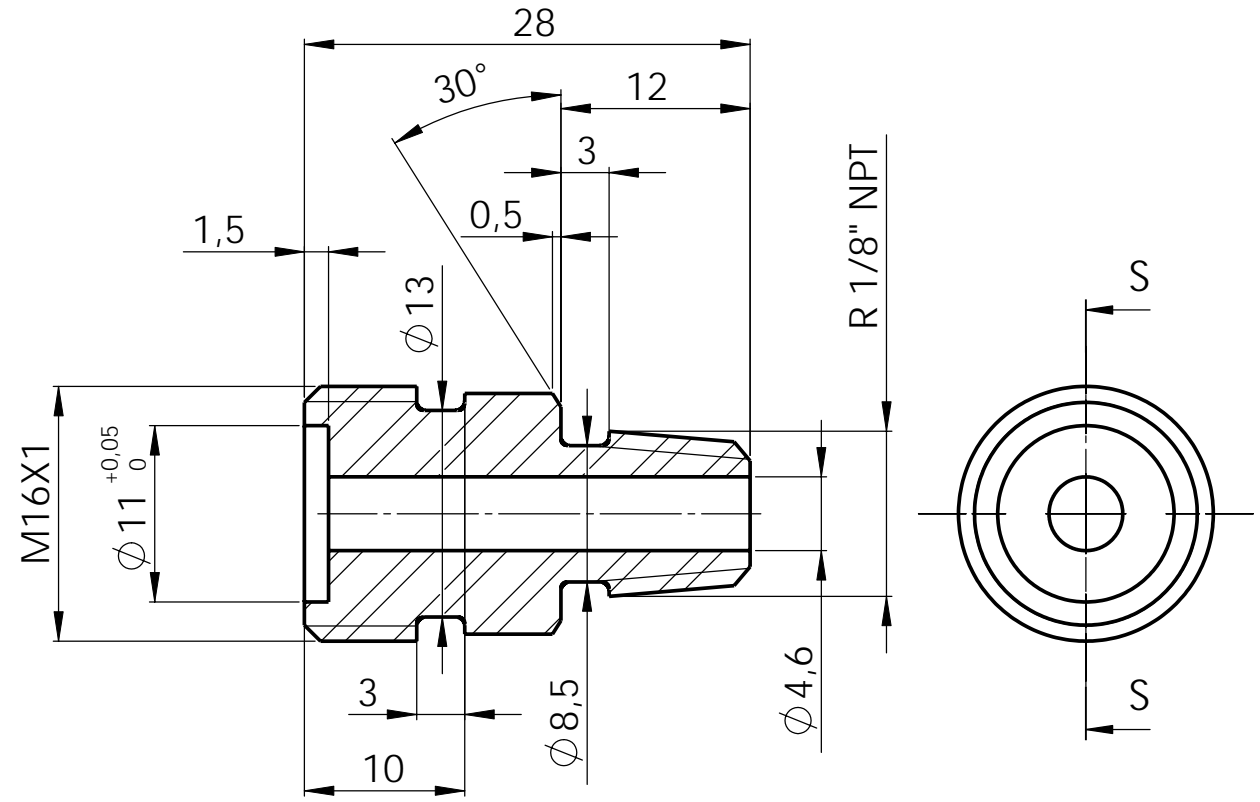
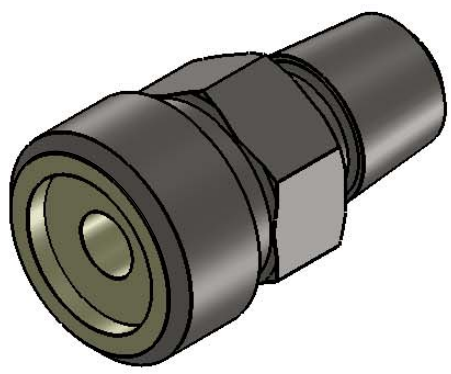
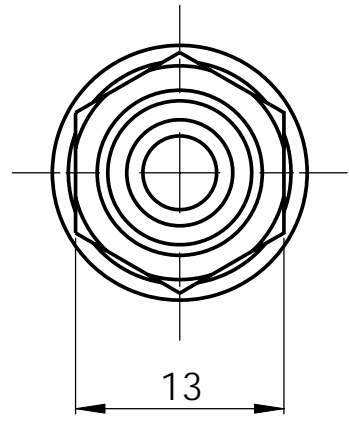
D

A3

MODIFICAÇÃO				DATA VISTO
A				
B				
C				
D				

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO			
1 - 6	6 - 30	30 - 100	100 - 300
+0,1	+0,2	+0,3	+0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°			

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



S-S (3 : 1)

MATERIAL: AÇO INOX
QUANT. 01 PÇ.

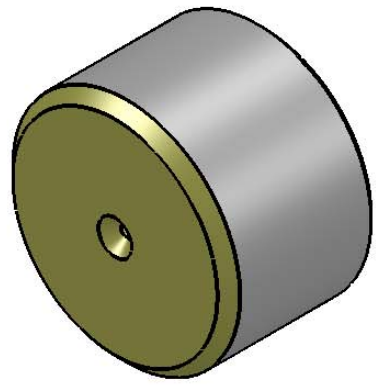
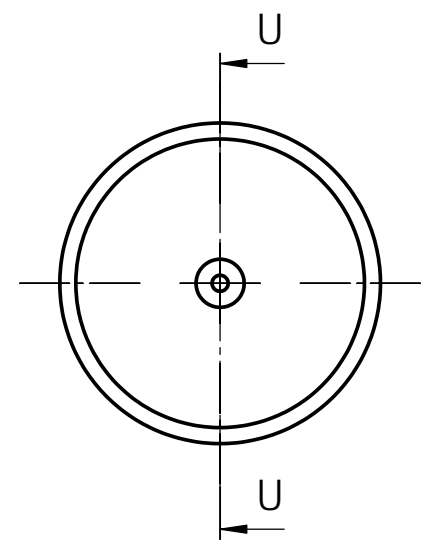
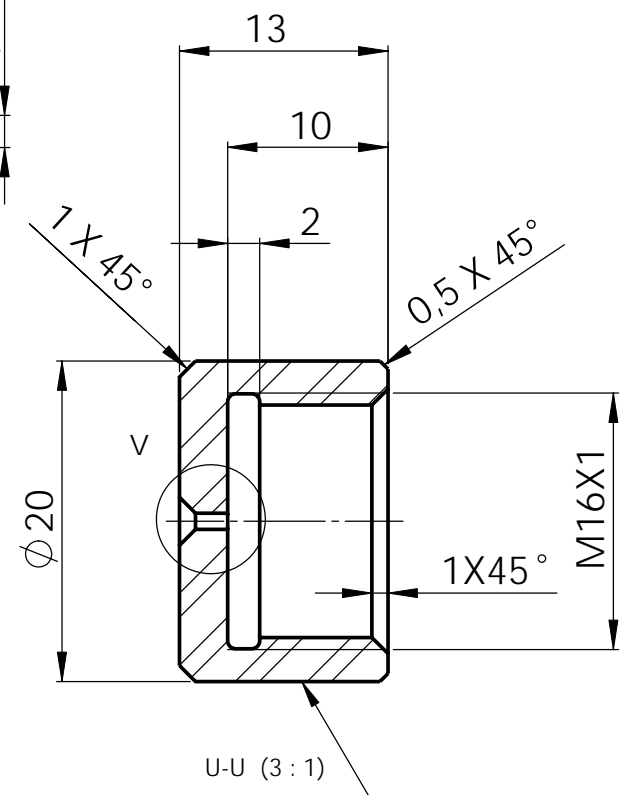
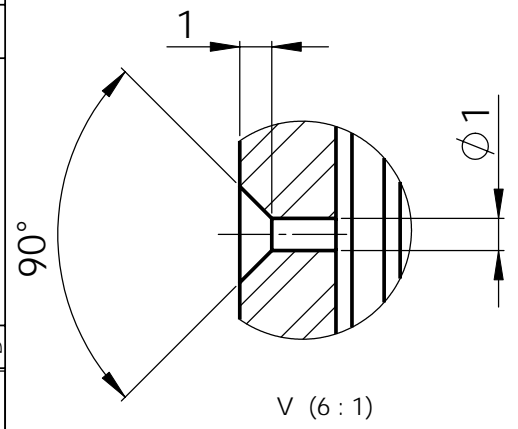
APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 6 : 13	
			DENOMINAÇÃO: ADAPTADOR PARA SEPTO	
			MATERIAL:	
ESCALA			DATA	NOME
2:1			14/9/2009	OLIVEIRA
			14/9/2009	OLIVEIRA
			14/9/2009	
			TRAT. TÉRMICO:	
			CODIGO	RPH2-D1

MODIFICAÇÃO		DATA/VISTO
A		
B		
C		
D		

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 ±0,1	6 - 30 ±0,2
30 - 100 ±0,3	100 - 300 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	

--	--

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



DIÂMETRO EXTERNO EXECUTAR RECARTELA CRUZADA PASSO 1

MATERIAL: AÇO INOX
QUANT. 01 PÇ.

APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 7 : 13
			DENOMINAÇÃO: TÂMPA PARA ADAPTADOR SEPTO
			MATERIAL: .
ESCALA 2:1	DESENHISTA	DATA 14/9/2009	NOME OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
			TRAT. TÉRMICO: .
			CODIGO RPH2-D2

MODIFICAÇÃO		DATA VISTO
A		
B		
C		
D		

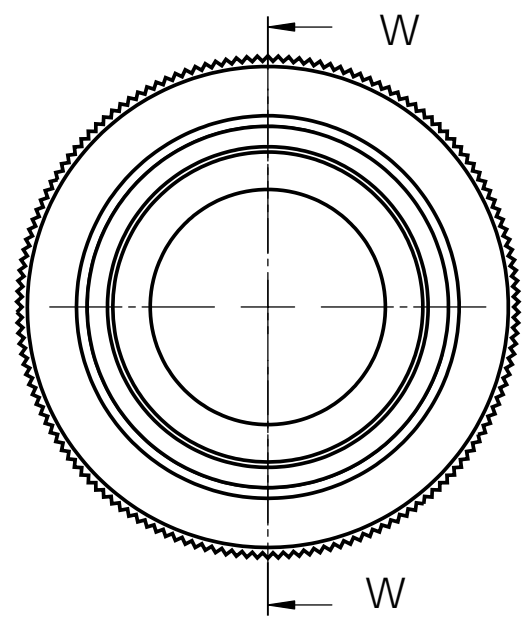
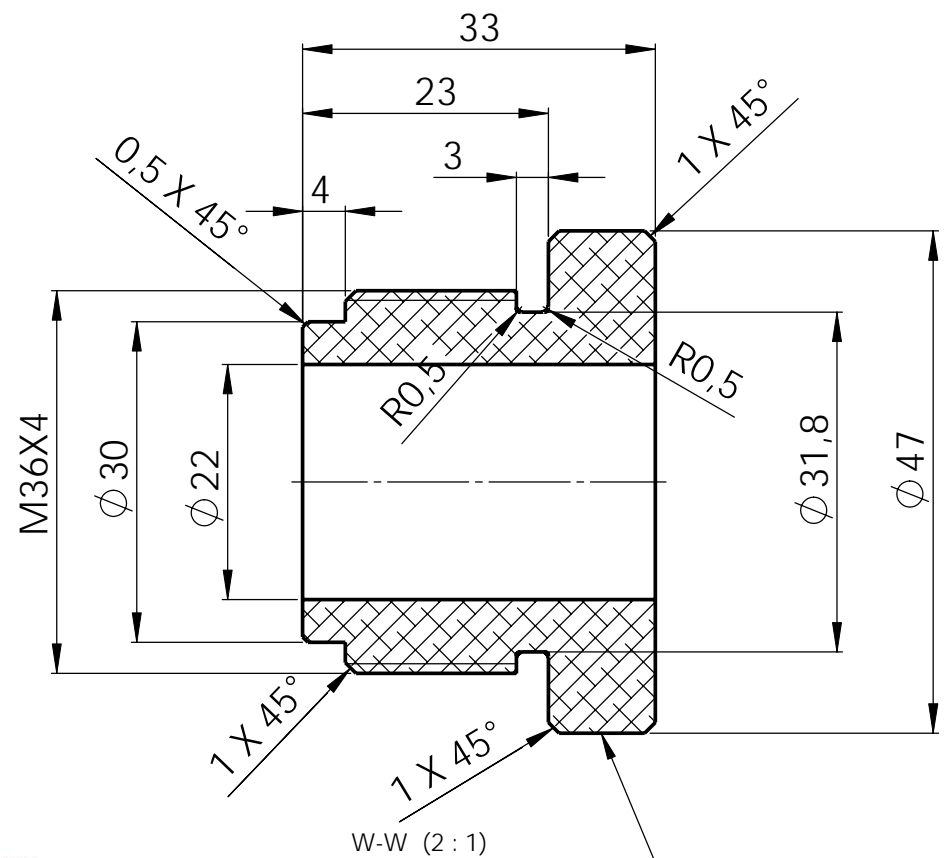
TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 ±0,1	30 - 100 ±0,2
100 - 300 ±0,3	300 - 1000 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	

D

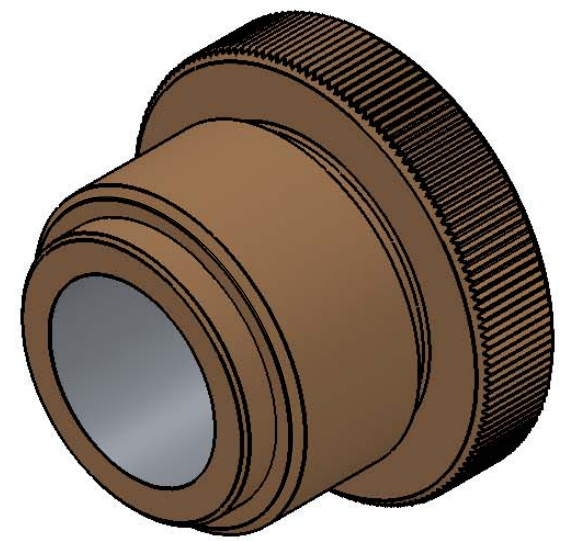
E

F

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



RECARTILHA PARALELA PASSO 1



MATERIAL: ALUMÍNIO
QUANT. 01 PÇ.

APLICAÇÃO: .		CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .		FOLHA: 8 : 13	
		DENOMINAÇÃO: SUPORTE PARA AMOSTRA DE Ø30 mm	
		MATERIAL:	
ESCALA		DATA	NOME
1:1	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
		TRAT. TÉRMICO:	
		CODIGO	
		RPH2-E	

MODIFICAÇÃO		DATA VISTO
A		
B		
C		
D		

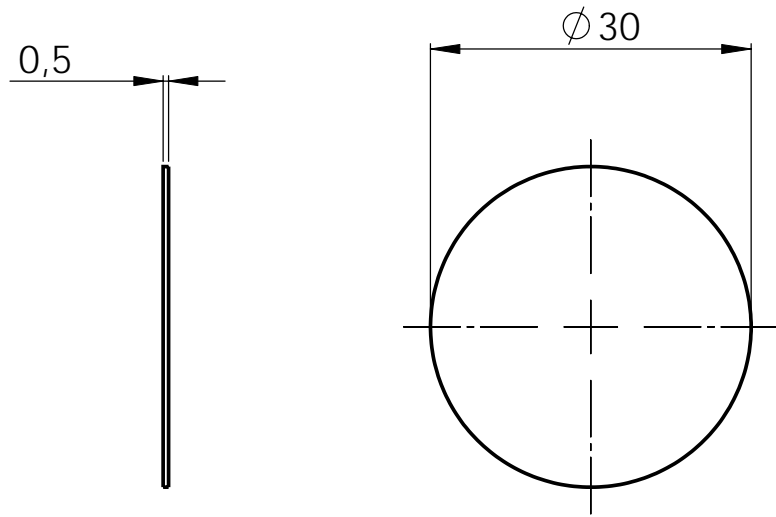
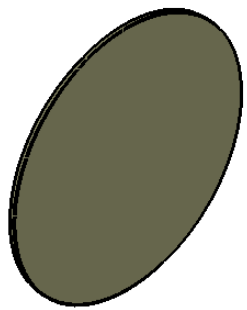
TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO		
1 - 6 +0,1	6 - 30 ±0,2	30 - 100 100 - 300 ±0,3 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°		

D

E

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

F



MATERIAL: TITÂNIO
QUANT.

APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 9 : 13	
			DENOMINAÇÃO: AMOSTRA DE TITANIO	
			MATERIAL:	
ESCALA			TRAT. TÉRMICO:	
2:1	DESENHISTA	14/9/2009	NOME	CODIGO
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	
	REVISADO	14/9/2009	OLIVEIRA	
			RPH2-F	

MODIFICAÇÃO		DATA VISTO
A		
B		
C		
D		

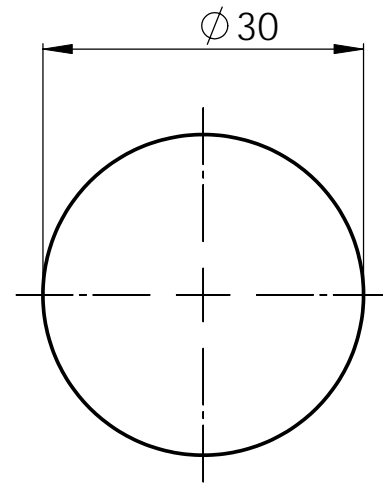
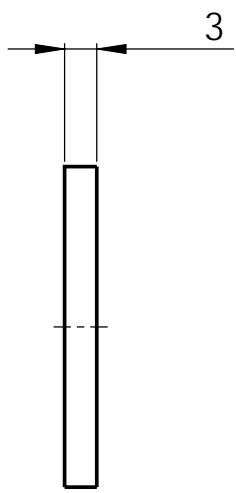
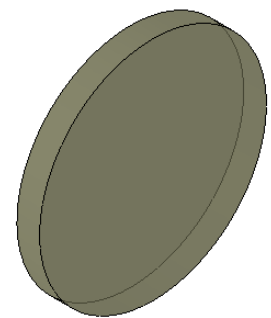
TOLERANCIAS NÃO ESPECIFICADAS SAO CONFORME DIN 7168-MEDIO			
1 - 6 ±0,1	6 - 30 ±0,2	30 - 100 ±0,3	100 - 300 ±0,5
TOLERANCIAS ANGULARES NAO ESPECIFICADAS ±2°			

D

E

F

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



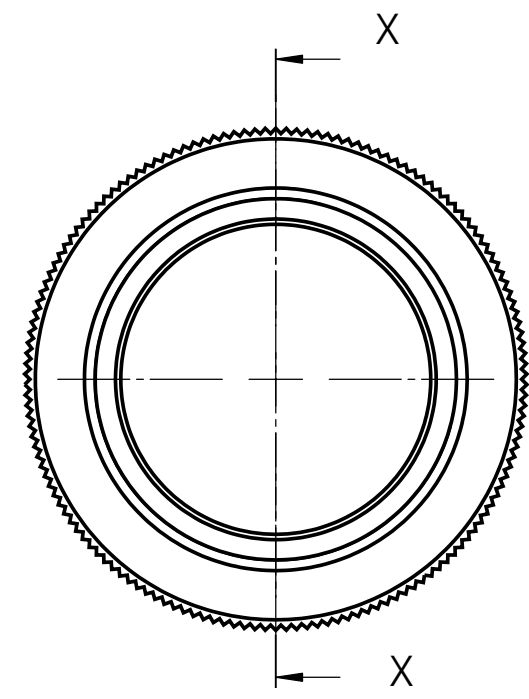
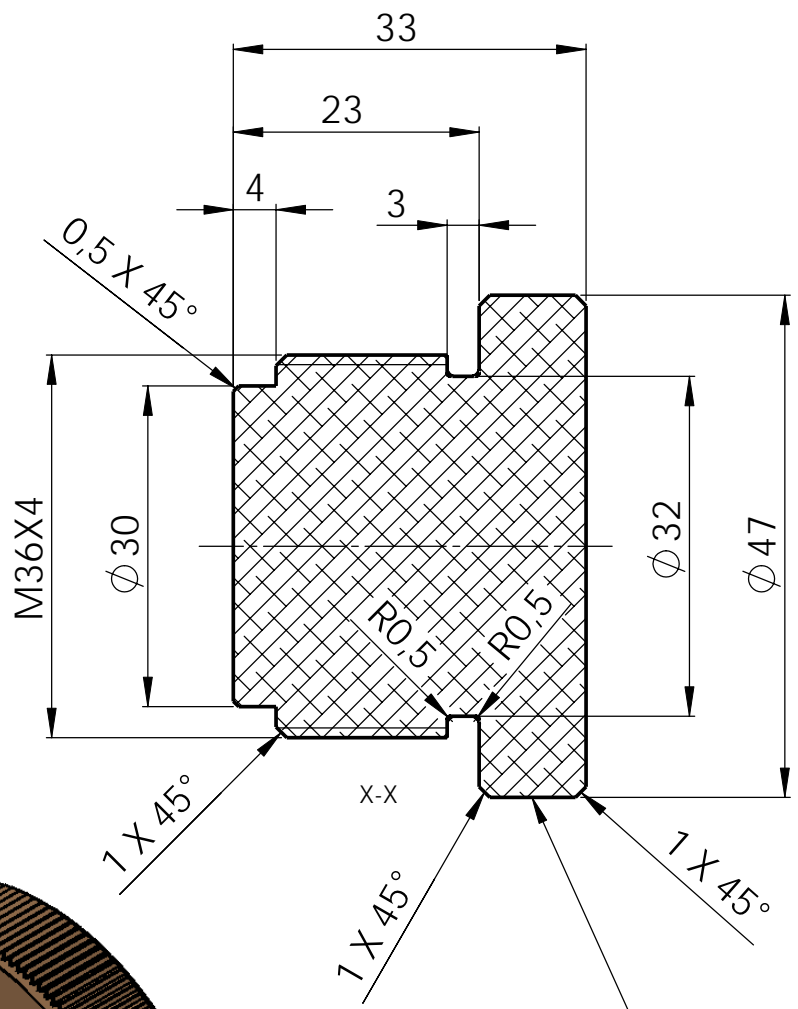
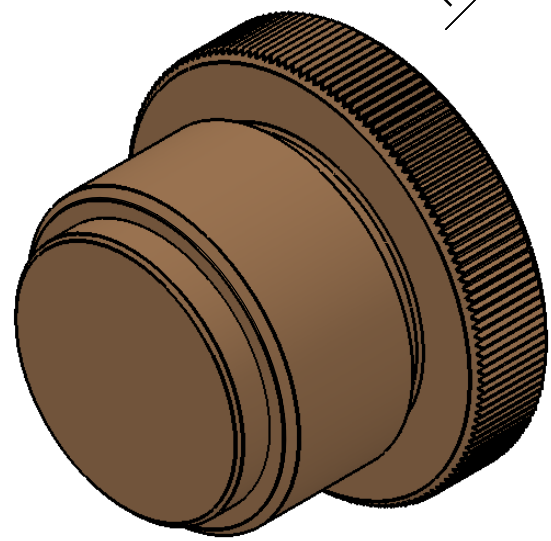
**MATERIAL: QUARTZ
QUANT. 01 PÇ.**

APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 10 : 13	
			DENOMINAÇÃO: JANELA DE QUATZO	
			MATERIAL:	
ESCALA 2:1		DATA	NOME	TRAT. TÉRMICO:
	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	CODIGO RPH2-G
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	
REVISADO	14/9/2009			

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 ±0,1	6 - 30 ±0,2
30 - 100 ±0,3	100 - 300 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	

MODIFICAÇÃO	DATA/VISTO
A	
B	
C	
D	

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009



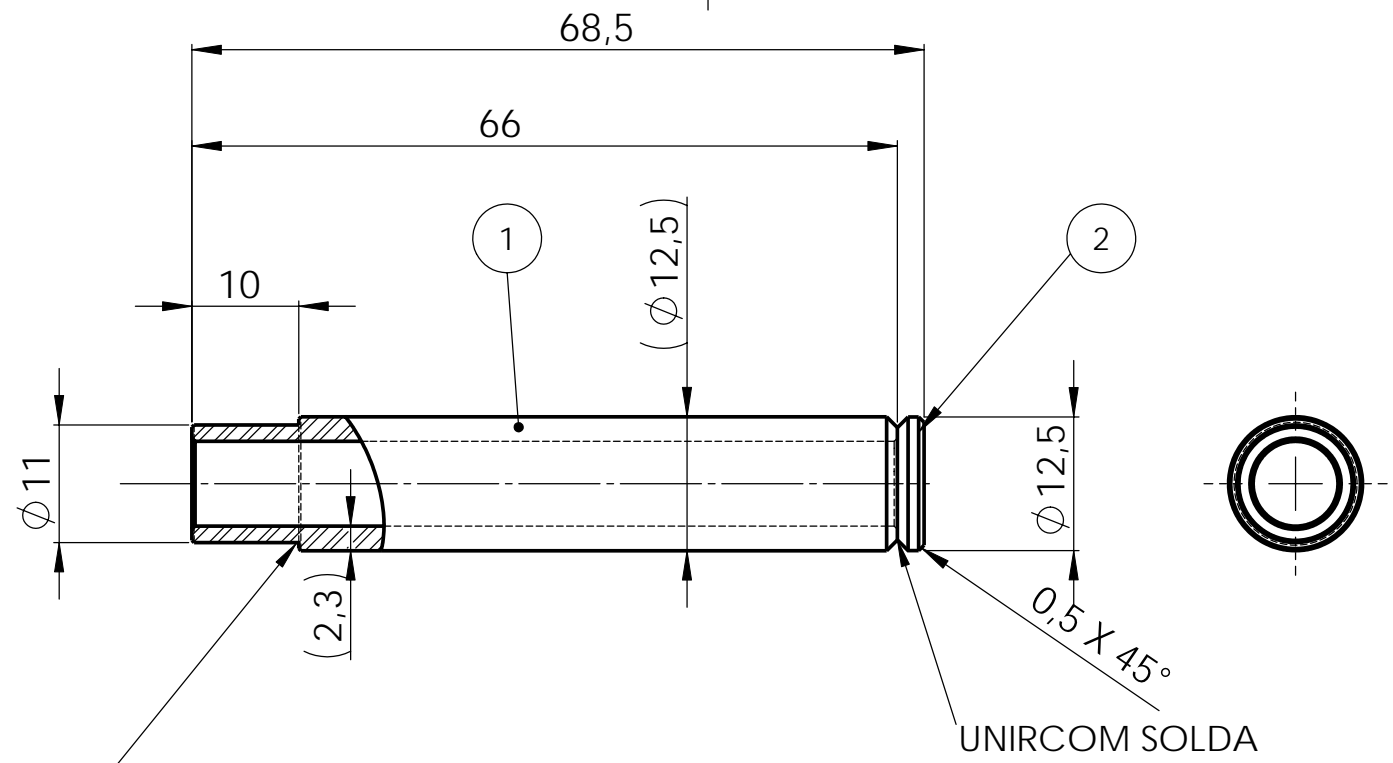
RECARILHA PARALELA PASSO 1

MATERIAL: ALUMÍNIO
QUANT. 01 PÇ.

APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .	
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 11 : 13	
			DENOMINAÇÃO: SUPORTE PARA AMOSTRA DE Ø30 mm	
			MATERIAL:	
ESCALA			TRAT. TÉRMICO:	
2:1	DESENHISTA	14/9/2009	NOME	CODIGO
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA	
	REVISADO	14/9/2009	OLIVEIRA	
				RPH2-H

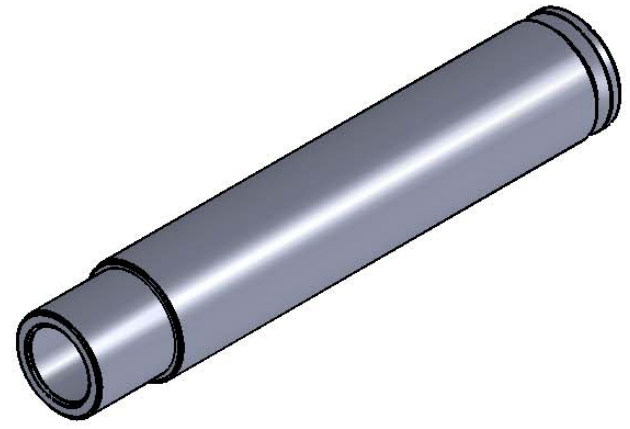
MODIFICAÇÃO		DATA VISTO
A		
B		
C		
D		

TOLERÂNCIAS NÃO ESPECIFICADAS SÃO CONFORME DIN 7168-MÉDIO	
1 - 6 +0,1	30 - 100 ±0,2
100 - 300 ±0,3	300 - 1000 ±0,5
TOLERÂNCIAS ANGULARES NÃO ESPECIFICADAS ±2°	



UNIRCOM SOLDA NA TAMPA DA CAMARA RPH2-B

UNIRCOM SOLDA



QUANT. 01 CONJ.

DATA DA CÓPIA: 14/9/2009

2	1	FECHAMENTO DO TUBO RESIT.	RPH2-I2
1	1	TUBO 3/8" SCHEDULE Ø EXT.17,15 PAREDE 2,31	RPH2-I1
POS.	QT	DESCRIPTION	PART NUMBER
APLICAÇÃO: .			CÓDIGO: .
DIM. P/ CORTE: .			FOLHA: 12 : 13
			DENOMINAÇÃO: TUBO PARA FIXAR RESISTÊNCIA
			MATERIAL:
ESCALA			TRAT. TÉRMICO:
2:1	DESENHISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	PROJETISTA	14/9/2009	OLIVEIRA
	REVISADO	14/9/2009	
			CODIGO
			RPH2-1