

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Emerson Chaves Dos Santos

**Obtenção, caracterização e avaliação da performance fotocatalítica
de nanoestruturas de TiO₂ contendo metais de transição (Nb e W)**

**São Carlos – São Paulo
2022**

Emerson Chaves Dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

São Carlos – São Paulo
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Emerson Chaves dos Santos, realizada em 18/04/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Maria Inês Basso Bernardi (USP)

Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo (UFRPE)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me guiado e permitido a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Waldir Avansi Junior pela orientação, conselhos, debates, motivação e, principalmente, por ter acreditado na minha força de vontade para concluir o doutorado.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro por ter realizado as medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e à Dra Ariadne Cristina Catto pela colaboração com as análises de XPS.

À UFSCar, em especial ao Departamento de Física (DF), por ter permitido momentos de muitos estudos durante minha estadia pela pós-graduação e pela oportunidade de poder desenvolver minha pesquisa no Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados (LM₂N).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro para conclusão deste trabalho e por ter estendido para mais seis meses durante a pandemia do Covid-19. Também à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste projeto, assim como a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do precursor de Nióbio (Nb) para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Multifuncionais (CDMF - FAPESP), por ter me integrado ao corpo docente e por disponibilizar sua infraestrutura.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) pelo suporte que possibilitou a execução de algumas caracterizações e medidas, tais como, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de infravermelho e espectroscopia Raman.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) localizado na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) pelas medidas de Raman e MEV obtidas, assim como ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) por disponibilizar sua infraestrutura para utilização das técnicas de XPS e de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Aos meus amigos e amigas que conheci durante meu doutorado, em especial, Júlio Cesar, Israel Luz, Augusto Craveiro, Marco Antônio, Pedro Amaral, Letícia Fioco e Poliane Lima por terem me proporcionado muitas alegrias e momentos especiais.

Aos discentes e docentes do grupo do LM₂N, o qual eu fiz parte, Paulo Henrique Eleuterio Falsetti, Alan Felipe Perteline, Ariadne Cristina Catto, Raphaela Cristina de Azevedo da Silva e o Prof. Dr. Luís Fernando da Silva que contribuíram de maneira direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

A todos os outros amigos e familiares que estive comigo nesta caminhada;

E, finalmente, aos meus irmãos Nilson Chaves dos Santos e Thiago Chaves dos Santos, ao meu pai Nilson Mendes dos Santos e minha irmã Nilcyanne Chaves dos Santos pelo apoio incondicional durante todo meu doutorado, e principalmente ao maior amor da minha vida minha mãe, Maria Célia Chaves por ter me dado os melhores conselhos e amor fraternal.

Resumo

A fotocatalise heterogênea é considerada uma alternativa promissora para remoção de diversos poluentes orgânicos ligados a poluição ambiental. Dentre uma gama de materiais utilizados atualmente o dióxido de titânio (TiO_2), em especial na fase anatase, destaca-se por apresentar características intrínsecas apropriadas para um fotocatalisador, tais como, alta estabilidade, fotoatividade, atoxicidade, dentre outras. Ainda, é bem estabelecido que a eficiência fotocatalítica do TiO_2 está relacionada a diversas características como tamanho, forma, estrutura cristalina, presença de dopantes, entre outros. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção, caracterização e avaliação dos efeitos da adição dos íons metálicos de tungstênio (W) e nióbio (Nb) nas propriedades fotocatalíticas de nanoestruturas de TiO_2 . Estas nanoestruturas foram preparadas através do método hidrotérmico convencional, sem o uso de aditivos como surfactantes ou haletos, a uma temperatura de 200 °C. As análises realizadas através das técnicas experimentais de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman mostraram que todas as amostras apresentaram a fase cristalina anatase, independente do tipo ou da quantidade dos íons metálicos. Medidas de microscopia eletrônica confirmaram a mudança da morfologia em função da quantidade dos íons metálicos, mas não em relação ao tipo, W ou Nb. O desempenho fotocatalítico das amostras obtidas foi avaliado na degradação dos corantes rodamina B (Rod.B) e azul de metileno (AM), fotoativados através da exposição a uma radiação ultravioleta. De acordo com os ensaios fotocatalíticos e os resultados de XPS, as nanoestruturas $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}$ e W) obtidas tiveram suas características superficiais alteradas, favorecendo a degradação de corantes catiônicos como o AM. Ainda, os resultados de Raman e XPS mostraram que a quantidade dos íons metálicos induziram um aumento da presença de defeitos na estrutura, que trouxe um efeito deletério para a degradação do corante Rod. B. Em uma etapa final, o método proposto também apresentou resultados promissores na obtenção de nanoestruturas dopadas apenas com N (TiO_2N) e nanoestruturas co-dopadas ($\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0.29}\text{Ti}_{0.71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0.27}\text{Ti}_{0.73}\text{O}_2\text{N}$). As amostras co-dopadas mostraram performance fotocatalítica superior às amostras contendo apenas a presença de íons metálicos, uma vez que, os resultados sugerem que a presença do N favoreceu a formação de pares de defeitos, consequentemente reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de carga.

Palavras chaves: Fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio dopado; dióxido de titânio co-dopado; síntese hidrotérmica.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis has been considered a promising alternative for the removal of several organic pollutants linked to environmental pollution. Among a range of materials currently used, titanium dioxide (TiO_2), especially in the anatase phase, it stands out for presenting intrinsic characteristics appropriate for a photocatalyst, such as high stability, photoactivity, atoxicity, and others. As a result, it has been established that the photocatalytic efficiency of TiO_2 is related to several characteristics such as size, shape, crystalline structure, presence of dopants, and others. Thus, the main objective of this work was to obtain, characterize and evaluate the effects of the addition of metallic ions as Tungsten (W) and Niobium (Nb) on the photocatalytic properties of TiO_2 nanostructures. These nanostructures were prepared using the conventional hydrothermal method, without the use of additives such as surfactants or halides, at the temperature equal to 200 °C. The analyzes carried out through the experimental techniques such as X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy showed that all samples presented the anatase crystalline phase, regardless of the type or amount of metal ions. The Electron microscopy measurements confirmed the change in morphology as a function of the amount of metallic ions, but are not in relation to the type, W or Nb. The photocatalytic performance of the samples obtained has been evaluated in the degradation of Rhodamine B (Rod.B) and Methylene Blue (AM) dyes, photoactivated by exposure to ultraviolet radiation. According to photocatalytic assays and XPS results, the $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and W) nanostructures obtained had their surface characteristics has been altered, favoring the degradation of cationic dyes such as AM. Thus, the Raman and XPS results showed that the amount of metallic ions induced an increase in the presence of defects in the structure, which brought a deleterious effect to the degradation of the Rod.B dye. In a final step, the proposed method also presented promising results concerning to obtaining doped nanostructures only with N (TiO_2N) and co-doped nanostructures ($\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0.29}\text{Ti}_{0.71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_2\text{N}$ and $\text{Nb}_{0.27}\text{Ti}_{0.73}\text{O}_2\text{N}$). The co-doped samples has showed higher photocatalytic performance compared to samples containing only the presence of metal ions, since the results suggest that the presence of N favored the formation of defect pairs, consequently reducing the rate of recombination of charge carriers.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; doped titanium dioxide; co-doped titanium dioxide; hydrothermal synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da estrutura eletrônica de um semicondutor em $T=0$ K. Fonte: Autoria própria.	3
Figura 2. Ilustração do mecanismo de funcionamento de um semicondutor na fotocatalise heterogênea quando ativado pela luz, promovendo assim, radicais hidroxilas (OH^\cdot) na banda de valência pelas reações de oxidação e os peróxidos (O_2^\cdot) na banda de condução pelas reações de redução. Fonte: Adaptado de Fechine [8].....	4
Figura 3. Diagrama dos potenciais de redução das bandas de energia de condução e valência de alguns semicondutores encontrados na literatura. Adaptado de Baccaro [21].....	6
Figura 4. Célula unitária dos polimorfos apresentados pelo TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita. As esferas roxas representam os átomos de Ti e as esferas amarelas correspondem aos átomos de O. Imagens de autoria própria elaboradas pelo software aberto VESTA.	7
Figura 5. Ilustração do sistema hidrotérmico e seus respectivos componentes, tais como, autoclave, manômetro, resistência elétrica, agitador magnético e controlador de potência. Fonte: Autoria própria.....	13
Figura 6. Fluxograma da metodologia adotada para a preparação das amostras de TiO_2 e das amostras contendo íons metálicos, $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb). Fonte: Autoria própria.....	13
Figura 7. Fluxograma da metodologia adotada para a preparação das amostras codopadas, $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2\text{N}$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb). Fonte: Autoria própria.	14
Figura 8. Perfil esquemático dos termos energéticos relevantes em XPS de superfícies solida. Fonte: adaptado de Siegfried Hofmann, 2018.	18
Figura 9. Ilustração do Fotoreator e equipamento de banho termostático utilizados nos testes de fotocatalise. Fonte. Autoria própria.	21
Figura 10. Difratogramas de raios X das amostras obtidas, com suas respectivas fichas cristalográficas (barras pretas nas figuras): (a) TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$; (b) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. Os picos de difração são correspondentes à fase anatase do TiO_2 (arquivo JCPDS # 21-1272).	23
Figura 11. Espectros de Raman das seguintes amostras sintetizadas: (a) TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$; (b) TiO_2 , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$	24

Figura 12. Espectros de Raman das regiões específicas dos picos mais intenso das seguintes amostras sintetizadas: (a) TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$; (b) TiO_2 , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$26

Figura 13. Imagens de MEV das amostras de TiO_2 e das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb). Em (a) TiO_2 , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, (c) $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, (d) $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$, (e) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, (f) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, (g) $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, (h) $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e (i) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$28

Figura 14. Imagens de HAADF-STEM para as amostras: (a) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$29

Figura 15. Imagens de HRTEM das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{W}$ e Nb); o inset apresenta transformada de Fourier (TF) das respectivas nanopartículas ilustradas em: (a) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$ 30

Figura 16. (a) Espectros de DRS UV-Vis das amostras de TiO_2 , $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. (b) Espectros de absorvância obtidos através da equação de Kubelka-Munk. . 31

Figura 17. Espectros Survey de XPS da amostra de TiO_2 e amostras $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$32

Figura 18. Espectros de alta resolução de XPS para as amostras contendo W : (a) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$ e (b) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$33

Figura 19. Espectros de alta resolução de XPS para as amostras contendo Nb . Em (a) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. As curvas de esferas da cor preta representam os dados experimentais e as linhas das cores azul e vermelho são os componentes deconvoluídos. 34

Figura 20. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Ti . Em (a) TiO_2 , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. As esferas de cor preta representam os dados experimentais e as linhas das cores azul e verde são os componentes deconvoluídos.36

Figura 21. Curvas de fotodegradação e cinéticas ajustadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os corantes AM (a e b) e Rod.B (c e d) sob luz ultravioleta (UV) com relação as amostras de TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$ 39

Figura 22. Difrátogramas de raios X com suas respectivas fichas cristalográficas (barras pretas nas figuras) da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras co-dopadas: em (a) TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$ e (b) TiO_2 , TiO_2N , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$. Os picos de difração correspondem à fase anatase do TiO_2 (arquivo JCPDS # 21-1272).42

Figura 23. Espectros de Raman da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras co-dopadas: TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.	43
Figura 24. Espectros de Raman da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras dopadas: TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.	44
Figura 25. Imagens de MEV das amostras de TiO_2 , amostra dopada apenas com N e amostras co-dopadas: a) TiO_2N , b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.	46
Figura 26. (a) Espectros de DRS UV-Vis das amostras: TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$. (b) Espectros de absorvância obtidos através da equação de Kubelka-Munk.	48
Figura 27. Espectro <i>Survey</i> das amostras co-dopadas ($\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$).	49
Figura 28. Espectros de alta resolução de XPS do elemento N. Em (a) TiO_2N , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.	52
Figura 29. Espectros de alta resolução de XPS do elemento W. Em (a) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$ e (b) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$.	54
Figura 30. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Nb. Em (a) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.	55
Figura 31. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Ti. Em (a) TiO_2N , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$ (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$, (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$ e (f) TiO_2N .	57
Figura 32. Curvas de fotodegradação e cinéticas ajustadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os corantes AM (a-b) e Rod.B (c-d) irradiados sob luz ultravioleta (UV) para as amostras TiO_2 , TiO_2N e co-dopadas.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores estimados dos tamanhos médios do comprimento das amostras....	28
Tabela 2. Porcentagem atômica relativa (Ti^{+3}/Ti^{+4}) para as transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ do elemento Ti.....	37
Tabela 3. Valores das constantes de reações (K_{AM} (min^{-1}) e K_{RB} (min^{-1})), área superficial específica ((SSA (m^2/g))), constantes de reação por unidade de área (K_{MB}/SA , K_{RB}/SA) e porcentagens comparativas em relação as constantes de reações.....	40
Tabela 4. Valores estimados dos tamanhos médios das amostras.....	47
Tabela 5. Quantidade, em porcentagem atômica (at%), de N obtidas a partir das análises de HR-XPS.	53
Tabela 6. Parâmetros de ajuste espectral das porcentagens atômicas relativas (Ti^{+3}/Ti^{+4}) relacionadas às transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para o elemento Ti.....	58
Tabela 7. Valores das constantes de reação de primeira ordem para AM e Rod.B e suas respectivas porcentagens de degradação em relação ao amostra de TiO_2	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Apresentação da Tese	2
1.2	Os semicondutores aplicados na fotocatalise heterogênea	2
1.3	O Dióxido de Titânio (TiO ₂) na fotocatalise heterogênea	7
1.4	Objetivos	11
2	MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1	Obtenção das amostras.....	11
2.2	Síntese das amostras M _x Ti _{1-x} O ₂ (M = W e Nb)	11
2.3	Síntese das amostras co-dopadas	14
2.4	Técnicas de caracterização empregadas.....	14
2.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	15
2.4.2	Microscopia Eletrônica	16
2.4.3	Espectroscopia Raman	17
2.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	18
2.4.5	Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) UV-VIS	19
2.4.6	O método de BET	20
2.5	Experimentos de fotocatalise	20
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
3.1	Amostras de M _x Ti _{1-x} O ₂ (M = W e Nb)	22
3.1.1	Estudo cinético e atividade fotocatalítica.....	37
3.2	Amostras por Co-dopagem, M _x Ti _{1-x} O ₂ N (M = W e Nb).....	41
3.1.2	Atividade fotocatalítica e estudo cinético	58
4	CONCLUSÃO	62
5	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	64
6	REFERÊNCIAS	66

7	APÊNDICE A	78
---	------------------	----

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a nanotecnologia tem atraído a atenção da comunidade científica devido ao fato dos materiais em escalas nanométricas (nanomateriais) contribuírem com importantes avanços em diversas áreas de interesse científico e tecnológico, tais como: na fotocatalise heterogênea, sensores de gases tóxicos, dispositivos eletrônicos, entre outros [1-3].

Os ganhos relacionados à performance nas aplicações dos materiais nanoestruturados podem ser considerados bem amplos e variados, sendo, desta forma, considerados multifuncionais. Nesta classe, pode-se citar como exemplo os transistores de escala nanométrica, que possibilitam rapidez e menor consumo de energia [4], alguns fármacos que detêm propriedades intrínsecas que os tornam ideais para melhorar diagnóstico precoce e tratamentos de doenças [5], os nanotubos de carbono para serem usados na fabricação de microchips [6], dentre outros [7]. Por fim, também podemos citar os óxidos semicondutores que tem apresentado grandes avanços em suas propriedades fotocatalítica quando obtidos em escala nanométrica e de maneira controlada [8].

Especificamente em relação as propriedades fotocatalíticas dos óxidos semicondutores nanoestruturados, sua importância se dá também em relação à possibilidade de remediação dos impactos causados pelo homem ao meio ambiente [9]. Atualmente observa-se grandes impactos da poluição nos afluentes e nas águas residuais, principalmente por poluentes orgânicos (corantes) e/ou inorgânicos (metais pesados), contaminantes que têm colocado em risco uma das principais fontes disponíveis e mais abundantes da natureza que é essencial para sobrevivência humana e dos animais, a água potável, a qual quando não tratada adequadamente, pode trazer sérios prejuízos à saúde do ser vivo [9].

Desta forma, se torna cada vez mais importante o desenvolvimento de novas tecnologias de alta performance que contribuam na eliminação destes contaminantes, e neste contexto, consideráveis esforços para tentar minimizar estes danos estão sendo aperfeiçoados [8].

Diante destes fatos, o processo conhecido por processos oxidativos avançados (do inglês, *advanced oxidation process*) através da fotocatalise heterogênea, como mencionado anteriormente, é considerado uma alternativa para remoção, e/ou degradação destes poluentes orgânicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter, caracterizar e avaliar o desempenho de fotocatalisadores através da inserção de íons metálicos na rede cristalina de um fotocatalisador

amplamente investigado na literatura, o dióxido de titânio (TiO_2) [10]. A presença destes íons metálicos pode induzir defeitos na rede cristalina de maneira a melhorar ou piorar as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores, além de contribuírem também diretamente para a formação de novas propriedades físicas e estruturais. Para análise da performance fotocatalítica do TiO_2 contendo os metais de transição tungstênio (W) e nióbio (Nb), dois corantes específicos de grande importância industrial foram utilizados como modelo, o Azul de Metileno (AM) e a Rodamina B (Rod. B).

Assim, em linhas gerais, foi realizado um estudo sistemático do processo de obtenção do TiO_2 contendo metais de transição (W e Nb), denominados neste trabalho como $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb), correlacionando as propriedades estruturais e eletrônicas com as propriedades fotocatalíticas na degradação dos corantes AM e Rod.B. Ainda, foram realizados estudos iniciais sobre a viabilidade de se estender esta metodologia de síntese para a obtenção de materiais co-dopados, que também possuem grande potencial em aplicações de fotocatalise.

1.1 Apresentação da Tese

Inicialmente, será apresentada uma breve introdução sobre o estudo dos óxidos semicondutores aplicados na fotocatalise heterogênea, em especial referente ao TiO_2 e estratégias adotadas com o objetivo de melhorar sua performance, como a dopagem e processos de co-dopagem.

No Capítulo 2 serão abordados os materiais e a metodologia experimental empregada neste trabalho.

Em seguida, no Capítulo 3, serão apresentados os resultados obtidos e as discussões.

Por fim, o Capítulo 4 traz as conclusões obtidas através do desenvolvimento deste trabalho.

1.2 Os semicondutores aplicados na fotocatalise heterogênea

Entende-se por semicondutores, materiais orgânicos ou inorgânicos que são representados pela presença da energia de Fermi (E_F) e das bandas de energias de valência

(BV) e condução (BC) [10]. A Figura 1 ilustra a estrutura eletrônica de um semicondutor em relação as estas bandas de energia em $T=0K$.

Como ilustrado nesta figura, a banda de energia BV, trata-se da região de energia mais baixa e preenchida, enquanto a banda de energia BC, a região de energia mais alta e vazia, quando em seu estado fundamental [10]. A diferença entre estas bandas de energia é denominada banda proibida (do inglês, “*band-gap*”). A energia de “*band-gap*” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda BV para a BC, onde esta energia pode ser relacionada pela equação de Planck ao comprimento de onda do fóton incidente na amostra [10].

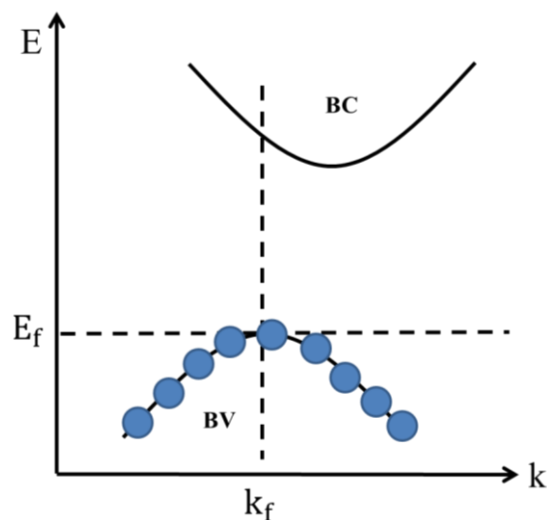


Figura 1. Ilustração da estrutura eletrônica de um semicondutor em $T=0 K$. Fonte: Autoria própria.

Dentre algumas aplicações destes materiais relatados na literatura, pode-se apontar, seu uso como sensores de gás, fotocatalise, células solares e etc [11-13]. Muitas das propriedades físicas e estruturais desta classe de materiais, podem ser modificadas pela presença de íons metálicos/não-metálicos pelo processo de dopagem e/ou pela presença de impurezas [10]. São estas características, principalmente relacionadas à posição e à diferença de suas bandas de energia que possibilitam a aplicação desta classe de materiais em diversas áreas [10].

No que diz respeito aos semicondutores com aplicação em fotocatalise, o mesmo possui grande destaque quando aplicado a um sistema heterogêneo. Neste processo, os óxidos semicondutores têm sido fortemente utilizados por apresentarem propriedades promissoras

nos chamados processos oxidativos avançados (POA's), que se destacam na análise para o tratamento de contaminantes em afluentes. Este método é considerado simples e de alta eficiência na degradação de materiais orgânicos, visto que envolvem a geração “*in situ*” de oxidantes químicos altamente eficazes, como radicais hidroxila em quantidades suficientes e ideais para aumentar de maneira significativa a degradação de uma ampla gama de contaminantes presentes na água [14-16].

A Figura 2 ilustra o típico funcionamento de um semicondutor em fotocatalise heterogênea, bem como os processos possíveis para a degradação de uma molécula via o mecanismo de foto-redução e foto-oxidação, onde os pares elétron-buraco que são gerados pelas transições eletrônicas podem participar diretamente e/ou indiretamente na fotodegradação dos poluentes orgânicos [17].

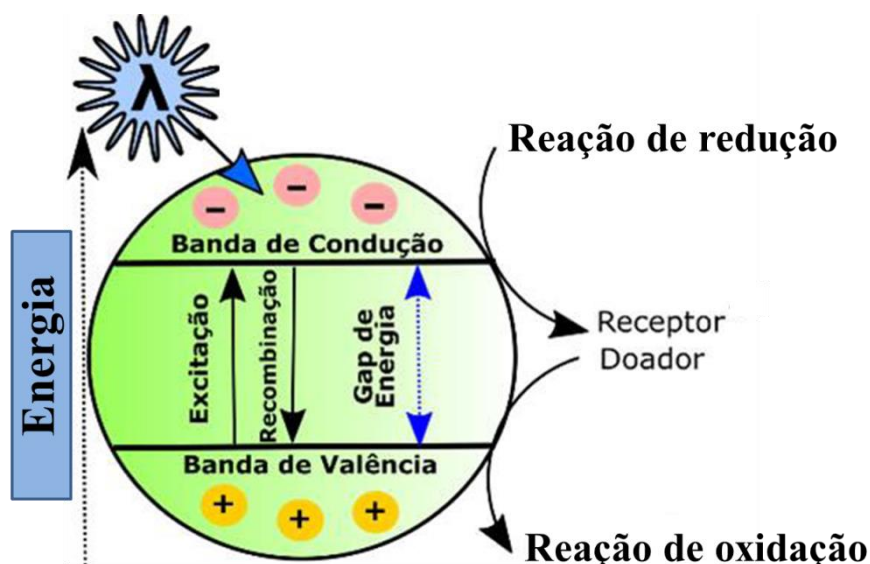


Figura 2. Ilustração do mecanismo de funcionamento de um semicondutor na fotocatalise heterogênea quando ativado pela luz, promovendo assim, radicais hidroxilas (OH^\cdot) na banda de valência pelas reações de oxidação e os peróxidos (O_2^\cdot) na banda de condução pelas reações de redução. Fonte: Adaptado de Fachine [8].

Os pares elétron-buraco no semicondutor surgem quando este, ao absorver o fóton incidente de energia específica, faz com que o elétron da BV seja promovido à BC, gerando elétrons (e^-) na BC e buracos (h^+) na BV [9]. Na banda de condução, os elétrons poderão ser transferidos para um aceitador de elétrons, neste caso, o oxigênio molecular envolvido no processo de fotodegradação oxidativa, conseqüentemente gerar os radicais peróxidos (O_2^\cdot) [9]. Por outro lado, na BV, ocorre a oxidação dos buracos por via direta reagindo com o

composto orgânico ou via indireta em uma reação com a molécula de água (H_2O) adsorvida na superfície do catalisador produzindo o radical hidroxila, o qual poderá oxidar a matéria orgânica [9].

Vale ressaltar ainda que os POA's têm se tornado mais eficientes na degradação de poluentes em relação aos tratamentos convencionais, tais como, decantação, cloração, filtração e dentre outros [9]. Neste sentido, a principal utilização deste método na prática é sua conexão com a alta demanda tecnológica, de um ponto de vista de baixo custo e tratamento simples quando comparado com os métodos convencionais além de apresentar mais vantagens do que desvantagens.

No que concerne a algumas vantagens dos POA's com o uso de semicondutores conforme reportado por Polezi [18], pode-se citar:

1. Não há apenas uma troca de fase entre o contaminante, e sim uma transformação química;
2. Geralmente, obtém-se a mineralização (transformação de uma substância orgânica em outra inorgânica) completa do contaminante;
3. São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
4. São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção.

Em contrapartida, pode-se mencionar algumas desvantagens deste método, por exemplo, os custos podem ser elevados, dificuldades na recuperação do material, em alguns casos podem apresentar subprodutos de reação, além do fato de poderem apresentar restrições quanto a quantidade elevada de poluentes como relatado por Tabrizi e colaboradores [19].

Em geral, os mecanismos dos POA's envolvem a geração de radicais livres, em especial os radicais hidroxila (OH^\cdot) que surgem através das reações entre os semicondutores envolvidos no processo semicondutor-meio por luz artificial ou natural. Esta ação oxidativa pode reduzir os contaminantes resistentes transformando-os em substâncias menos nociva, ademais, em alguns casos pode ser removida por mineralização, isto é, na transformação de agentes tóxicos em espécies inócuas, como CO_2 e H_2O [14].

Em relação aos radicais hidroxila, eles têm a vantagem de serem altamente oxidantes, possuírem baixa seletividade e serem extremamente úteis para degradação, além de apresentarem um valor de potencial redox em torno de 2,80 eV, inferior apenas ao flúor [18].

Para um semicondutor ser considerado um bom candidato quanto à aplicação em fotocatalise heterogênea, inicialmente é necessário que ele apresente propriedades eletrônicas

adequadas de maneira a possibilitar a ocorrência das reações de oxirredução de interesse [21]. A Figura 3 apresenta os potenciais de redução da BV e BC para alguns semicondutores utilizados em fotocatalise e/ou até mesmo em placas fotovoltaicas [21]. Dentre estes, pode-se observar que o perfil das posições relativas das bandas de condução e valência do TiO_2 , indica que este óxido semiconductor é capaz de promover as reações de oxirredução no processo fotocatalítico [21].

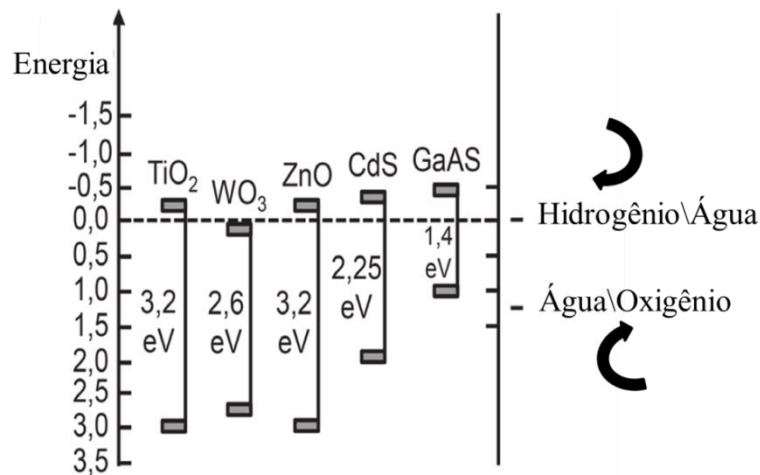


Figura 3. Diagrama dos potenciais de redução das bandas de energia de condução e valência de alguns semicondutores encontrados na literatura. Adaptado de Baccaro [21].

Além das propriedades eletrônicas adequadas, outras características físico-químicas possuem grande importância na performance fotocatalítica de um semiconductor, como por exemplo, o tempo de vida dos portadores de cargas, a estabilidade do material, posição relativa das bandas, o grau de cristalinidade/defeito do material, a área superficial específica, natureza e quantidade de sítios ativos na superfície do semiconductor, e planos cristalinos de maior energia (mais reativo) expostos, entre outros [21].

Ainda, alguns semicondutores que possuem características de absorção na região do visível, ultravioleta ou infravermelho com capacidade de gerar radicais hidroxila, são mais propícios a serem utilizados em POA's devido seu baixo valor comercial, baixa toxicidade, alta sensibilidade na ativação por radiação, por apresentarem um pH compatível para a fotodegradação no meio reacional pela interação fotocatalisador-poluenente e menos nocivos ao meio ambiente [21].

Dentre alguns semicondutores existentes e amplamente estudados na fotocatalise heterogênea, destacam-se, além do TiO_2 , o óxido de Zinco (ZnO), o trióxido de Tungstênio (WO_3), o Vanadato de Bismuto (BiVO_4), entre outros [21].

1.3 O Dióxido de Titânio (TiO_2) na fotocatalise heterogênea

O TiO_2 trata-se de um material muito estudado na literatura pela sua grande potencialidade de aplicações tecnológicas relacionadas às suas características físico-químicas intrínsecas, como: a atoxicidade, alta estabilidade química por uma ampla faixa do pH, baixa taxa de recombinação de pares elétron-buraco, dentre outras [22-23].

Este material pode ser encontrado na natureza, em três fases cristalinas que são: rutilo (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e anatase (tetragonal), como ilustrado na Figura 4. As formas rutilo e anatase são as mais frequentes, e suas diferenças estão entre os comprimentos e ângulos das ligações com os átomos de titânio (Ti) e oxigênio (O) [24-25].

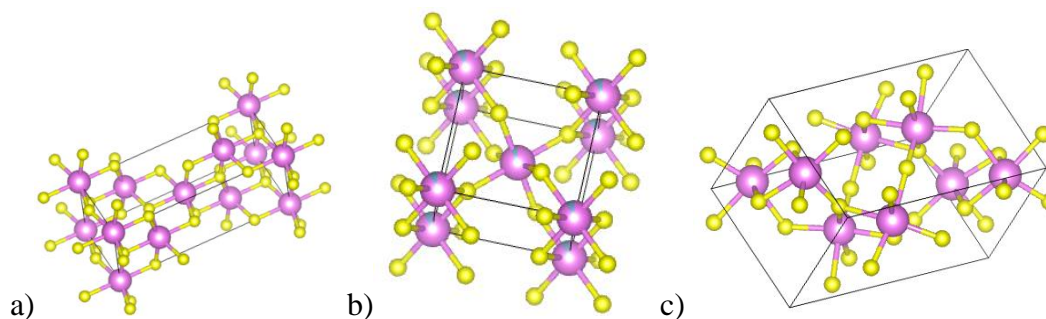


Figura 4. Célula unitária dos polimorfos apresentados pelo TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita. As esferas roxas representam os átomos de Ti e as esferas amarelas correspondem aos átomos de O. Imagens de autoria própria elaboradas pelo software aberto VESTA.

Dentre os materiais semicondutores, o TiO_2 é amplamente estudado para aplicações em fotocatalise heterogênea, em especial na fase cristalina anatase, onde alguns estudos apresentam alta performance, considerada promissora na degradação de diversas moléculas orgânicas [26-29].

Apesar do grande potencial de aplicação do TiO_2 como fotocatalisador, como reportado por diversos grupos de pesquisa, este material ainda apresenta como desafio a

melhora de sua performance, principalmente em relação ao melhor aproveitamento do seu processo de ativação através da luz solar, tempo de vida dos portadores de carga, seletividade, entre outras características[30-31].

De acordo com a literatura, existem alguns processos que são utilizados para modificar e melhorar o desempenho do TiO_2 na fototacatalise heterogênea, tais como: construção de heterojunções, dopagens, co-dopagens, decorações, etc [32-35]. Através destas estratégias, é possível provocar alterações estruturais e eletrônicas que podem proporcionar uma melhora na performance fotocatalítica. Especificamente, em relação a estratégia de dopagem e/ou co-dopagem com metais de transição ou não metais, os principais efeitos que podem ser observados, são: a diminuição da energia de banda proibida [36-37], mudança de morfologia [38], mudanças das energias das bandas de valência e condução, criação de defeitos [39] e a redução da recombinação dos pares elétrons-buracos [40].

No que diz respeito, à estratégia de dopagem, podemos definir de maneira simples como a introdução de átomos de certo elemento químico em uma matriz composta por outros elementos, onde os elétrons dos diferentes átomos podem ser compartilhados entre si através de ligação covalente com possibilidade de excessos ou falta dos mesmos [32].

Podemos destacar, em dopagens, a título de exemplo, a presença de defeitos pontuais, defeitos de linhas, defeitos bidimensionais e defeitos volumétricos [41]. No caso específico dos defeitos pontuais, conforme o raio atômico do dopante, pode-se identificar a presença de defeitos substitucionais ou intersticiais. Um defeito substitucional está ligado a substituição do átomo ou íon exatamente no lugar de outro átomo da rede hospedeira, enquanto no defeito intersticial o átomo inserido fica localizado próximo aos átomos desta mesma rede hospedeira [41].

A melhora das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 não está apenas diretamente ligada ao efeito da presença de dopantes na rede cristalina [42]. Diversos trabalhos na literatura mostram que a presença do dopante em diferentes sítios, bem como a sua quantidade pode provocar alterações significativas em suas propriedades óticas, eletrônicas e até mesmo em sua morfologia [37, 42-45]. As alterações provocadas pela presença de dopantes na rede cristalina do TiO_2 podem levar também a geração de níveis de energia adicionais entre as bandas de energia, possibilitando até mesmo um deslocamento da banda de absorção desta classe de materiais [42-47].

Especificamente, a dopagem com os metais de transição como íons de vanádio (V), tungstênio (W), nióbio (Nb), ferro (Fe), entre outros, têm apresentado resultados muito interessantes quanto à atividade fotocatalítica. Chang e colaboradores estudaram o efeito de

seis diferentes tipos de metais de transição (V, Mn, Fe, Cu, Ce e W) como dopantes na rede cristalina do TiO_2 [37], onde, segundo estes autores, a dopagem com metais de transição melhoraram a atividade fotocatalítica, onde a estrutura eletrônica modificada pelos metais retardam a recombinação de portadores de carga mediada por defeitos [37].

Ainda, a dopagem com metais de transição também pode levar a mudança de morfologia da nanopartícula e, conseqüentemente, podendo alterar a performance fotocatalítica do material, como reportado por Avansi e colaboradores, que mostraram a mudança morfológica do TiO_2 em função da presença do Vanádio (V) como dopante na rede cristalina do TiO_2 , bem como sua alteração nas propriedades óticas do material, em função da quantidade de V [46]. Entretanto, de acordo com esses trabalhos, a localização do dopante na rede cristalina, bem como seu estado físico-químico são de fundamental importância para a compreensão e melhora da performance fotocatalítica desta classe de materiais [37, 46].

Ainda, embora essa metodologia leve a alteração das suas características óticas, eletrônicas e superficiais, que podem ser importantes nas propriedades fotocatalíticas dos óxidos semicondutores, ela também pode trazer efeitos deletérios, como a ocorrência de processos de recombinação de portadores de carga devido a presença de armadilhas provocadas por defeitos estruturais (vacâncias, impurezas, entre outros) [47].

Nos últimos anos tem se destacado outra estratégia promissora para obtenção de fotocatalisadores com melhor performance, que é a incorporação por dois elementos químicos distintos na rede cristalina de materiais, em especial na incorporação de um cátion e um ânion, conhecida como co-dopagem [48]. O processo de co-dopagem tem se mostrado ainda mais efetivo no controle das bandas de energia, melhora na absorção ótica e também na redução dos centros de recombinação através do balanço de cargas [48].

Neste processo, geralmente são empregados uma ampla gama de elementos não-metais, tendo como exemplo, nitrogênio (N), carbono (C), iodo (I), enxofre (S) e etc [48]. Dentre estes elementos, de acordo com Barakat e colaboradores o elemento não-metálico mais utilizado e apropriado na co-dopagem é o N, pois o mesmo apresenta algumas características intrínsecas que são: alta estabilidade, maior adaptação à estrutura de banda, redução de centros de recombinação de portadores de carga, energia de ionização pequena, além de possuir um tamanho atômico comparável, por exemplo, ao oxigênio que pode facilmente ser introduzido na estrutura do TiO_2 [49]. Ainda, cálculos teóricos também já revelaram que o N é o co-dopante com melhor resultado para o TiO_2 em relação a outras espécies aniônicas [61], onde o mesmo atua de maneira estratégica, possibilitando a redução da energia de “*band-gap*” do semicondutor [36].

É possível encontrar na literatura diversos trabalhos relacionados ao estudo do efeito da co-dopagem com metais de transição/não metais [50-60]. O mecanismo responsável pela fotoatividade com alta performance do TiO_2 co-dopado com N e metais de transição na presença de luz artificial ou natural ainda está em debate pela comunidade científica, e surge como um grande desafio na área de ciência de materiais.

Sun e colaboradores, através de um estudo experimental e teórico, mostraram que a formação de pares de defeitos na co-dopagem por N-Nb melhora a atividade fotocatalítica, sendo que a presença do N na rede cristalina do TiO_2 é favorecida pela presença do Nióbio, assim como sua distribuição na nanopartícula. Tanya e colaboradores utilizaram também a co-dopagem por N-Nb através de um estudo experimental, onde a presença do Nb e do N favoreceram a diminuição do “*band-gap*” do TiO_2 para a região do visível, apresentando alta performance fotocatalítica para fotodegradação do corante AM [105].

Kubacka e colaboradores descrevem que a co-dopagem por N-W possibilita a criação de pares de defeitos substitucional e também mudanças superficiais na rede cristalina do TiO_2 , tendo como consequência melhora na performance fotocatalítica do corante AM [52]. Outro trabalho relevante é do Bloh e colaboradores, por meio do estudo experimental, também relataram que na co-dopagem por N-W, é uma excelente estratégia para ajustar o nitrogênio na estrutura de banda de energia do TiO_2 , ou seja, neste trabalho, o N é favorecido pela presença do metal e também se apresenta como defeito intersticial na rede cristalina [50].

Recentemente, Yatim e colaboradores apresentaram um estudo com alta performance fotocatalítica para fotodegradação do AM pela co-dopagem por N-V no TiO_2 [57]. Neste estudo demonstraram que a presença destes íons metálicos são importantes nas propriedades na estrutura cristalina [57], ou seja, os pares aniônicos (N^{3-}) e catiônicos (V^{5+}) podem formar forte ligação química que reduz significativamente a energia na formação, de modo que uma maior concentração de dopagem pode ser alcançada. Vorontsov e colaboradores [62] também reportaram recentemente um artigo sobre a importância dos materiais de TiO_2 co-dopados com N e metais de transição na fotocatalise heterogênea, quando aplicado na fotodegradação do AM. Segundo esses autores, a melhora se trata de uma consequência de reações na superfície pela presença dos estados de oxidação Ti^{3+} [62].

1.4 Objetivos

O principal objetivo desta tese consistiu na obtenção e a caracterização de nanoestruturas de TiO_2 contendo os metais de transição Nb e W, de maneira a analisar os efeitos da presença destes íons metálicos nas características físicas e químicas das amostras obtidas. A potencialidade do método utilizado na obtenção das amostras dopadas também foi avaliada na obtenção de nanoestruturas co-dopadas com os metais de transição estudados (W e Nb) e um não-metal (N). Adicionalmente os materiais obtidos foram estudados quanto a sua performance fotocatalítica, correlacionando suas características estruturais e eletrônicas em relação à sua performance na fotodegradação dos corantes AM e Rod.B.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, apresentaremos a metodologia de síntese empregada para a obtenção das amostras, assim como um resumo das principais características e condições experimentais das técnicas de caracterização utilizadas para o desenvolvimento desta tese.

2.1 Obtenção das amostras

2.2 Síntese das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (M = W e Nb)

Em relação à metodologia de síntese proposta, todas as amostras foram obtidas em condições hidrotérmicas, sem a utilização de aditivos, baseada na decomposição simultânea de complexos de peróxido-metal. Este método de síntese, desperta muito interesse nos pesquisadores principalmente pela possibilidade de obtenção de nanoestruturas de maneira considerada simples, controlada e em condições mais vantajosas. Dentre estas vantagens, podemos citar sua versatilidade, baixo consumo de energia, redução da aglomeração das nanopartículas, alto grau de cristalinidade, além do melhor controle sobre a forma e o tamanho das partículas, principalmente quando comparado aos materiais obtidos em altas temperaturas [63].

Para a obtenção das amostras, inicialmente foi preparado o peróxido-complexo de titânio (Ti) seguindo o procedimento reportado por Ribeiro e colaboradores [64]. Em uma primeira etapa, adicionou-se a quantidade de 0,75 g de titânio metálico (99,7%, Aldrich) em 60 mL de solução por peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 29,0%, Aldrich) com 15 mL de amônia (NH_3 – 29,0%, Synth). Em seguida, a solução foi colocada em um banho de água gelada até a completa dissolução do metal, obtendo uma solução aquosa de coloração amarelada, o que indica a formação do peróxido complexo de titânio [64].

Para a obtenção das amostras contendo íons metálicos foi necessário a preparação da solução de peróxido complexo de W e também de Nb, seguindo os procedimentos reportados, respectivamente por Ribeiro e colaboradores, Castro e colaboradores [65] e Lopes e colaboradores [66]. Desta forma, o peróxido complexo de W foi obtido através da adição do H_2O_2 (29,0%, Aldrich) ao ácido tungstíco (H_2WO_4 , Aldrich) completando o volume desejado com água destilada [65]. O precursor de peróxido complexo de Nb, foi preparado através da adição do H_2O_2 (29,0%, Aldrich) ao oxalato amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CBMM) [66]. Para cada material estudado, foram misturadas quantidades apropriadas das soluções precursoras, de forma a variar a quantidade de dopante a ser incorporada na estrutura de TiO_2 . As amostras contendo íons metálicos foram denominadas como $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb), onde x é a % atômica do íon metálico estudado como dopante.

Posteriormente, a solução final obtida foi conduzida até o sistema hidrotérmico convencional, onde a mesma foi submetida ao tempo de tratamento em 6 horas na temperatura de 200 °C. A Figura 5 ilustra este sistema, disponível em nosso laboratório, composto pelo reator hidrotérmico (feito de aço inox), que é aquecido por meio de uma fonte externa (resistência elétrica) conectada a um controlador de potência (Controlador CNT-120). Este sistema possui um copo interno de teflon (PTFE) onde é adicionado à solução a ser submetida ao tratamento térmico mantido sob agitação devido a presença de um agitador magnético, como ilustrado. O sistema também possui um medidor de pressão acoplado (manômetro) e também um termopar que opera em contato com a solução em tratamento, possibilitando um maior controle de temperatura.

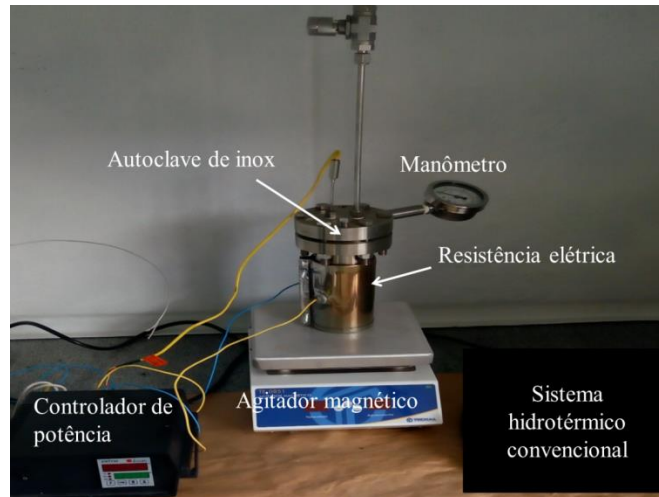


Figura 5. Ilustração do sistema hidrotérmico e seus respectivos componentes, tais como, autoclave, manômetro, resistência elétrica, agitador magnético e controlador de potência. Fonte: Autoria própria.

Por fim, em uma etapa final do método de síntese, após o tratamento hidrotérmico, as amostras obtidas foram lavadas com água destilada e em seguida colocadas em uma estufa para secagem e obtenção dos pós.

A Figura 6 apresenta o fluxograma das etapas da metodologia de síntese realizada durante este trabalho.

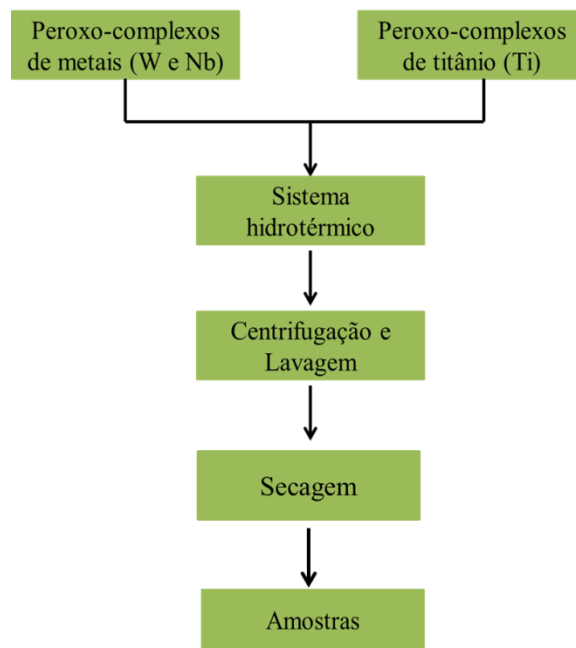


Figura 6. Fluxograma da metodologia adotada para a preparação das amostras de TiO_2 e das amostras contendo íons metálicos, $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb). Fonte: Autoria própria.

2.3 Síntese das amostras co-dopadas

Para o estudo da obtenção das amostras co-dopadas foram escolhidas as amostras de $M_xTi_{1-x}O_2$ ($M = W$ e Nb) contendo as menores e a maiores quantidades dos íons metálicos de W e Nb . O procedimento adotado foi similar ao utilizado anteriormente, como ilustrado na Figura 7. Neste procedimento, adicionou-se a quantidade de 1g de Uréia ($(CO(NH_2)_2$ -Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) à solução contendo os peróxidos complexos dos metais. Nesta etapa, as mesmas condições de temperatura, pressão e tempo de tratamento hidrotérmico da etapa anterior foram adotadas.

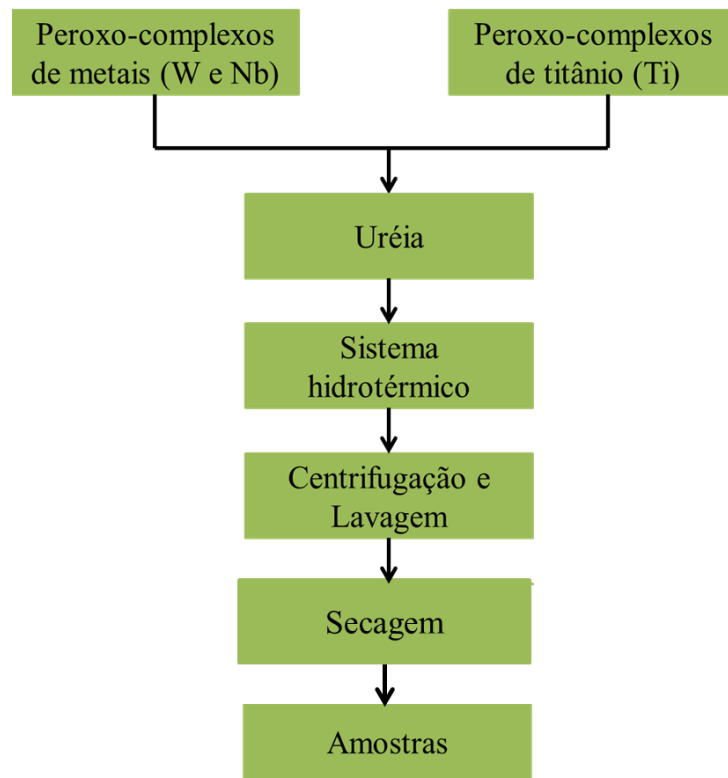


Figura 7. Fluxograma da metodologia adotada para a preparação das amostras co-dopadas, $M_xTi_{1-x}O_2N$ ($M = W$ e Nb). Fonte: Autoria própria.

2.4 Técnicas de caracterização empregadas

As amostras obtidas foram caracterizadas através de técnicas disponíveis em nosso laboratório e/ou em laboratórios com o qual nosso grupo possui colaboração. A seguir, serão apresentadas brevemente a descrição e as condições de medidas adotadas.

2.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado a técnica de difração de raios X (DRX) para identificar a fase cristalina das amostras obtidas nas diferentes condições de síntese, como citadas anteriormente.

A técnica de DRX é considerada uma técnica de caracterização microestrutural poderosa na identificação das fases cristalinas dos materiais. De maneira simplificada, esta técnica envolve a interação de uma onda eletromagnética (neste caso, raios X) com a amostra cristalina, levando aos fenômenos de interferência e espalhamento [67].

Em 1914, os cientistas Henry Bragg e Laurence Bragg simplificaram a teoria de Laue, ou melhor, consideraram a radiação difratada como sendo refletidas por conjuntos de planos atômicos paralelos na aplicação de um feixe monocromático de raios X sobre um cristal, posteriormente ocorreram picos de interferências construtivas e destrutivas de raios X, pelos planos cristalinos da amostra [67].

Nas medidas de DRX observa-se a formação de picos quando a lei de Bragg é satisfeita, descrita pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

em que, n é um número inteiro, d é a distância interplanar para o conjunto de planos h,k,l (índices de Miller) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de incidência dos raios X medido entre o feixe incidente e o plano cristalino e λ é o comprimento de onda da radiação incidente [67].

Todas as amostras foram investigadas usando um difratômetro Shimadzu XRD 6100, operando com corrente elétrica de 30 mA e voltagem de 40 kV, possuindo uma fonte de Cu α ($\lambda = 1,5406\text{Å}$) e monocromador. As medidas foram realizadas em modo de varredura contínua entre os ângulos 2θ de 10 até 60 graus em temperatura ambiente.

2.4.2 Microscopia Eletrônica

O objetivo principal da caracterização por microscopia eletrônica tanto de varredura (MEV) e como de transmissão (MET) é para a avaliação morfológica e dos tamanhos das amostras obtidas em função das diferentes quantidades e tipos de íons metálicos presentes na estrutura.

Um MEV permite avaliar informações superficiais de diversas amostras por meio de imagens de alta resolução (3-5 nm), formadas mediante um feixe de elétrons de alta energia. Após a varredura da amostra com o feixe de elétrons, uma série de sinais são gerados, tais como, elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, e dentre outros [59]. Assim as imagens são formadas devido a coleta e tratamento destes sinais [59]. Como o objetivo foi a análise da morfologia das amostras, as imagens foram obtidas através da detecção dos elétrons secundários, que possuem como características o fato de serem emitidos através de interações inelásticas próximos à superfície das amostras, principalmente por possuir baixa energia (<50eV) [59].

As imagens das amostras contendo íons metálicos foram coletadas no equipamento JEOL JSM6701F que possui como fonte um canhão por emissão de campo (tipo FEG), enquanto que as amostras co-dopadas foram obtidas através do equipamento Zeiss VP Supra 35 que também possui um canhão do tipo FEG. Para realizar estas análises, uma pequena quantidade do pó das amostras foi colocada sobre uma tinta carbono e inserido em um suporte metálico, denominado como *stub*. Esta tinta é usada a fim de facilitar a condução elétrica pelas amostras-suporte metálico e conseqüentemente obter melhores imagens da superfície do material.

Em relação as nanopartículas identificadas pelas imagens foi utilizado o software *imageJ* para quantificar os tamanhos médios, e este procedimento foi feito através de 100 nanopartículas.

A caracterização pelo MET foi realizada para a obtenção de imagens de alta resolução (HRTEM) que permite oferecer informações estruturais das amostras. Para esta finalidade, foi usado o equipamento JEM 2010 URP operando em 200 kV.

Em relação a preparação das amostras para o MET, inicialmente uma pequena quantidade de material foi adicionada em álcool isopropílico e submetida ao banho ultrassônico. Em seguida, o material disperso foi depositado em uma grade de cobre (Cu) contendo um filme de carbono (C).

Adicionalmente, análises químicas das amostras foram realizadas por Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (do inglês, “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*” (EDS)). A microanálise de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica de análise elementar associada à microscopia eletrônica baseada na geração de raios X característicos que revelam a presença de elementos presentes nos materiais.

O princípio físico desta técnica está baseado na interação do feixe de elétrons com a amostra, onde através da colisão inelástica, um elétron da camada interior do átomo é retirado, deixando uma lacuna. Em seguida, um elétron de uma camada exterior decai, de maneira a preencher essa lacuna, emitindo assim fótons de energia equivalente à essa transição eletrônica, denominado como raios X característicos [68].

Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro de microanálise EDS Thermo-Noran equipado com um detector de Si acoplado ao JEOL JSM 6510 e também um espectrômetro de microanálise Oxford SDD 100 mm² acoplado ao JEOL Microscópio 2100F.

2.4.3 Espectroscopia Raman

Para analisar a ordem-desordem em médio alcance e possíveis defeitos estruturais das amostras obtidas, foi utilizado a técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica se trata de uma técnica vibracional que envolve o espalhamento da radiação, em outras palavras, usa-se uma fonte monocromática de luz que, ao atingir uma amostra, é espalhada pela mesma, gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico) ou de energia diferente (espalhamento inelástico), levando o deslocamento dos elétrons para os estados excitados virtuais [69].

Usualmente, o laser de baixa potência ilumina pequenas áreas da amostra e ao incidir sobre uma possível área definida é espalhada em todas as direções, sendo que uma parte desta energia espalhada é justamente, o espalhamento inelástico, que por sua vez, permite obter algumas informações de parâmetros estruturais, tais como presença de defeitos [70].

Neste trabalho, os espectros Raman das amostras dopadas foram obtidos à temperatura ambiente usando um instrumento FT-Raman (Brucker RAM II) equipado com um detector Ge e um laser Nd-YAG, operando em 1064 nm e uma potência máxima de 100 mW. Em relação ao estudo das amostras co-dopadas, foram obtidos espectros também à temperatura ambiente usando um instrumento Raman iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) equipado com um detector de dispositivo acoplado de carga (CCD) e um laser de íon-argônio (MellesGriot,

EUA) operando a 514,5 nm com uma potência máxima de 200 mW. Os espectros foram coletados entre 100 a 800 cm^{-1} .

2.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica conhecida por fotoelétrons excitados por raios X ou XPS (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ganhou destaque pela sua versatilidade e precisão nas medidas de superfície, tratando-se de um dos métodos experimentais mais importantes no estudo da estrutura eletrônica de moléculas, sólidos e superfícies [71]. Vários fenômenos importantes em física atômica, molecular e do estado sólido foram compreendidos através desse método, além de possuir implicações práticas em campos como química de superfícies e ciências dos materiais [72].

Assim, devido à grande potencialidade na análise superficial dos materiais, a técnica de XPS foi utilizada neste trabalho para caracterização físico-química das amostras e o estudo da estrutura eletrônica, possibilitando a análise dos efeitos da presença dos íons metálicos.

Essa técnica pode ser utilizada para determinação de: elementos e suas quantidades; contaminação de materiais; fórmula empírica; energia de ligação de estados eletrônicos; estado de ligação (valência) de elementos em amostras, etc [73].

O princípio básico da técnica de XPS está fundamentado no efeito fotoelétrico, no qual elétrons são ejetados de um átomo quando o mesmo é exposto à radiação com frequência suficientemente alta, e isto pode ser visto através do diagrama de níveis como mostrado na Figura 8 [73].

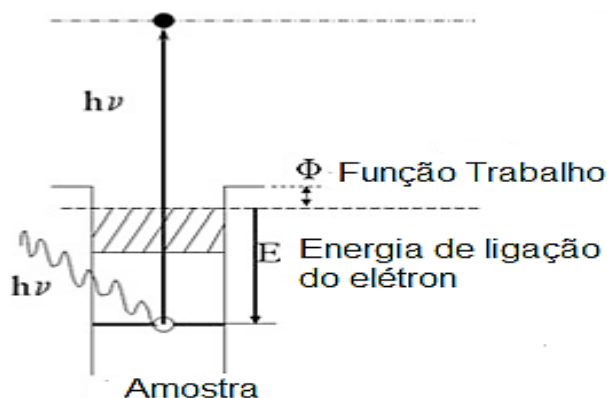


Figura 8. Perfil esquemático dos termos energéticos relevantes em XPS de superfícies sólida. Fonte: adaptado de Siegfried Hofmann, 2018.

Dessa forma, os elétrons que são ejetados têm sua energia cinética (E_c) dependente da energia do fóton incidente ($h\nu$) e da sua própria energia de ligação ($E_{\text{ligação}}$). A energia cinética do fotoelétron pode ser expressa matematicamente como:

$$E_c = h\nu - E_{\text{ligação}} - \phi, \quad (2)$$

em que E_c é a energia cinética da partícula ejetada, $h\nu$ é a radiação incidente, $E_{\text{ligação}}$ é a energia de ligação da partícula no material e ϕ é a função trabalho que depende do espectrômetro [74].

Um espectrômetro de XPS constitui-se basicamente de uma fonte de raios X, uma câmara de ultra alto vácuo, analisador de energia para fotoelétrons e um manipulador de amostras que permite um ajuste fino para a posição das mesmas. As amostras são inseridas nesta câmara e depois irradiadas pelos feixes de raios X. Quando a energia da radiação incidente é maior ou igual à energia de ligação do elétron do nível de caroço do átomo, estes elétrons são emitidos da superfície da amostra [75].

Para as amostras dopadas, as medidas foram feitas em um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha usando uma fonte monocromática de Al K α disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Os dados obtidos foram analisados usando o software Casa XPS (Casa Software Ltda., U.K.), isto é, através dos ajustes por curvas gaussianas e deconvoluções, os resultados foram quantificados, além do mais, todos os espectros foram calibrados usando uma linha C 1s (284,8eV) do C adsorvido na superfície da amostra.

Para as amostras co-dopadas foi utilizado o espectrômetro do modelo Scienta Omicron XPS System localizado no Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física da USP - São Carlos, onde os procedimentos de medidas foram as mesmas em relação a calibração e ajustes por curvas gaussianas e deconvoluções.

2.4.5 Espectroscopia por Reflectância Difusa (DRS) UV-VIS

A técnica de (DRS) UV-Vis foi utilizada na caracterização ótica das amostras obtidas, com a finalidade de se obter medidas de reflectância difusa e consequentemente o coeficiente de absorção (α) das amostras na região do ultravioleta e visível, possibilitando assim obter o valor de *band-gap* das amostras.

Os instrumentos usados nestas medidas são espectrofotômetros que são capazes de coletar dados de radiação refletida por uma dada amostra em função do comprimento de onda, isto é, os resultados obtidos estão relacionados com o fato da amostra refletir a luz monocromática em uma amplitude de comprimento de onda. Além disso, eles podem ser classificados por dois tipos, os de feixe simples e feixes duplos constituídos por fontes de radiação, monocromador, porta amostra e detectores [76-77].

As medidas de reflectância difusa foram adquiridos na faixa de 250-800 nm, pelo equipamento Shimadzu UV2600 contendo uma esfera integradora acoplada. Assim, os espectros obtidos por reflectância foram convertidos pela função de Kubelka-Munk e normalizados [78].

2.4.6 O método de BET

Devido a importância direta das características superficiais dos fotocatalisadores em fotocatalise heterogênea, análises da área superficial específica (do inglês, *Specific Surface Area*) foram realizadas através de medidas de adsorção de N₂. Para isto, o método de BET, que leva as iniciais dos pesquisadores que o desenvolveram (Branauer, Emmet e Teller), foi utilizado na obtenção de medidas das áreas superficiais específicas em relação as seguintes amostras: TiO₂, W_{0,03}Ti_{0,97}O₂, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂ e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂.

As medidas de área superficial foram realizadas em temperatura de N₂ líquido monitorado a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio medidas em um analisador Micromeritics ASAP 2420 A.

2.5 Experimentos de fotocatalise

Os testes de fotocatalise foram realizados com objetivo de avaliar a performance das amostras estudadas na fotodegradação dos corantes Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (Rod.B). O sistema utilizado para a avaliação, disponível em nosso laboratório está ilustrado na Figura 9.



Figura 9. Ilustração do Fotoreator e equipamento de banho termostático utilizados nos testes de fotocatalise. Fonte. Autoria própria.

Estes corantes foram preferencialmente escolhidos por serem extensivamente estudados na literatura e também por se tratarem de uma das principais fontes de poluição da água, provenientes principalmente de processos industriais, tais como, indústrias têxteis, produção de alimentos e cosméticos, dentre outros [79].

O procedimento adotado segue o procedimento previamente publicado por nosso grupo de pesquisa [80]. Neste procedimento, a quantidade de 10mg das amostras são dispersas em 30 mL de uma solução aquosa de AM e Rod.B em uma concentração de 10g/mL e 5 g/mL, respectivamente.

Em seguida, os béqueres contendo as amostras foram submetidos à irradiação através de um fotoreator que contém seis lâmpadas de vapor de mercúrio da marca *Philips Ultravioleta G15T8* de 15 W, usado como fonte de radiação ultravioleta. Além disso, este reator está conectado por um equipamento de banho termostático com fluxo contínuo de água com o objetivo de manter as soluções em temperatura controlada ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A fotodegradação dos corantes, AM e Rod.B, foi monitorada por um espectrômetro (Shimadzu-UV2600) para medir a intensidade do pico de absorção UV-visível característicos após diferentes tempos de exposição à luz dos corantes. Foram monitorados os picos em 663 nm e 554 nm para os corantes AM e Rod.B, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos e as discussões em relação à obtenção e caracterização das amostras estudadas, assim como, à sua performance fotocatalítica na degradação de corantes citados anteriormente.

3.1 Amostras de $M_xTi_{1-x}O_2$ (M = W e Nb)

Inicialmente foram determinadas as quantidades de íons metálicos presentes nas amostras $M_xTi_{1-x}O_2$ (M = W e Nb) através da técnica de EDS, obtendo-se os seguintes resultados: $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$; $W_{0,06}Ti_{0,94}O_2$; $W_{0,11}Ti_{0,89}O_2$; $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$, $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$; $Nb_{0,06}Ti_{0,94}O_2$; $Nb_{0,13}Ti_{0,87}O_2$; $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$.

Em seguida, foram analisadas as fases cristalinas das amostras obtidas. A Figura 10 apresenta as medidas de difração de raios X (DRX) das amostras de TiO_2 e das amostras dopadas ($M_xTi_{1-x}O_2$, M = W e Nb). Como é possível observar nas Figuras 10a-b, todas as amostras sintetizadas apresentam padrões com picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105) e (211) na posição (2 θ) em torno de 25°, 37°, 38°, 39°, 48°, 53° e 55°, respectivamente.

Assim, estas medidas confirmam que os picos de difração identificados podem ser atribuídos à fase anatase do TiO_2 , de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS 21-1272). Ainda, pode-se verificar que todas as amostras estudadas não apresentaram um grau significativo de orientação preferencial e também não foi identificada a presença de outras fases cristalinas secundárias.

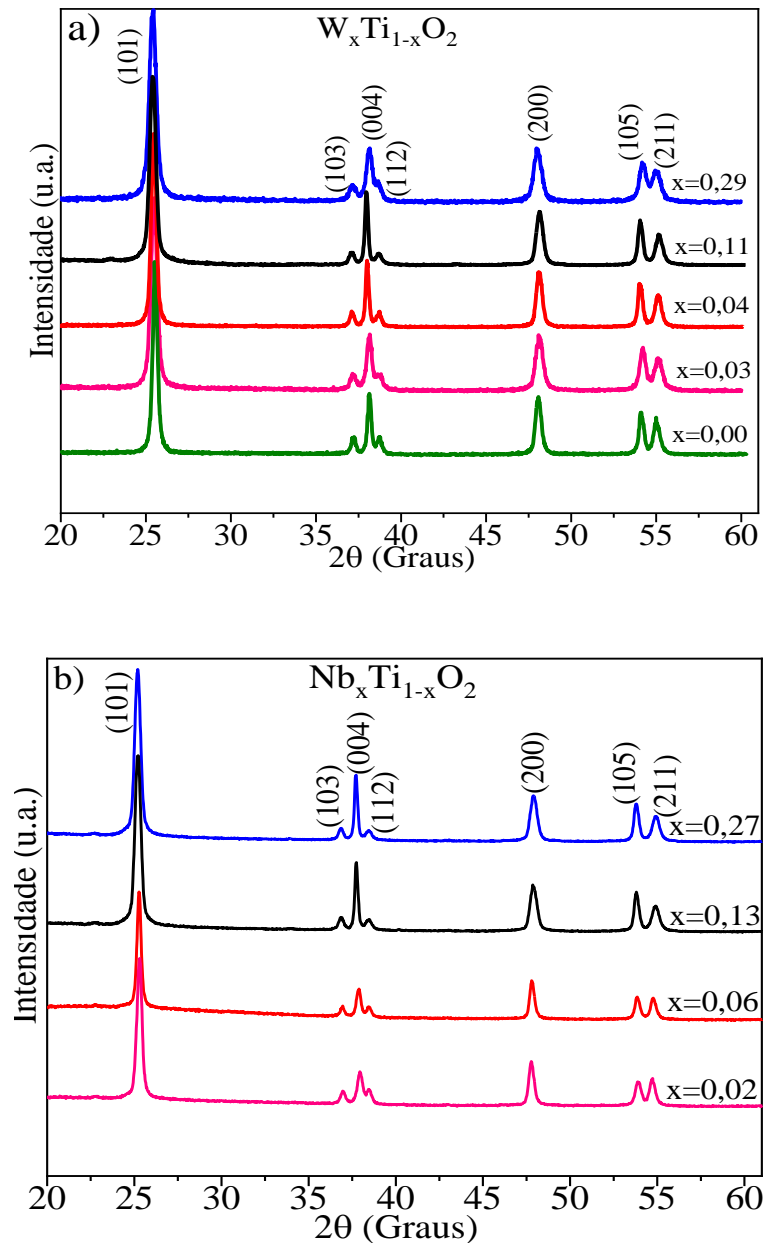


Figura 10. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas, com suas respectivas fichas cristalográficas (barras pretas nas figuras): (a) TiO_2 , $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$, $W_{0,06}Ti_{0,94}O_2$, $W_{0,11}Ti_{0,89}O_2$ e $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$; (b) $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$, $Nb_{0,06}Ti_{0,94}O_2$, $Nb_{0,13}Ti_{0,87}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$. Os picos de difração são correspondentes à fase anatase do TiO_2 (arquivo JCPDS # 21-1272).

Com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e também possíveis presença de defeitos nas nanoestruturas estudadas foi utilizado a técnica de espectroscopia Raman. As Figuras 11a e b apresentam os espectros Raman obtidos para as amostras de TiO_2 e amostras de $M_xTi_{1-x}O_2$ ($M = W$ e Nb), onde é possível observar para todas as amostras, a presença dos modos vibracionais característicos, tais como, $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $E_{g(3)}$, $B_{1(g)}$ e $A_{1(g)} + B_{1(g)}$, atribuídos

ao composto TiO_2 de fase anatase [81-82], em bom acordo com os resultados obtidos através das medidas de DRX.

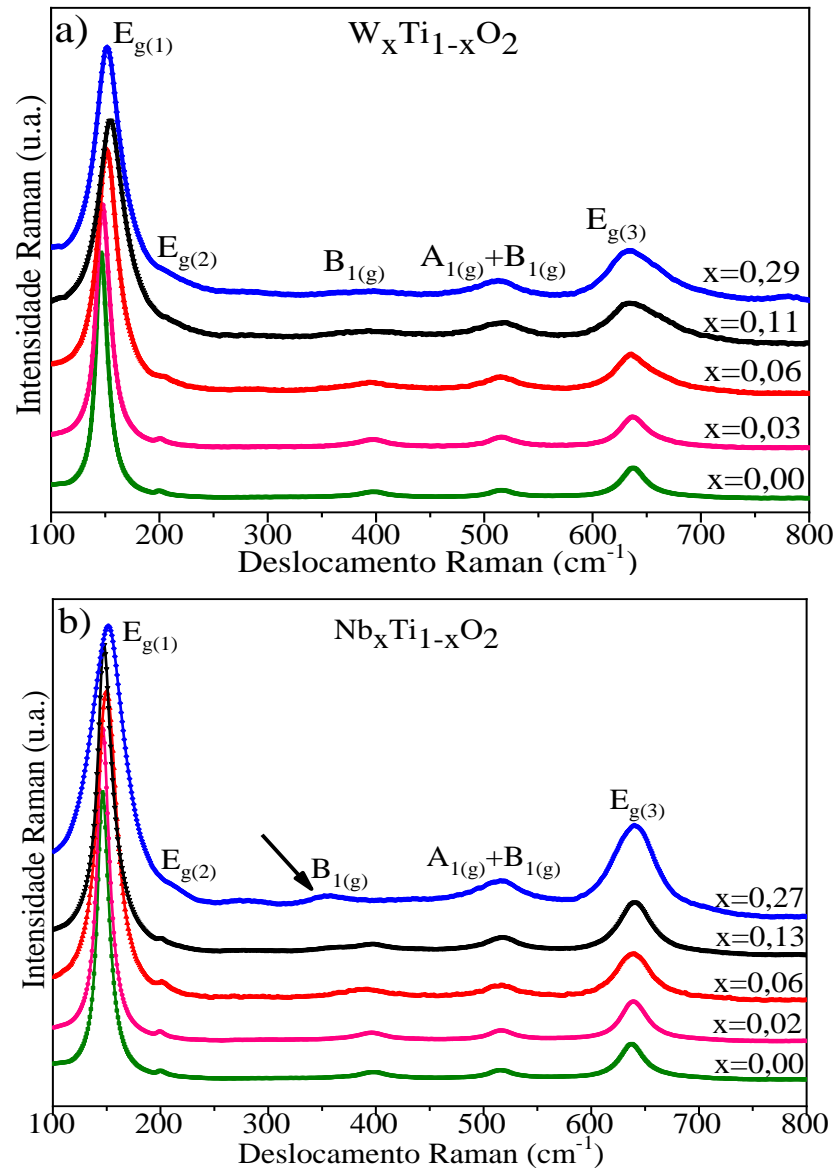


Figura 11. Espectros de Raman das seguintes amostras sintetizadas: (a) TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$; (b) TiO_2 , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

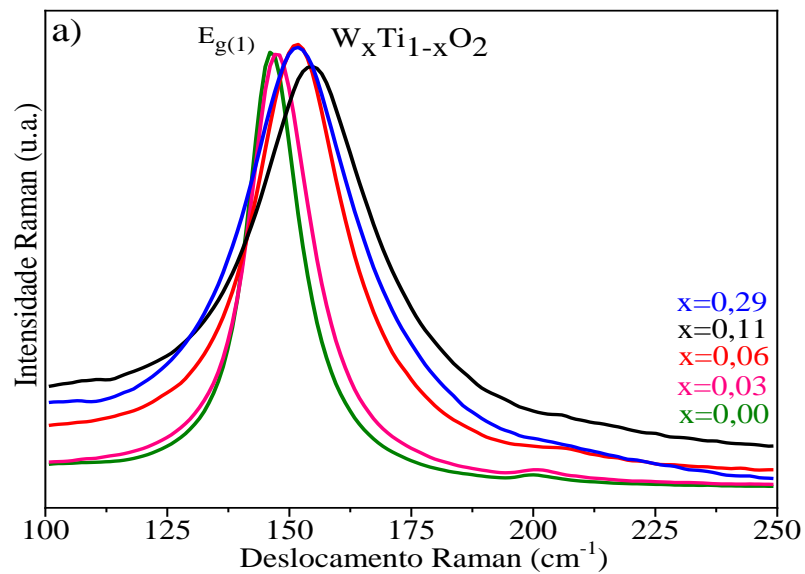
Entretanto, analisando o pico mais intenso, localizado em torno de 147 cm^{-1} e atribuído ao modo $E_{g(1)}$, é possível observar um alargamento dos picos, assim como deslocamentos significativos das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($M = \text{W}$ e Nb) em relação à amostra pura de TiO_2 , Figuras 12a e b.

Estes efeitos se tornam ainda mais pronunciados com o aumento da presença dos íons metálicos, seja o W ou o Nb. De acordo com a literatura, estes efeitos de alargamento e

deslocamento causados pela presença dos metais de transição são atribuídos às possíveis presenças de vacâncias de oxigênio na rede cristalina [83] e/ou tamanho do cristalito [65]. Gardecka e colaboradores [84] também observam efeito similar em relação aos deslocamentos Raman dos picos ($E_{g(1)}$), no estudo de amostras de TiO_2 dopados com Nb.

Ainda, para maiores concentrações do nível de dopagem com Nb, isto é, em relação à amostra $Nb_{0.27}Ti_{0.73}O_2$, o modo $B_{1(g)}$, como ilustrado na Figura 11b, apresentou mudanças de frequência significativas para números de onda mais baixos de 397 cm^{-1} ($B_{1(g)}$) para 356 cm^{-1} ($B_{1(g)}$).

Uma possível explicação para tais mudanças pode estar vinculada com a distância média entre os íons que aumentam pelas presenças de Ti^{+4} e Ti^{+3} após dopagem com Nb e também pela formação da ligação Nb-O-Ti conforme relatado por Yue e colaboradores [85].



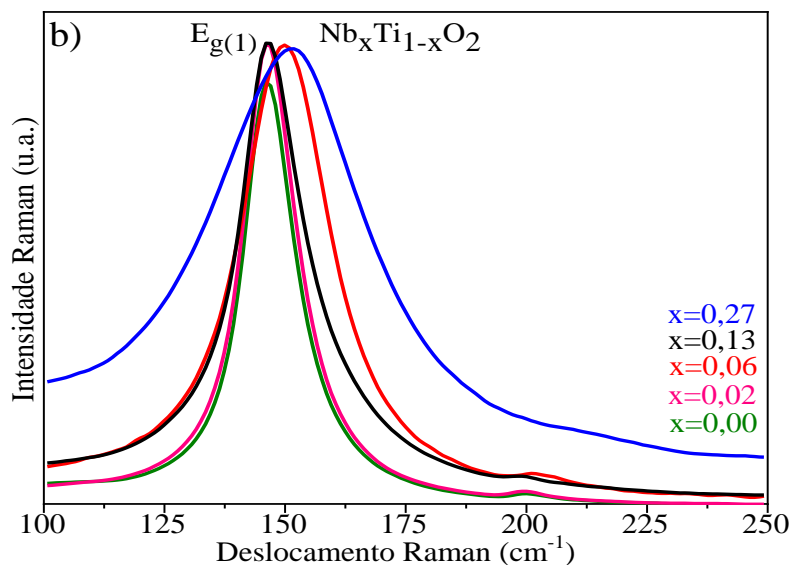
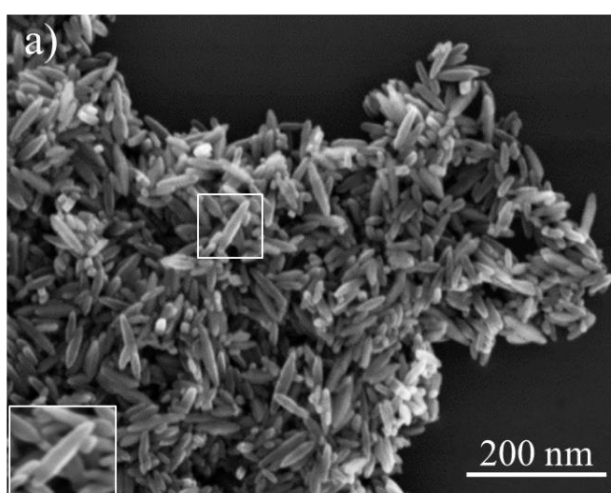
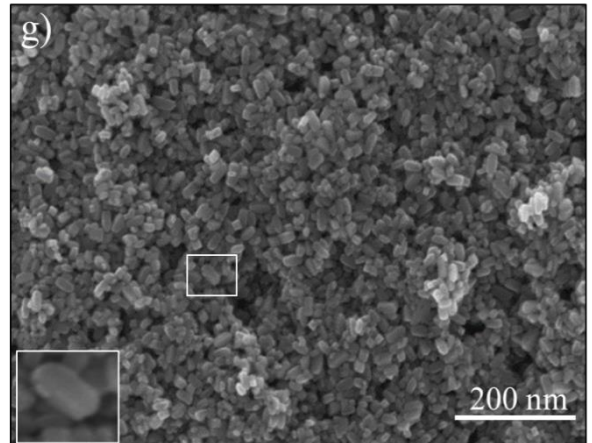
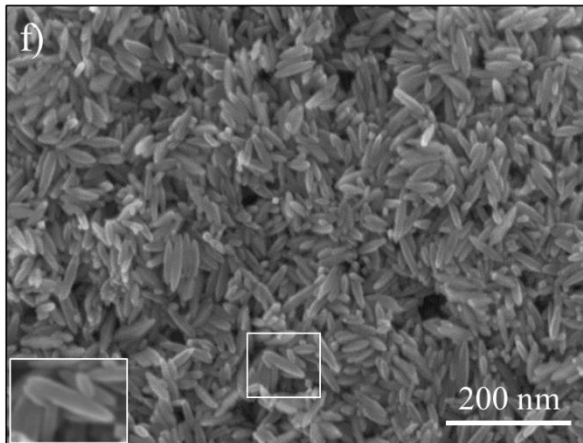
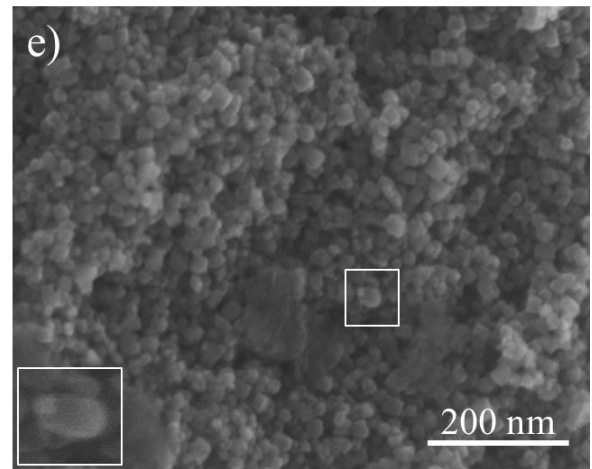
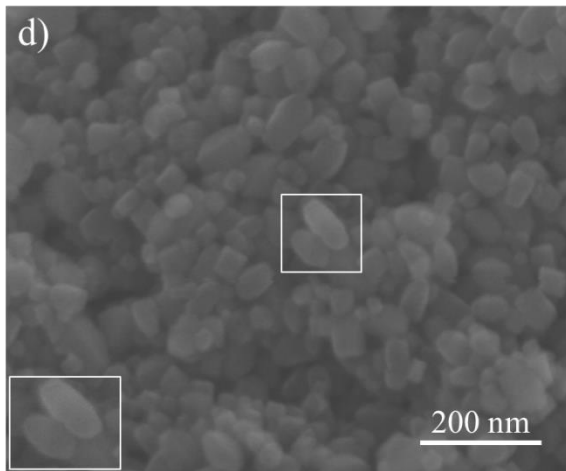
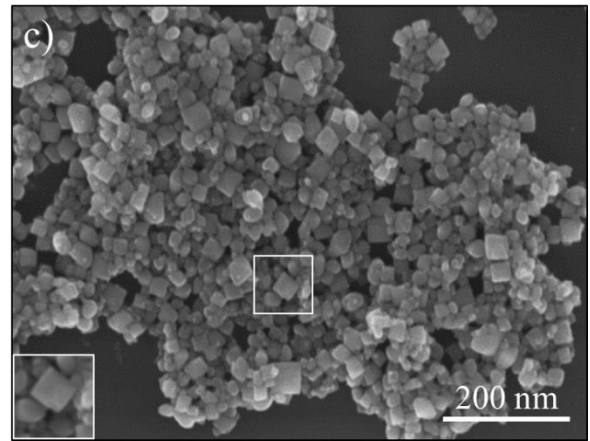
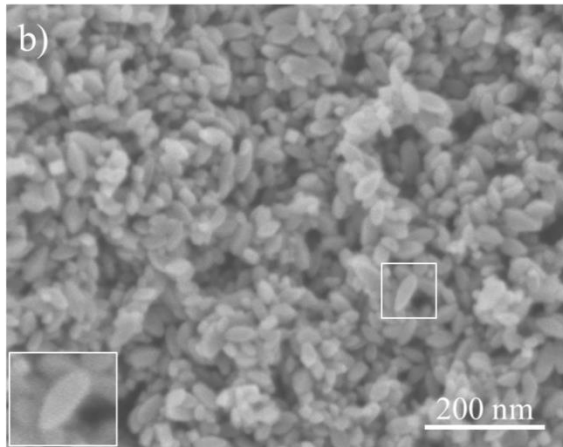


Figura 12. Espectros de Raman das regiões específicas dos picos mais intenso das seguintes amostras sintetizadas: (a) TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$; (b) TiO_2 , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

A Figura 13 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras pura e dopadas ($\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{M} = \text{W}$ e Nb). Na Figura 13a é possível observar que as amostras de TiO_2 possuem a forma de nanobastões, como já reportado na literatura [46]. Entretanto, analisando as Figuras 13b–h é possível observar que ao adicionar dopantes às amostras de TiO_2 com Nb ou W ocorre mudanças relevantes na morfologia das nanoestruturas em comparação as amostras de TiO_2 .





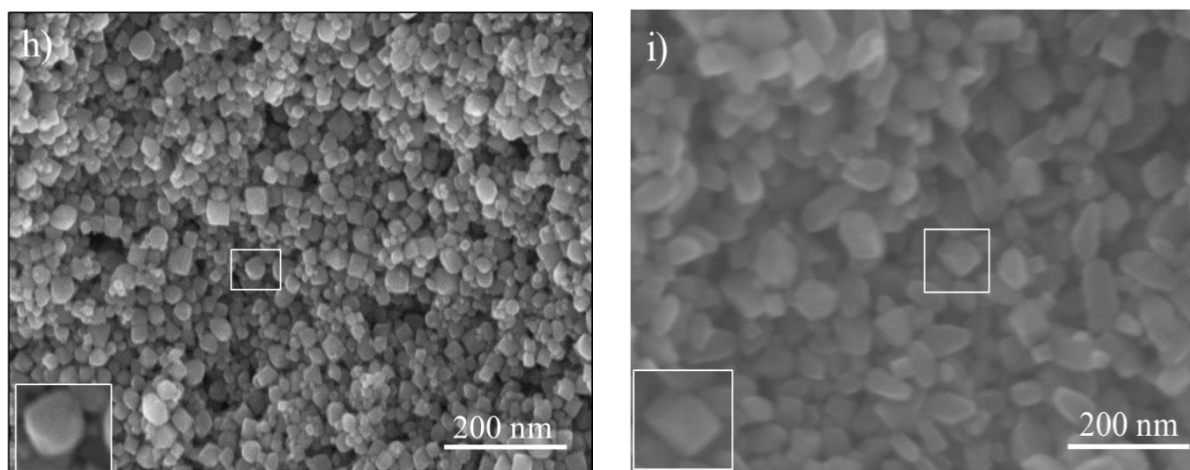


Figura 13. Imagens de MEV das amostras de TiO_2 e das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ e Nb). Em (a) TiO_2 , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, (c) $\text{W}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, (d) $\text{W}_{0,11}\text{Ti}_{0,89}\text{O}_2$, (e) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, (f) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$, (g) $\text{Nb}_{0,06}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_2$, (h) $\text{Nb}_{0,13}\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ e (i) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

A Tabela 1 apresenta os tamanhos médios da amostra pura, amostras com baixa concentrações dos metais ($\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$) e também amostras com a mais alta concentração destes metais ($\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$). Estes resultados foram obtidos a partir da análise de distribuição de tamanhos apresentados na Figura 1A do apêndice. É interessante notar que, os dados da Tabela 1 confirmam a mudança significativa dos tamanhos médios das amostras em função da presença dos dopantes. As dimensões apresentam comprimento dos nanobastões da amostra de TiO_2 com tamanho médio de $(74,0 \pm 0,2)$ nm, enquanto que as amostras com maior quantidade de dopantes revelam-nos tamanhos médios de $(23,9 \pm 0,4)$ nm para as amostras de $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, e $(14,8 \pm 0,2)$ nm para as amostras de $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

Tabela 1. Valores estimados dos tamanhos médios do comprimento das amostras.

Amostras	Tamanhos médios (nm)
TiO_2	$74,0 \pm 0,2$
$\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$	$38,6 \pm 0,2$
$\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$	$23,9 \pm 0,4$
$\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$	$85,1 \pm 0,2$
$\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$	$14,8 \pm 0,2$

É importante notar que, independente dos íons metálicos (W ou Nb) presentes como dopantes nas amostras, uma quantidade maior de dopantes leva à uma mudança significativa da morfologia, com a formação de nanoestruturas isotrópicas e dimensões reduzidas em relação à amostra pura. Além disso, foi possível observar uma distribuição homogênea nas dimensões das nanoestruturas obtidas. Alguns trabalhos têm demonstrado efeito similar na morfologia de óxidos semicondutores em função da presença e da quantidade dos metais de transição [27,36,37,46].

As Figuras 14a e b ilustram o mapeamento químico através da técnica de EDS de algumas nanopartículas ilustradas nas imagens de STEM/HAADF. Estas medidas foram realizadas apenas nas amostras com maior quantidade de íons metálicos, isto é, $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$. Através da análise destas figuras, é possível observar uma distribuição homogênea dos íons metálicos, bem como apenas a presença dos átomos W, Ti e O para amostra $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e dos átomos de Nb, Ti e O em amostra $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$.

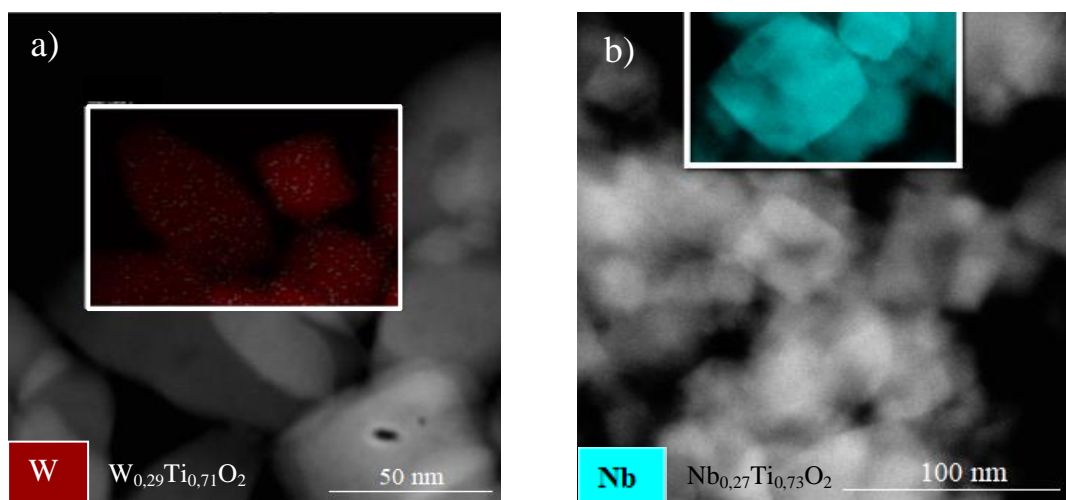


Figura 14. Imagens de HAADF-STEM para as amostras: (a) $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e (b) $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram realizadas para as amostras $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$. As Figuras 15a-b ilustram estas imagens de HRTEM com suas respectivas transformadas de Fourier (do inglês, *Fourier Transform*). Neste caso, os resultados mostram uma natureza monocristalina e não apresentaram indícios de alguma segregação ou presença de outras fases cristalinas das amostras dopadas ($W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$). Em um trabalho anterior, realizado em

nosso grupo de pesquisa, também foi observado resultados similares para amostras de TiO_2 dopados com Vanádio (V) [46], o que indica a eficácia do procedimento proposto na obtenção de nanoestruturas de fase anatase de TiO_2 contendo outros íons metálicos como Nb e W.

Estes resultados estão em acordo com as análises realizadas pelo DRX e Raman, onde foi possível observar apenas a presença de fase cristalina única (anatase) tanto nas amostras com baixas ou em altas concentrações de W ou Nb. Ainda, através das imagens de microscopia eletrônica e da análise de DRX observa-se que os resultados observados no espectro Raman devem estar relacionados à presença de defeitos na rede cristalina induzidos pela presença destes íons (Nb^{+5} e W^{+6}) e não por possíveis alterações significativas nas dimensões das partículas.

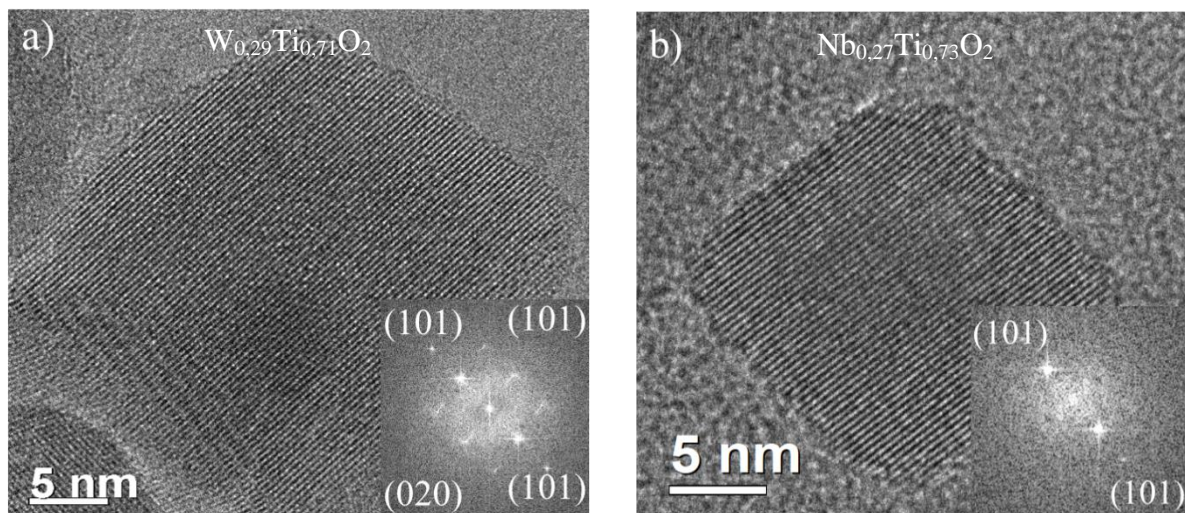


Figura 15. Imagens de HRTEM das amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{W}$ e Nb); o inset apresenta transformada de Fourier (TF) das respectivas nanopartículas ilustradas em: (a) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

As Figuras 16a e b apresentam medidas de reflectância difusa e absorvância ótica com o objetivo de avaliar os efeitos nas propriedades óticas em decorrência da adição de W e Nb na estrutura de TiO_2 . Como foi possível observar, uma pequena alteração na banda de absorção ótica, ocorre em função da presença de W ou Nb em relação à amostra de TiO_2 . Os valores energia obtidos para o “*band-gap*” foram em torno de 3,2 e 3,1eV para as amostras $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$, respectivamente. Estes valores estão dentro do esperado para a fase anatase, porém diferem significativamente quando comparados às amostras $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

relatado por Avansi e colaboradores [46]. Nestas figuras apresentamos apenas os resultados para estas amostras, pois não houve mudança significativa em relação a maior quantidade de W ou Nb.

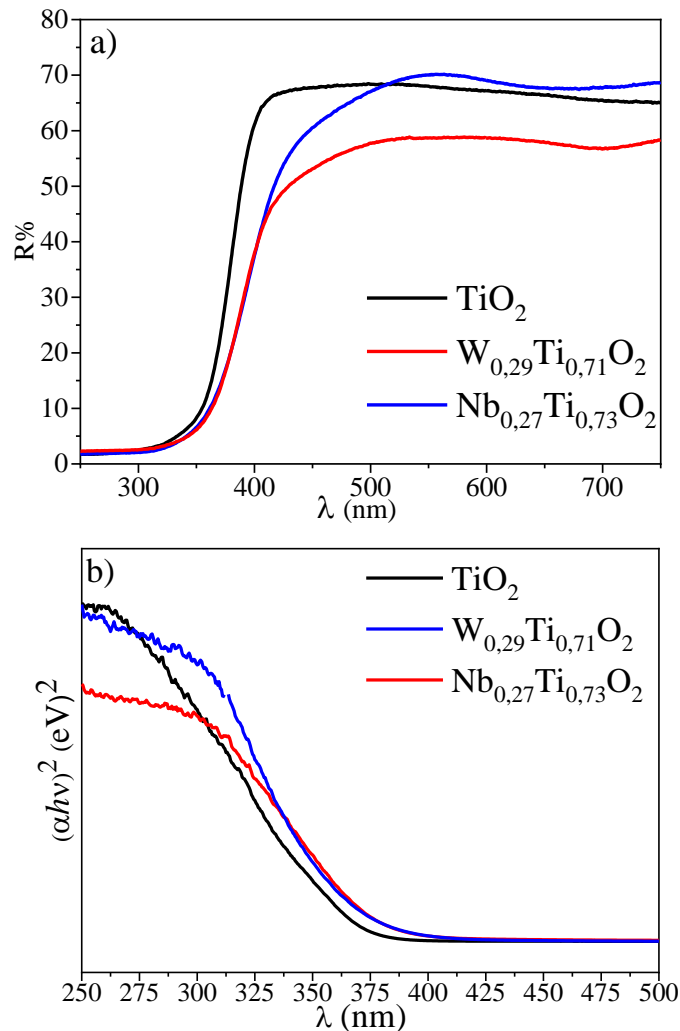


Figura 16. (a) Espectros de DRS UV-Vis das amostras de TiO_2 , $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. (b) Espectros de absorvância obtidos através da equação de Kubelka-Munk.

A composição química e o estado de oxidação das amostras de TiO_2 e das amostras de $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{W}$ e Nb) também foram estudadas pela técnica de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 17, apresenta o espectro XPS (referente ao Survey) da amostra de TiO_2 e para as amostras de $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$, onde observa-se a presença de picos referentes aos elementos químicos de Ti, O e C, assim como para os metais de transição W e Nb.

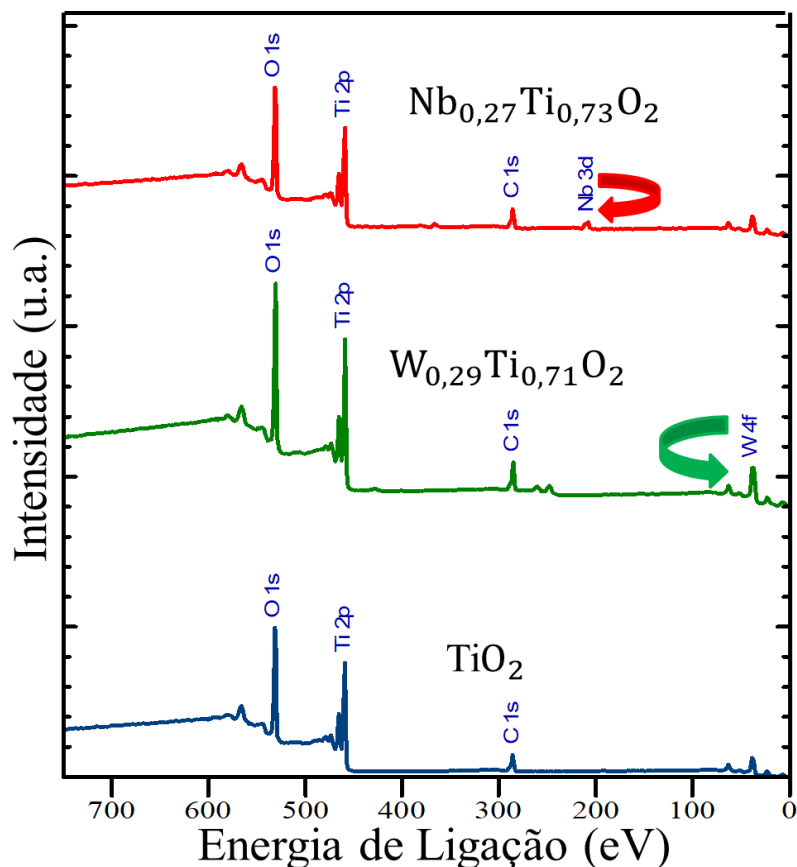


Figura 17. Espectros Survey de XPS da amostra de TiO_2 e amostras $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$.

Na sequência dos resultados de XPS serão apresentados os espectros de alta resolução em relação aos dopantes W e Nb, e do elemento titânio (Ti) contidos nas amostras de TiO_2 e $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{W}$ e Nb).

As Figuras 18a e b apresentam os espectros de alta resolução do W para as amostras $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, onde identificou-se a presença de seis picos característicos com energias de ligação em torno de 39,6 eV, 37,0 eV, 37,6 eV, 36,3 eV, 35,5 eV e 34,2 eV que correspondem ao estado de oxidação W^{5+} e W^{6+} com transições de $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ [86-87]. Comparando esses espectros é possível observar que o aumento da quantidade de W proporciona um acréscimo do pico na região $\text{W}^{6+} 4f_{7/2}$ como mostrado na Figura 18b.

Estes resultados do XPS demonstram que a presença de espécies W^{m+} , evidencia que a razão $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ aumenta com a concentração de dopagem de 3,6 para 6,7 para o $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$ e $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, respectivamente, indicando assim a maior quantidade de íons W^{6+} para a amostra de $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$.

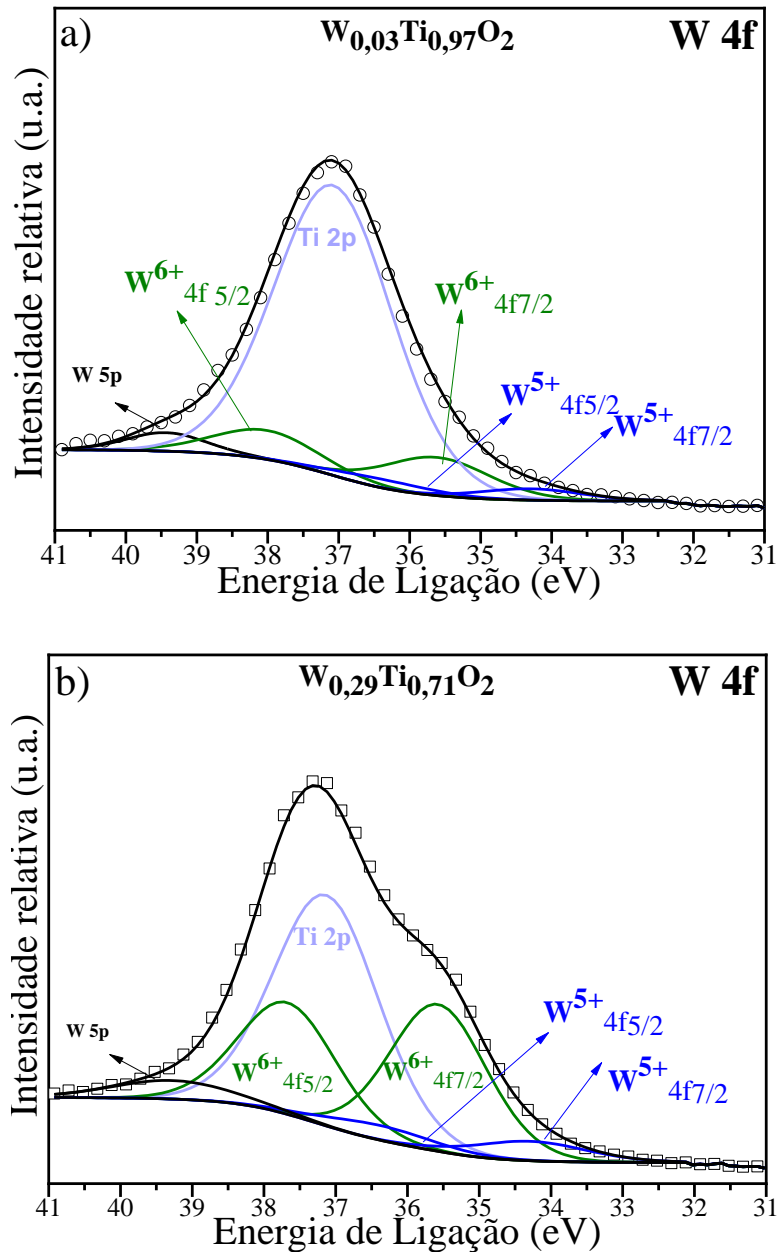


Figura 18. Espectros de alta resolução de XPS para as amostras contendo W: (a) $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$ e (b) $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$.

Os espectros de alta resolução do Nb, apresentados nas Figuras 19a e b, para as amostras $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$, respectivamente, confirmaram a presença de dois picos com acoplamento spin-órbita correspondente às transições $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, que estão relacionadas ao estado de oxidação Nb^{5+} [88]. Com base nos resultados de XPS, observou-se que tanto em baixas quanto em altas concentrações de Nb ocorre a presença de picos dubletos relacionados com as energias de ligação em 208.1 eV ($Nb^{5+} 3d_{3/2}$) e 210.7 eV ($Nb^{5+} 3d_{3/2}$) [89].

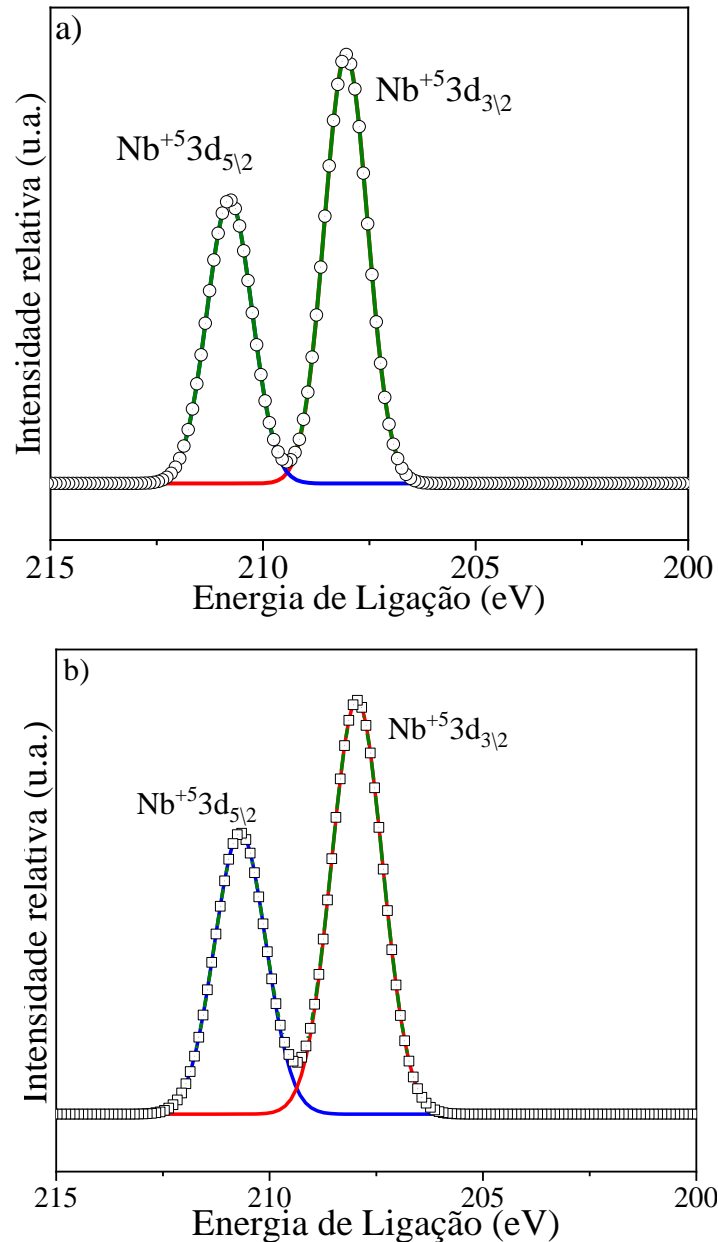
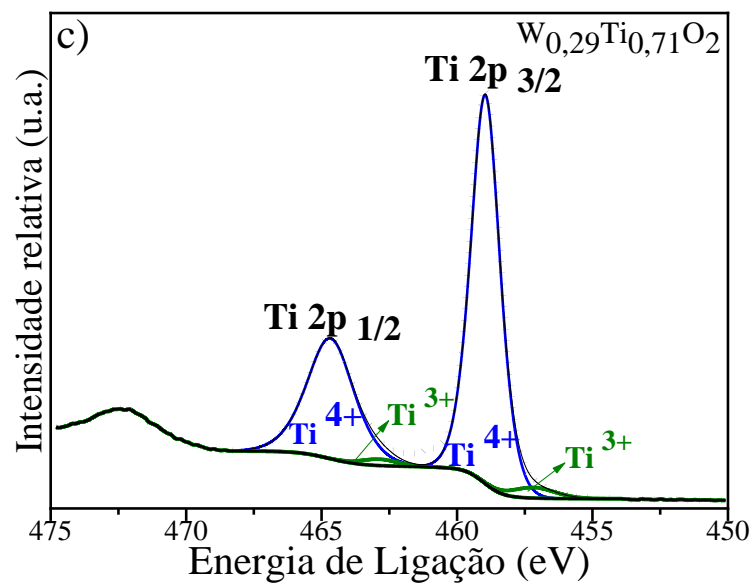
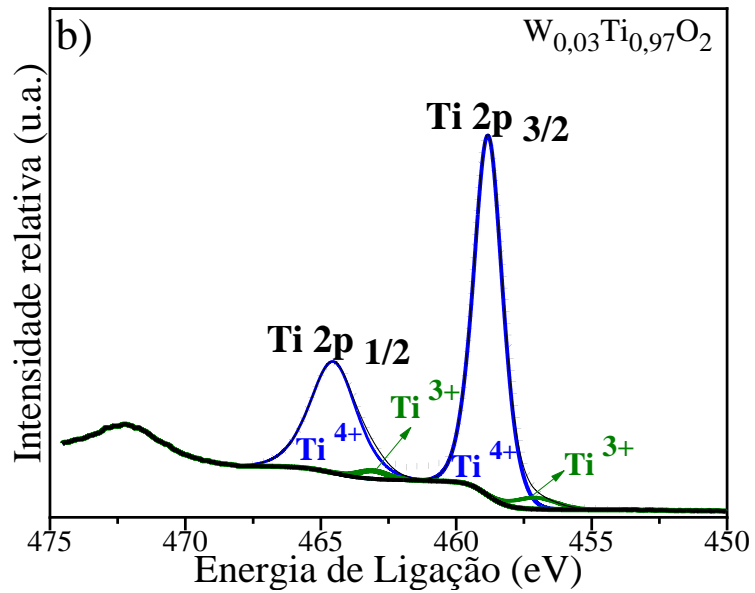
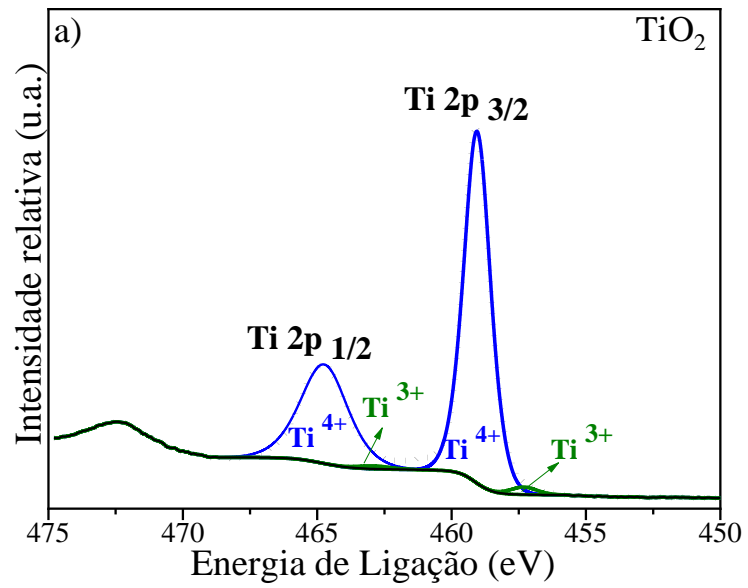


Figura 19. Espectros de alta resolução de XPS para as amostras contendo Nb. Em (a) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. As curvas de esferas da cor preta representam os dados experimentais e as linhas das cores azul e vermelho são os componentes deconvoluídos.

As Figuras 20a-e apresentam os espectros de alta resolução do XPS do Ti que revelam dubletos 2p nas amostras de TiO_2 , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$ com transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ correspondentes aos estados de oxidação Ti^{3+} e Ti^{4+} [90,91]. Estes espectros exibem picos típicos do estado de oxidação Ti^{4+} com energia de ligação em torno de 459,3 eV e 464,9 eV para a transição $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ e também a presença do estado de oxidação Ti^{3+} com energias de ligação em torno de 462,7 eV e 457,2 eV conforme reportado por Junpei e colaboradores [85].



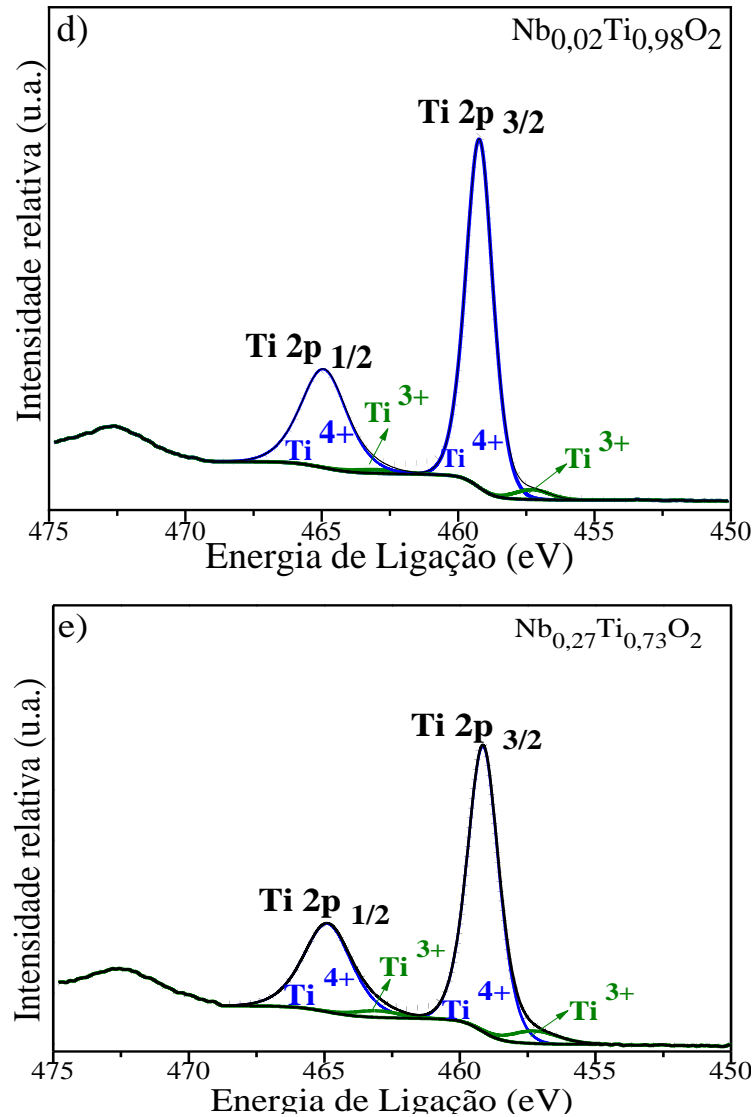


Figura 20. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Ti. Em (a) TiO_2 , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$, (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$ e (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. As esferas de cor preta representam os dados experimentais e as linhas das cores azul e verde são os componentes deconvoluídas.

Sun e colaboradores [92] também relataram a presença Ti^{3+} relacionados ao tempo de tratamento hidrotérmico. Ainda, outros pesquisadores, como Bakar e colaboradores [90] mostraram que o aumento da dopagem de W e Nb induzem de fato, o estado de oxidação Ti^{3+} nas amostras de TiO_2 . Assim, analisando os resultados da Tabela 2, é possível observar que a presença de Nb e W aumenta a quantidade de Ti^{3+} , em especial para a amostra $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$. A maior presença de Ti^{3+} está relacionada a redução de Ti^{4+} de formar a compensar a carga adicional positiva induzida pela presença do íons de Nb^{5+} [92].

Em relação às amostras $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ não foi possível observar um aumento da quantidade de Ti^{3+} em função do aumento da quantidade de íons de W, como seria esperado

[37]. Estes resultados indicam a presença de íons de WO_x na superfície das nanopartículas de TiO_2 , como reportado na literatura [37].

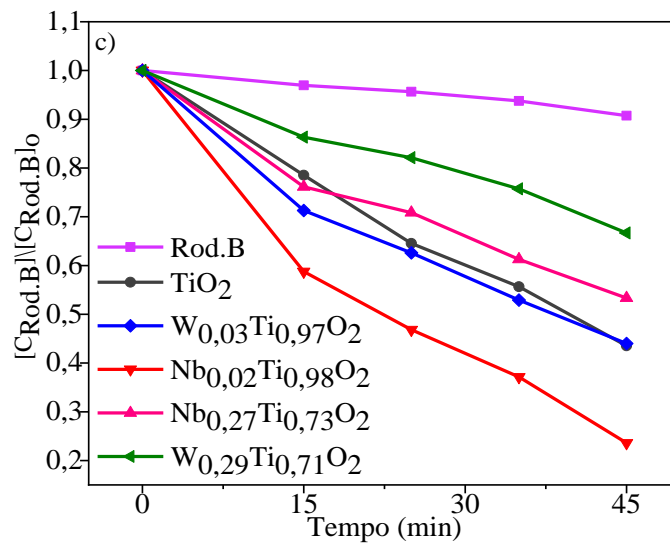
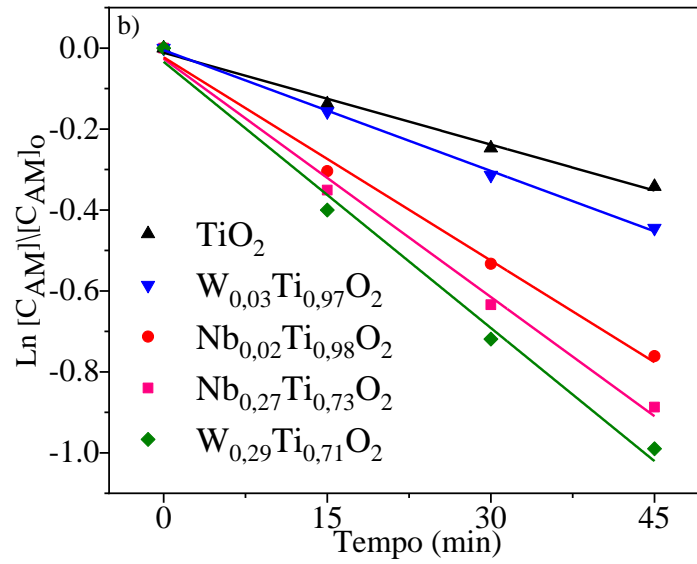
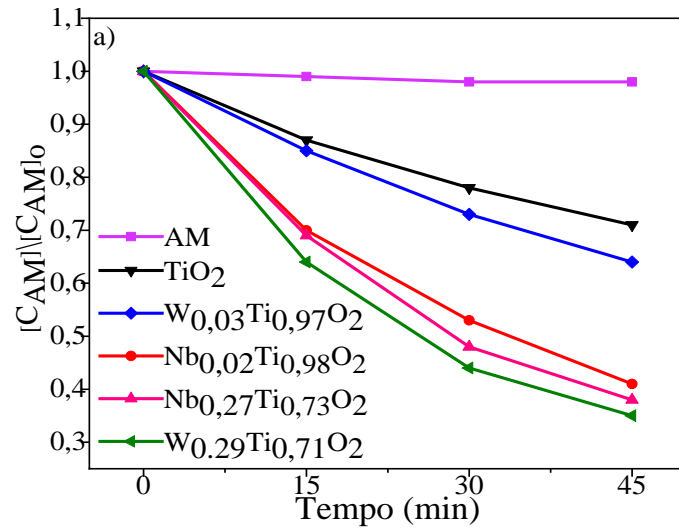
Tabela 2. Porcentagem atômica relativa (Ti^{+3}/Ti^{+4}) para as transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ do elemento Ti.

Amostras	Ti^{+3}	Ti^{+4}	Ti^{+3}/Ti^{+4}
	$2p_{3/2}$	$2p_{3/2}$	
TiO_2	457,3	459,1	0,02
$W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$	457,1	458,9	0,04
$W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$	457,1	458,8	0,04
$Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$	457,2	459,2	0,03
$Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$	457,2	459,1	0,07

3.1.1 Estudo cinético e atividade fotocatalítica

A performance fotocatalítica das amostras foi avaliada por meio do monitoramento da fotodegradação dos poluentes orgânicos AM e Rod.B. Para isso foram realizadas medidas de fotocatalise das amostras selecionadas: TiO_2 , $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$, $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$, $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$, bem como a medida dos corantes (AM e Rod.B), como ilustrado nas Figuras 21a - d.

As Figuras 21a e b mostram que todas as amostras $M_xTi_{1-x}O_2$ ($M=W$ e Nb) sintetizadas apresentam um melhor desempenho na fotodegradação do AM em relação à amostra pura (TiO_2). Todavia, em relação a fotodegradação do corante Rod. B, as Figuras 21c e d, mostram que as amostras com baixas concentrações de íons metálicos ($W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$ e $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$) apresentaram melhor desempenho na fotodegradação da Rod.B, diferente dos resultados das amostras em altas concentrações ($W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$).



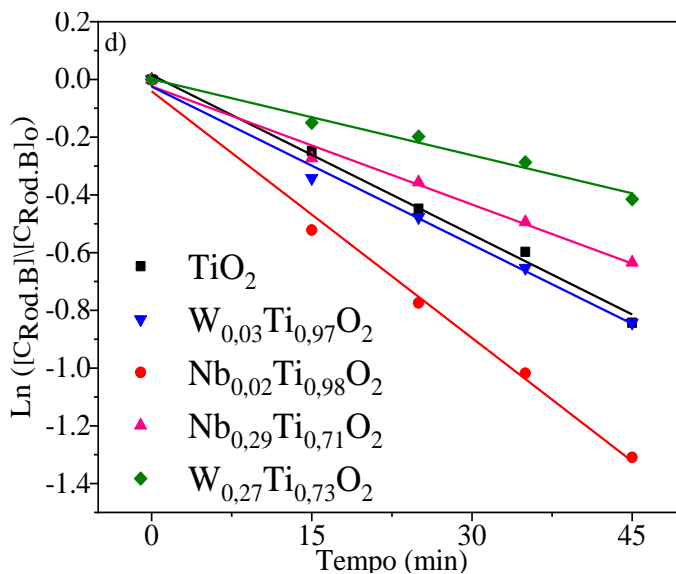


Figura 21. Curvas de fotodegradação e cinéticas ajustadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os corantes AM (a e b) e Rod.B (c e d) sob luz ultravioleta (UV) com relação as amostras de TiO₂, W_{0,03}Ti_{0,97}O₂, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂ e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂.

A Tabela 3 exibe os valores das constantes cinéticas (k) obtidas a partir das Figuras 21b e d, para fotodegradação dos corantes AM e Rod.B. Ainda, a Tabela 3, apresenta a área superficial específica (SSA) e os valores das constantes normalizados pela unidade de área ($K_{AM} \backslash SA$ e $K_{Rod.B} \backslash SA$). No caso das porcentagens comparativas, as amostras contendo os metais de transição apresentaram uma alta performance em relação a amostra padrão (TiO₂), com ganhos percentuais em torno de 125% (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂), 208% (Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂), 242% (Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂) e 275% (W_{0,29}Ti_{0,71}O₂) no tempo de 0 a 45 minutos na fotodegradação do AM. Por outro lado, apenas as amostras em baixa concentração dos metais (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂ e Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂) apresentaram uma boa performance, com ganhos percentuais de 93% e 72% em relação ao TiO₂ para a fotodegradação da Rod.B no mesmo tempo de tratamento, e consequentemente, as amostras em alta concentração (W_{0,29}Ti_{0,71}O₂ e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂) relataram uma piora em termos percentuais (-7% e -45%, as cores vermelhas indicam baixo percentual em relação ao TiO₂ puro) para Rod.B.

Tabela 3. Valores das constantes de reações (K_{AM} (min^{-1}) e K_{RB} (min^{-1})), área superficial específica ((SSA (m^2/g)), constantes de reação por unidade de área (K_{MB}/SA , K_{RB}/SA) e porcentagens comparativas em relação as constantes de reações.

Amostras	K_{AM} $\times 10^{-2}$ (min^{-1})	K_{RB} $\times 10^{-2}$ (min^{-1})	SSA m^2/g	K_{MB}/SA	$K_{Rod.B}/a$ s	AM%	Rod.B%
TiO_2	0,757	1,843	63	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	-	-
$\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2$	0,995	1,827	36	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	125	72
$\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2$	1,896	2,849	51	$3,7 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	208	93
$\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2$	2,055	1,365	50	$4,1 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	241	-7
$\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2$	2,343	0,879	52	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	275	-45

Em relação a melhora na performance fotocatalítica na fotodegradação do AM, os resultados podem ser explicados pela interação da superfície das amostras estudadas com o corante AM, que por sua vez, possui característica catiônica. Como já relatado na literatura, a presença de íons metálicos na nanoestrutura pode induzir uma alteração nas suas características superficiais fazendo com que a partícula tenha uma carga negativa, e consequentemente favorecendo a adsorção de uma molécula catiônica, como o caso do AM [82, 90, 93].

Por outro lado, a performance fotocatalítica na fotodegradação do corante Rod.B, mostrou-se estar estritamente relacionada às características eletrônicas das amostras em questão, cuja maior atividade pode ser explicada pelos defeitos estruturais verificados nos resultados Raman e XPS. Em contrapartida, foi verificado uma baixa atividade fotocatalítica para maiores quantidades de íons metálicos que pode ser atribuída ao aumento desses defeitos estruturais relacionados diretamente ao aumento de W e Nb. Os resultados indicam que o aumento da quantidade de íons metálicos gera defeitos que podem atuar como sequestradores dos portadores de carga (elétrons ou buracos).

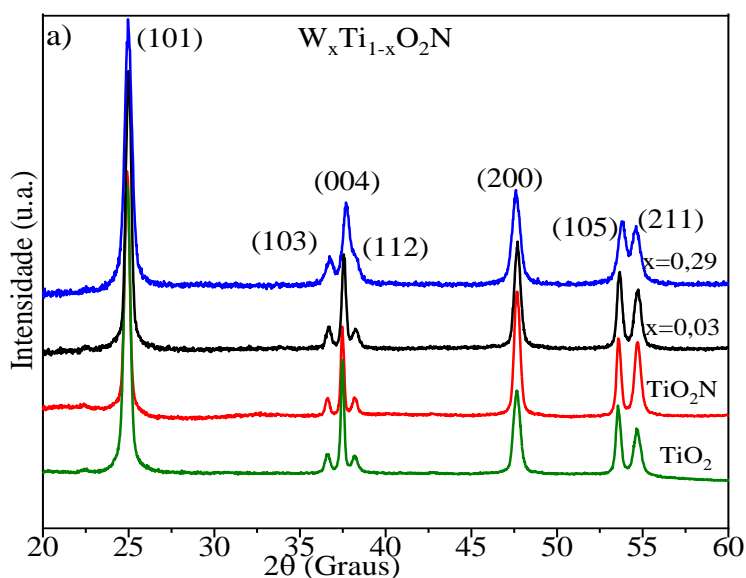
Assim, os resultados da cinética de fotodegradação da Rod.B e AM confirmaram que, em quantidade apropriadas, os íons metálicos Nb e W inseridos na rede cristalina do TiO_2 tornam este semicondutor mais eficiente do que as amostras puras quando irradiado na região do UV. Ainda, os resultados mostraram que eles podem induzir claramente uma mudança nas

características da superfície, favorecendo a fotodegradação dos corantes catiônicos, fato este que não ocorreu para a Rod.B, cujo mecanismo fotocatalítico parece estar estritamente relacionado aos portadores de cargas, conforme já mencionado.

3.2 Amostras por Co-dopagem, $M_xTi_{1-x}O_2N$ ($M = W$ e Nb)

Nesta seção, serão apresentados resultados preliminares sobre o estudo da co-dopagem utilizando o método proposto. O objetivo neste estudo é avaliar o efeito do N bem como as novas propriedades físico-químicas adquiridas pelas amostras co-dopadas. Conforme reportado pela literatura, a co-dopagem é vista como uma estratégia promissora para tornar mais eficiente a performance fotocatalítica de semicondutores [48].

Inicialmente, as Figuras 22a e b ilustram os resultados de DRX das amostras dopadas com N e co-dopadas com os metais de transição (W e Nb) que são comparados com o resultado da amostra de TiO_2 (pura), os quais demonstram que a presença do N na rede cristalina do TiO_2 não interferiu na fase cristalina formada, ou seja, a fase anatase foi mantida, assim como observado para as amostras dopadas (Figuras 10a e b).



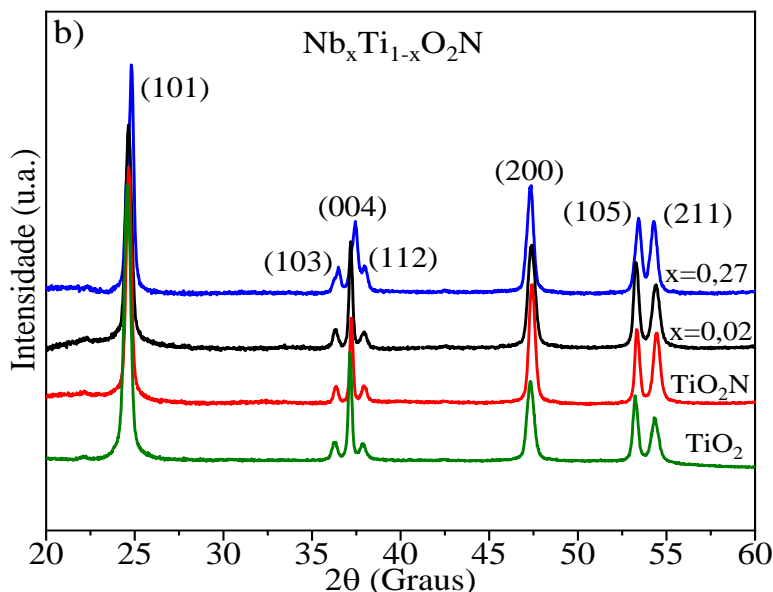


Figura 22. Difratogramas de raios X com suas respectivas fichas cristalográficas (barras pretas nas figuras) da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras co-dopadas: em (a) TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$ e (b) TiO_2 , TiO_2N , $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$. Os picos de difração correspondem à fase anatase do TiO_2 (arquivo JCPDS # 21-1272).

Medidas de espectroscopia Raman também foram obtidas para avaliar as possíveis presença de defeitos, e efeitos de ordem e desordem estrutural a curto e médio alcance nas amostras em função da presença de N [27, 29, 94].

As Figuras 23a e b mostram os mesmos modos vibracionais de Raman-ativos para todas as amostras sintetizadas cujas simetrias $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $B_{1(g)}$, $A_{1(g)} + B_{2(g)}$ e $E_{g(3)}$ são correspondentes aos deslocamentos Raman em 147cm^{-1} , 208cm^{-1} , 396cm^{-1} , 515cm^{-1} e 634cm^{-1} , respectivamente [95-97]. Desta forma, assim como observado anteriormente, todas as amostras apresentam espectro Raman característico da fase TiO_2 anatase [44].

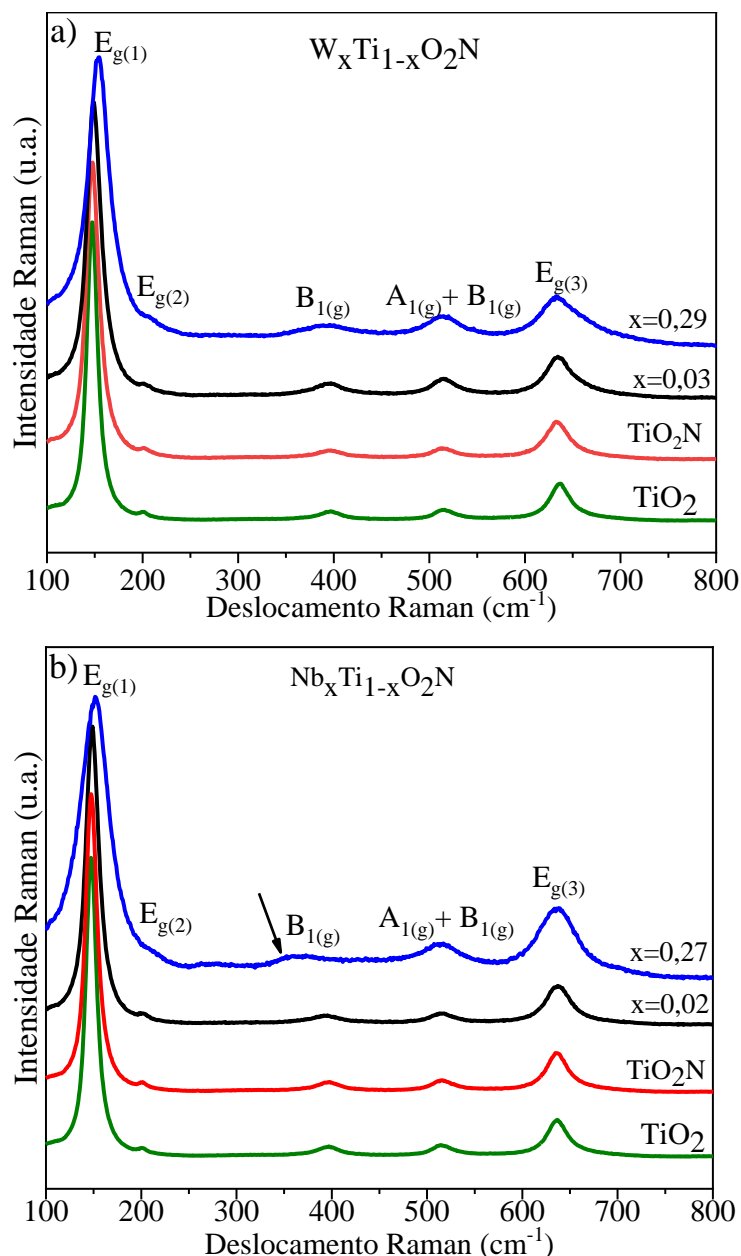


Figura 23. Espectros de Raman da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras co-dopadas: TiO_2 , TiO_2N , $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2N$, $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$, $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2N$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$.

Assim como feito antes para as amostras $M_xTi_{1-x}O_2$ ($M = W$ e Nb), para avaliar detalhadamente as diferenças entre os espectros obtidos, foi analisado a banda de Raman mais intensa com seus respectivos alargamentos e possíveis deslocamentos da posição do modo vibracional $E_{g(1)}$ em torno de 150 cm^{-1} , Figuras 24a-b.

É possível observar nas Figuras 24a e b, a presença de deslocamentos Raman para maiores números de onda em torno de $154,7\text{ cm}^{-1}$ para a amostra de $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$ e $152,5\text{ cm}^{-1}$ para a amostra de $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$ em relação à amostra de TiO_2 cujo valor é $147,04\text{ cm}^{-1}$. Ainda, deslocamentos em relação ao modo vibracional $B_{1(g)}$ também foram observados,

como anteriormente apresentado para as amostras de $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (Figura 11b). Assim, a presença desses deslocamentos também sugere a presença de defeitos na estrutura cristalina para as amostras contendo N quando comparadas à amostra pura.

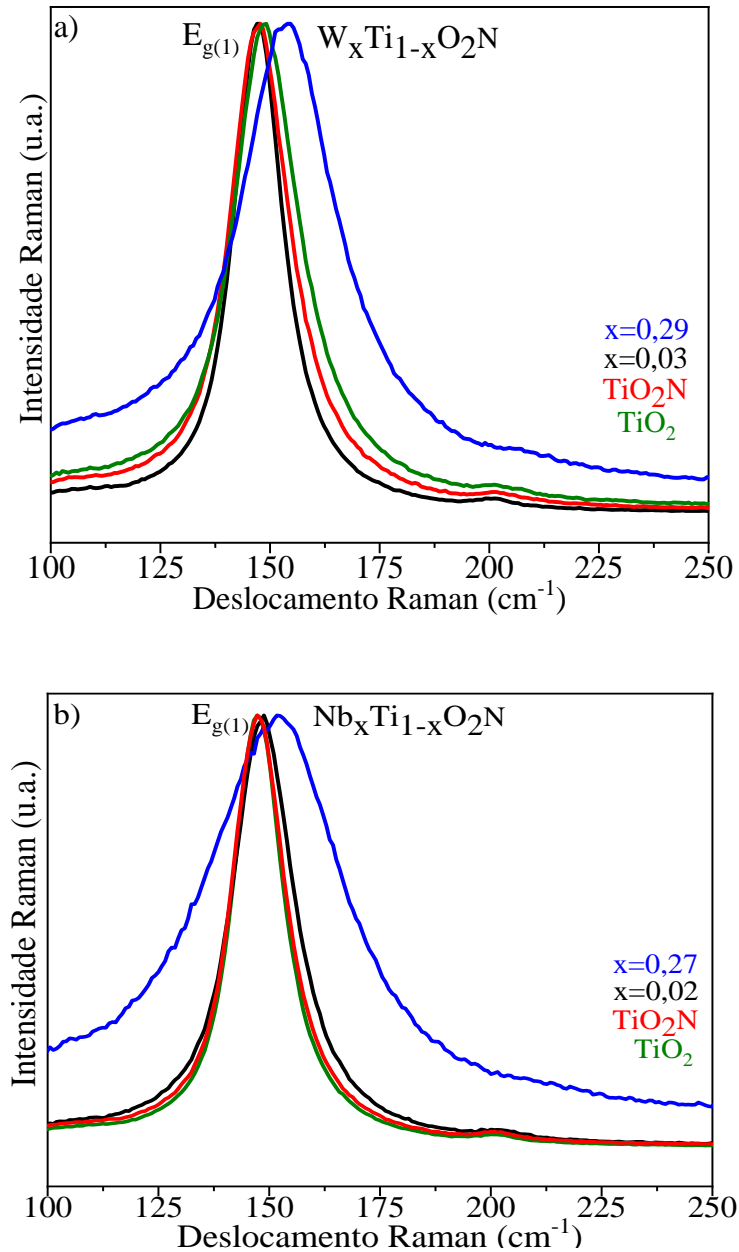


Figura 24. Espectros de Raman da amostra de TiO_2 , amostra dopada com apenas N e amostras dopadas: TiO_2 , TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.

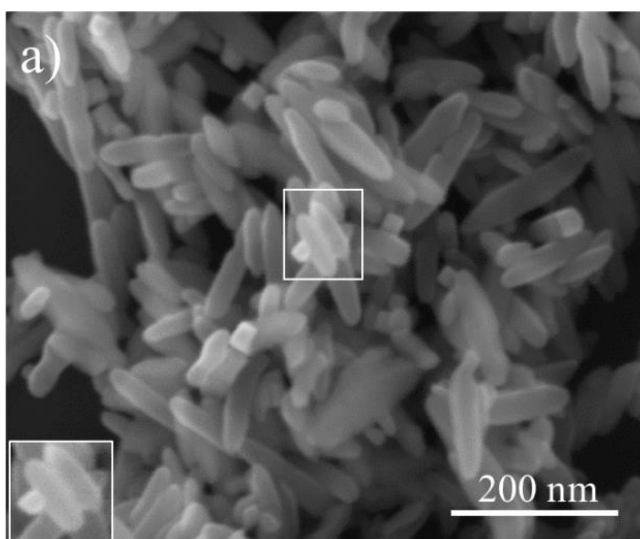
A presença destes efeitos de deslocamentos também podem estar relacionadas a expansão da célula unitária devido à presença de vacâncias de Ti^{+4} e Ti^{+3} oriundas do dopante N e dos co-dopantes N-W e N-Nb, além das vibrações de alongamento simétrico presentes, tal

como, nas ligações Ti-O-Ti, N-Ti-O e Ti-O-N relatados por Parker e colaboradores [96] e Chang e colaboradores [97].

As Figuras 25a - e apresentam imagens de MEV das amostras: TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$, onde é possível observar novamente mudanças significativas em relação à morfologia em função do aumento da presença dos metais nas amostras co-dopadas em relação à amostra de TiO_2 .

Inicialmente, como observado na Figura 13a para a amostra pura (TiO_2), é possível observar que as amostras de TiO_2 com N possuem a forma de nanobastões Figura 27a, ou seja, sem alteração na morfologia em função da presença de N, como também reportado por Shahzad e colaboradores [98-99]. Para as amostras co-dopadas, tanto com W quanto Nb, Figuras 26b e e, apresentam resultados similares aos observados nas amostras dopadas apenas com estes metais de transição.

Desta forma, para amostras com baixas concentrações destes dopantes, não é possível observar uma alteração significativa da morfologia, enquanto que, à medida que ocorre um aumento na presença do metal de transição W ou Nb, ocorre uma diminuição das dimensões das partículas evoluindo de uma morfologia anisotrópica para uma morfologia isotrópica, sem influência significativa da presença de N.



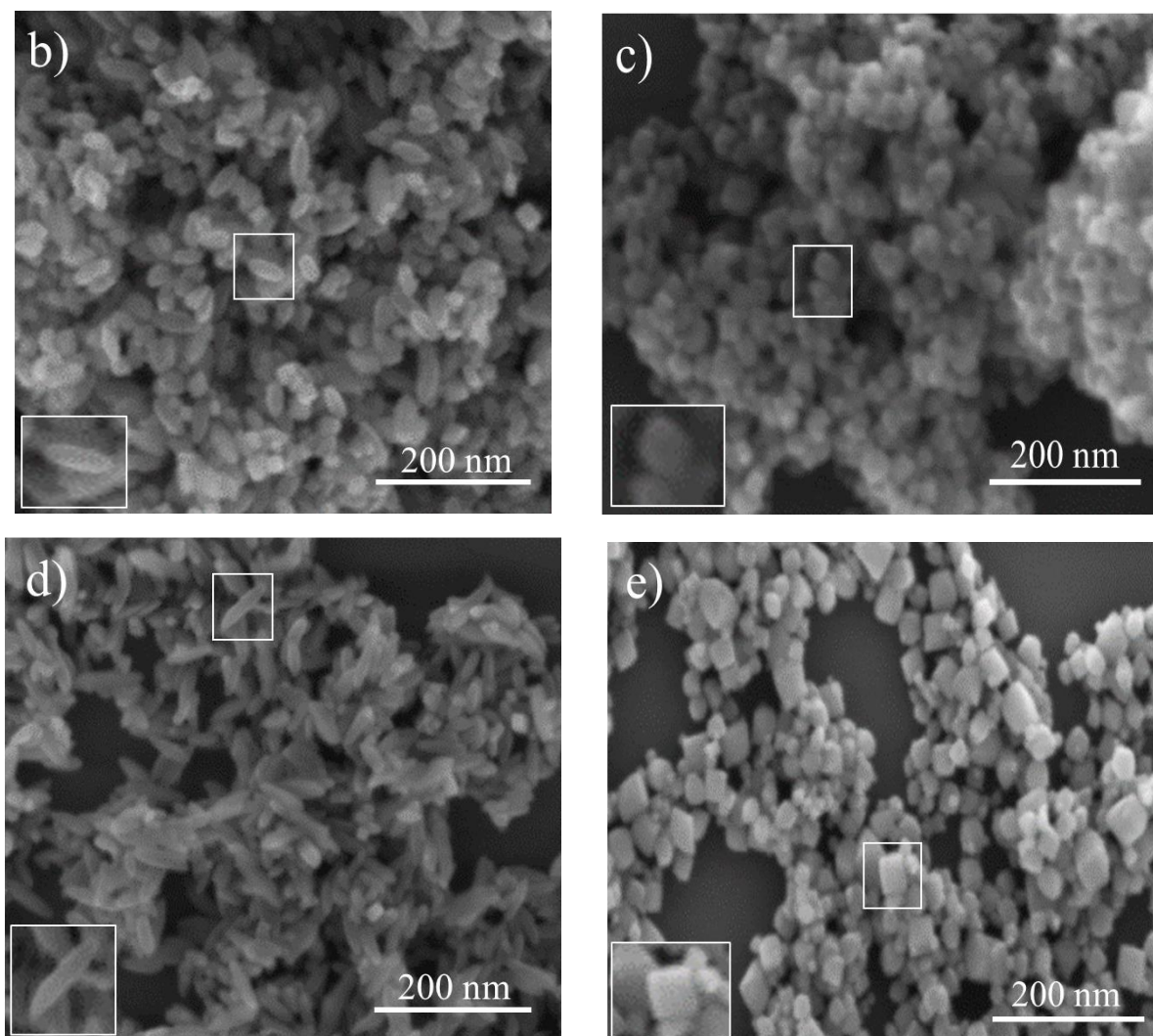


Figura 25. Imagens de MEV das amostras de TiO_2 , amostra dopada apenas com N e amostras co-dopadas: a) TiO_2N , b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.

A Tabela 4 exibe os tamanhos médios das amostras de TiO_2 , das amostras dopadas apenas com N (TiO_2N) e das amostras co-dopadas ($\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$), obtidas a partir da análise da distribuição de tamanhos apresentados na Figura 2A do apêndice.

Tabela 4. Valores estimados dos tamanhos médios das amostras.

Amostras	Tamanhos médios (nm)
TiO ₂	74,0±0,2
TiO ₂ N	87,6±3,0
W _{0,03} Ti _{0,97} O ₂ N	33,2±1,0
W _{0,29} Ti _{0,71} O ₂ N	33,5±0,4
Nb _{0,02} Ti _{0,98} O ₂ N	42,3±2,0
Nb _{0,27} Ti _{0,73} O ₂ N	29,3±0,7

Nestes resultados, pode-se verificar que a presença do N na rede cristalina do TiO₂ altera ligeiramente os tamanhos médios das nanopartículas, como por exemplo, a amostra de TiO₂N tem tamanho médio de (87,6±3,0) nm, as amostras co-dopadas com W têm tamanhos médios de (33,2±1,0) nm e (33,5±0,4) nm e assim como as amostras co-dopadas com Nb têm tamanhos médios de (42,3±2,0) nm e (29,3±0,7) nm. Todos estes resultados são comparados com os valores apresentados anteriormente pela Tabela 1.

De modo geral, entretanto apesar de observar que não houve uma alteração significativa na forma da partícula em função da presença do N, é possível observar que ocorre uma pequena alteração no tamanho da partícula passando de (74,0±0,4) para (87,6±3,0) nm o comprimento médio para as amostras TiO₂ e TiO₂N, respectivamente. Em relação as amostras co-dopadas, não se observou uma alteração significativa do tamanho médio, em relação às amostras que não contém N, para as amostras contendo o íon de W. Entretanto, observou uma alteração significativa de tamanho para as amostras contendo Nb. Esta alteração pode estar relacionada à melhor distribuição e incorporação dos íons de N e Nb, como proposto por Sun e colaboradores [98-99].

Com o objetivo de avaliar a propriedades óticas das amostras estudadas, em função da presença do N, medidas de Reflectância difusa e absorvância ótica também foram realizadas, Figura 28a e b. Assim como observado anteriormente (Figuras 16a e b), não foi possível observar alterações significativas na banda de absorção óptica através do efeito do N pela co-dopagem em relação à amostra de TiO₂.

É importante mencionar que, a presença do N na rede cristalina não contribui significativamente para novas propriedades óticas nas amostras co-dopadas, o que difere

também das amostras de $V_xTi_{1-x}O_2$ relatado por Avansi e colaboradores, bem como de outros trabalhos relatados na literatura [46].

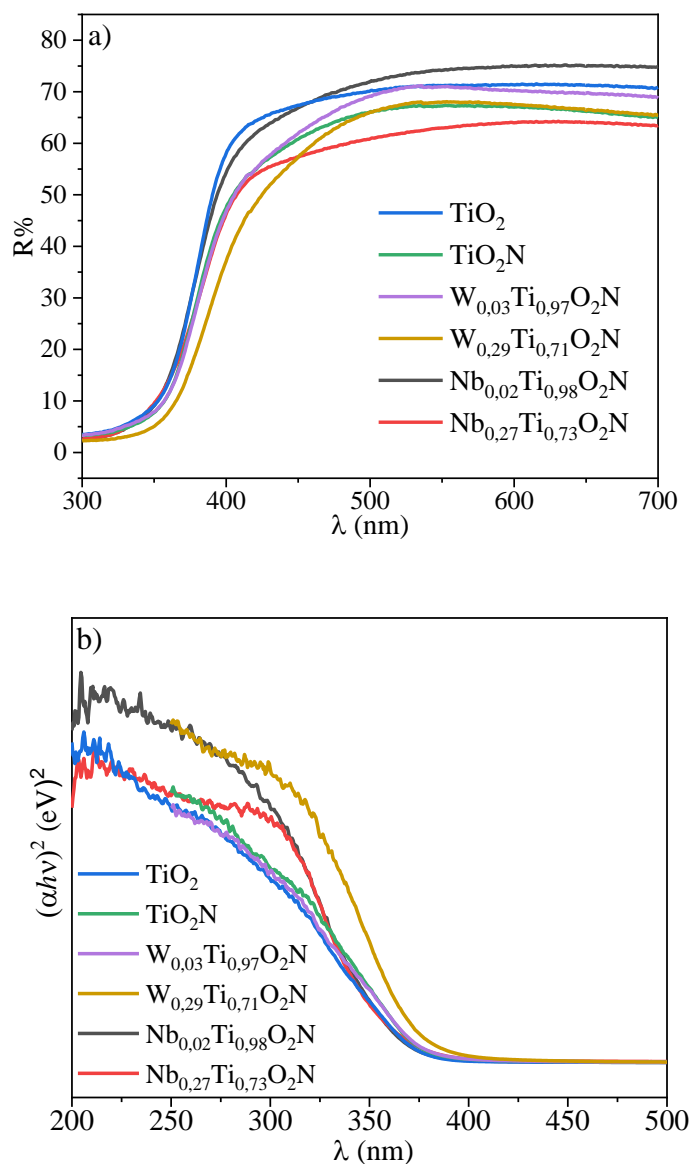


Figura 26. (a) Espectros de DRS UV-Vis das amostras: TiO₂, TiO₂N, W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂N, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂N e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂N. (b) Espectros de absorvância obtidos através da equação de Kubelka-Munk.

Assim como feito para amostras $M_xTi_{1-x}O_2$ ($M = W$ e Nb) (Figura 17), com o objetivo de confirmar o estado de oxidação e a presença dos elementos Ti, O, W, Nb e N na superfície do material, foi realizada a análise de XPS. Para exemplificar, a Figura 27 exibe os espectros *Survey* de duas amostras co-dopadas (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N e Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂N), confirmando a presença do N nas amostras, mesmo que em pequena quantidade.

Além disso, para todos os elementos identificados, foi possível analisá-los via espectro de alta resolução, os quais mais adiante será apresentado os resultados quantificados.

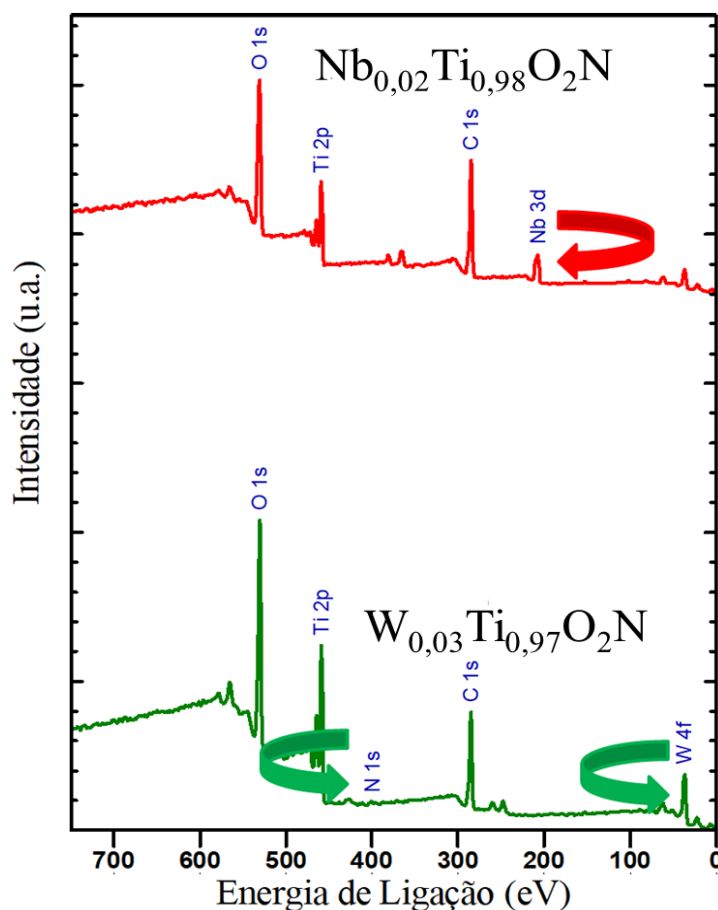


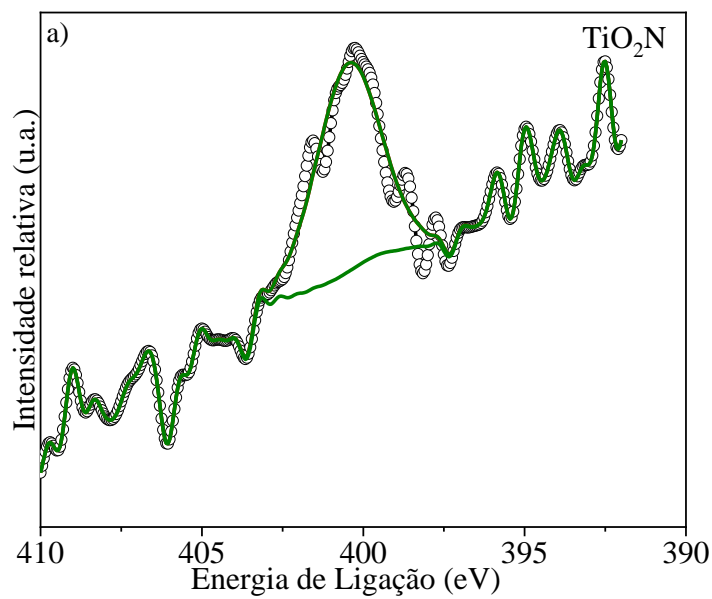
Figura 27. Espectro *Survey* das amostras co-dopadas ($\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$).

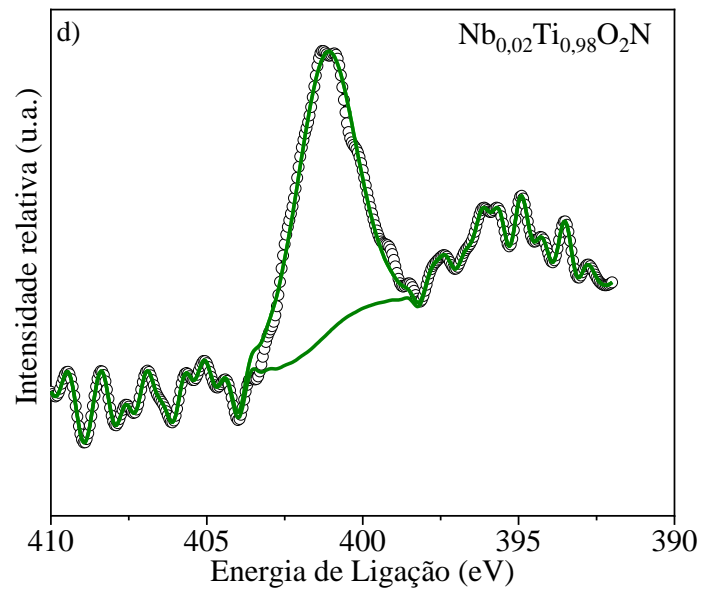
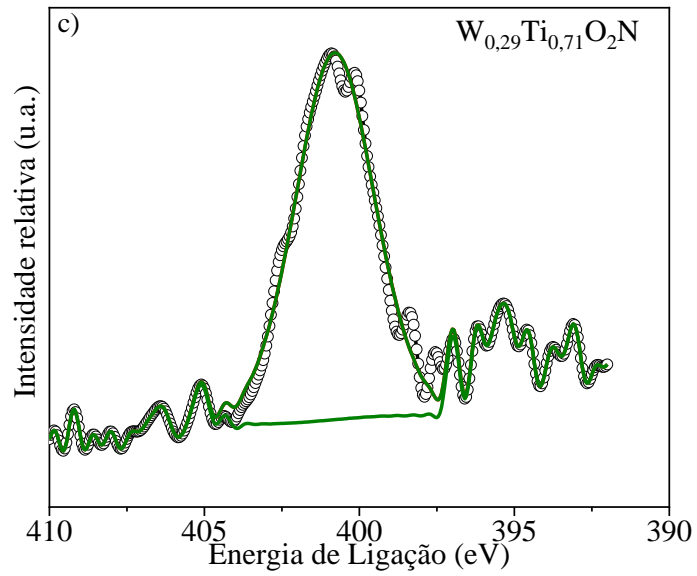
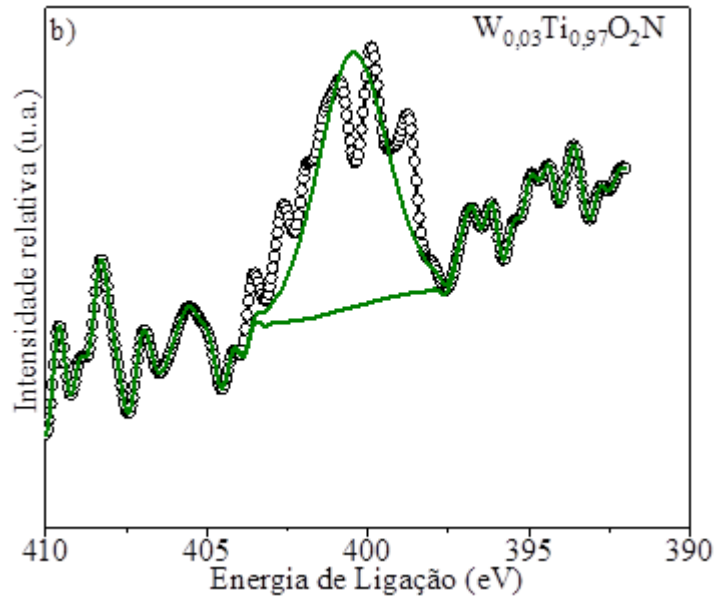
Analisando o espectro *Survey* das medidas de XPS, devido a relação sinal/ruído apresentada, não foi possível quantificar o elemento N com confiabilidade em todas as amostras. Assim, foi utilizado um método que permite o estudo da composição de nanoestruturas em superfícies através da análise da intensidade dos picos observados em alta resolução [100].

Em outras palavras, através da análise adequada da intensidade e da forma do pico em baixas e/ou altas concentrações, é possível obter a composição dos elementos presentes na superfície.

As Figuras 28a-e apresentam os espectros de HR-XPS para o elemento N para as seguintes amostras: TiO_2N , $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$. Nestas Figuras são possíveis observar a presença de N em todas amostras.

A posição em energia das amostras foi identificada em torno de 400 eV, o que indica a presença de N na superfície do material. De acordo com a literatura, a síntese ou método de dopagem com o íon N^{3-} é um fator muito importante que pode influenciar no estado químico do N no TiO_2 [99].





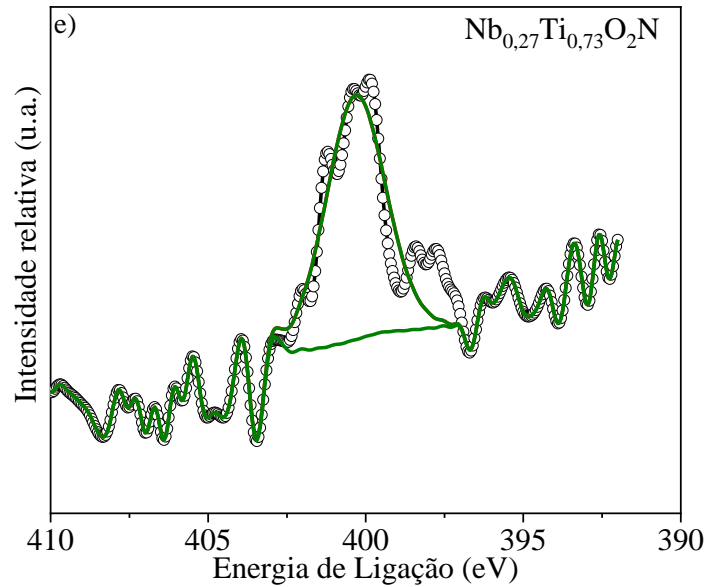


Figura 28. Espectros de alta resolução de XPS do elemento N. Em (a) TiO_2N , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.

A partir das análises da Tabela 5, fica claro que, independente de altas e/ou baixas quantidades dos metais, a presença do N nas amostras apresentou pouca quantidade em porcentagem atômica (AT%) em relação aos outros elementos presentes (Ti, W e Nb) como já era esperado de acordo com o trabalho do Galata e colaboradores [101].

Em relação as amostras contendo Nb, é possível observar que a quantidade de N aumenta em relação ao TiO_2 em função da quantidade de Nb, indicando que o Nb favorece a inserção de N na rede cristalina, como relatado por Sun e colaboradores [57].

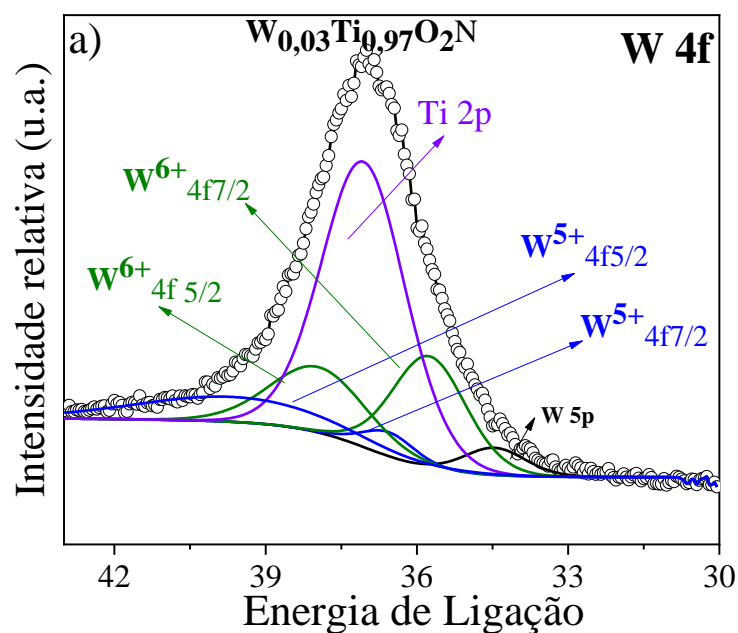
Entretanto, para as amostras contendo W, tal comportamento não foi possível verificar, onde a presença de W parece favorecer uma maior quantidade de N na rede cristalina, contudo para a amostra com maior quantidade de W, isto é, amostra $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, a quantidade de N diminui. Este comportamento pode estar relacionado a presença da espécie WO_x na superfície do cristal desta amostra, como indicam os resultados apresentados anteriormente.

Tabela 5. Quantidade, em porcentagem atômica (at%), de N obtidas a partir das análises de HR-XPS.

Amostras	Energia de ligação (eV)	Área	N (at%)
TiO ₂ N	401,1	285,2	0,37
W _{0,03} Ti _{0,97} O ₂ N	400,8	1345,6	1,02
Nb _{0,02} Ti _{0,98} O ₂ N	401,4	426,1	0,15
W _{0,29} Ti _{0,71} O ₂ N	400,5	710,7	0,51
Nb _{0,27} Ti _{0,73} O ₂ N	401,3	1083,6	0,58

Ainda, estes resultados indicam a presença do N intersticial devido a ligação N-O-Ti na rede cristalina do TiO₂, tanto na dopagem com apenas N (TiO₂N) quanto em amostras codopadas (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂N, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂N e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂N)), conforme relatado pelos trabalhos de Breault e colaboradores [102], Anna e colaboradores [103] e o Yatim e colaboradores [104].

As Figuras 29a e b ilustram os espectros de alta resolução de XPS do elemento W para as amostras de W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N e W_{0,29}Ti_{0,71}O₂N. Assim como foi observado antes, os espectros foram deconvoluídos considerando contribuições múltiplas de seis componentes com energias de ligação em torno de 39,6 eV, 37,0 eV, 37,6 eV, 36,3 eV, 35,5 eV e 34,2 eV que corresponde ao estado de oxidação W⁵⁺ e W⁶⁺ com transições de 4f_{7/2} e 4f_{5/2} [90-91].



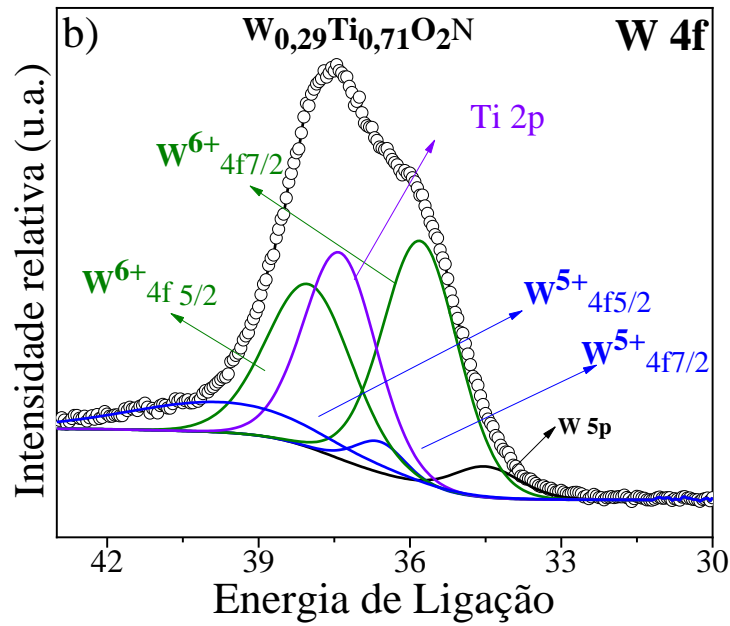


Figura 29. Espectros de alta resolução de XPS do elemento W. Em (a) $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2N$ e (b) $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$.

Assim, os resultados de XPS também revelaram a presença de espécies W^{m+} , evidenciando que a relação W^{6+}/W^{5+} aumenta com a concentração de dopagem para as amostras de $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$ e $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$, respectivamente, indicando a maior quantidade de íons W^{6+} , como observado para a amostra $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$.

As Figuras 30a e b mostram os espectros de alta resolução de XPS do elemento Nb para as amostras $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2N$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$, os quais confirmaram a presença de dois picos cujos valores das energias de ligação são 207,6 eV e 210,3 eV, respectivamente, como esperado. Estes picos dubletos, como mencionado anteriormente, estão relacionados com o acoplamento spin-orbita correspondente ao estado de oxidação Nb^{5+} para as transições $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, indicando que a presença do N não altera o estado químico deste íon.

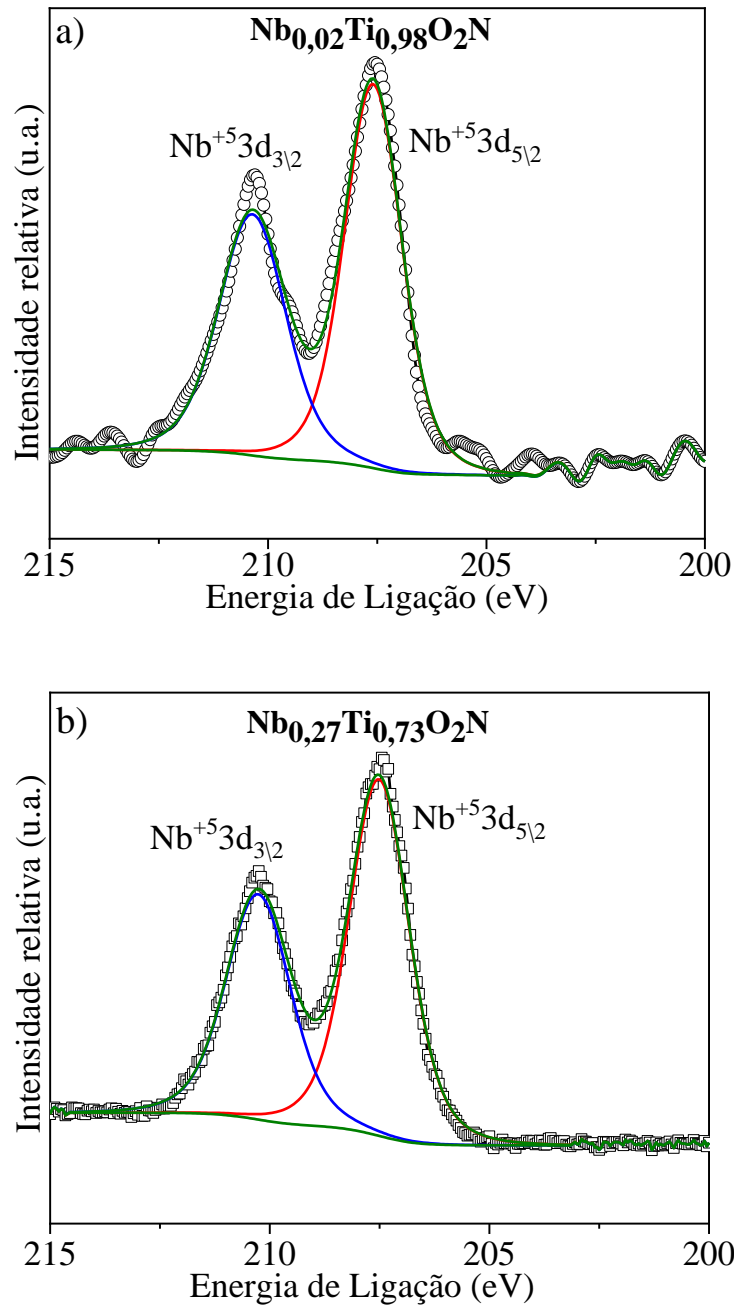
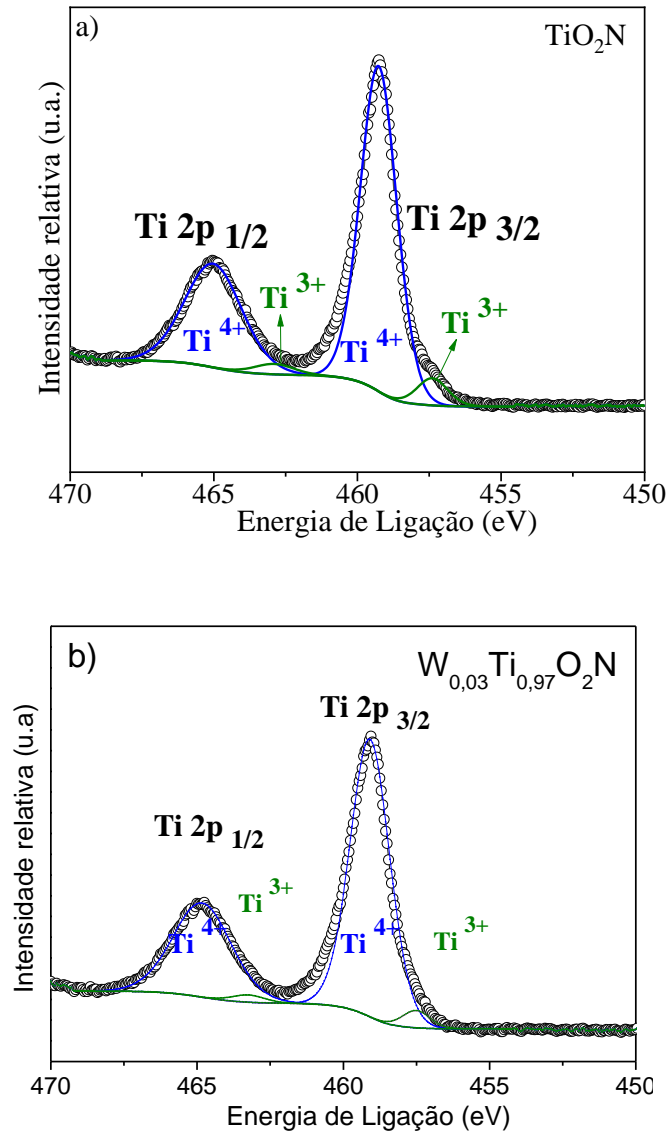


Figura 30. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Nb. Em (a) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e (b) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.

Por fim, as Figuras 31a-e apresentam os espectros de alta resolução de XPS do elemento Ti que revelam dubletos para amostras dopadas apenas com N e amostras co-dopadas. Os espectros obtidos para estas amostras são similares aos observados nas amostras $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($M = \text{Nb}$ e W) (Figura 20), ou seja, observando-se também a presença de picos

típicos referentes às transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, com energia de ligação referentes à presença dos estados de oxidação de Ti^{3+} e Ti^{4+} [85,90,91].



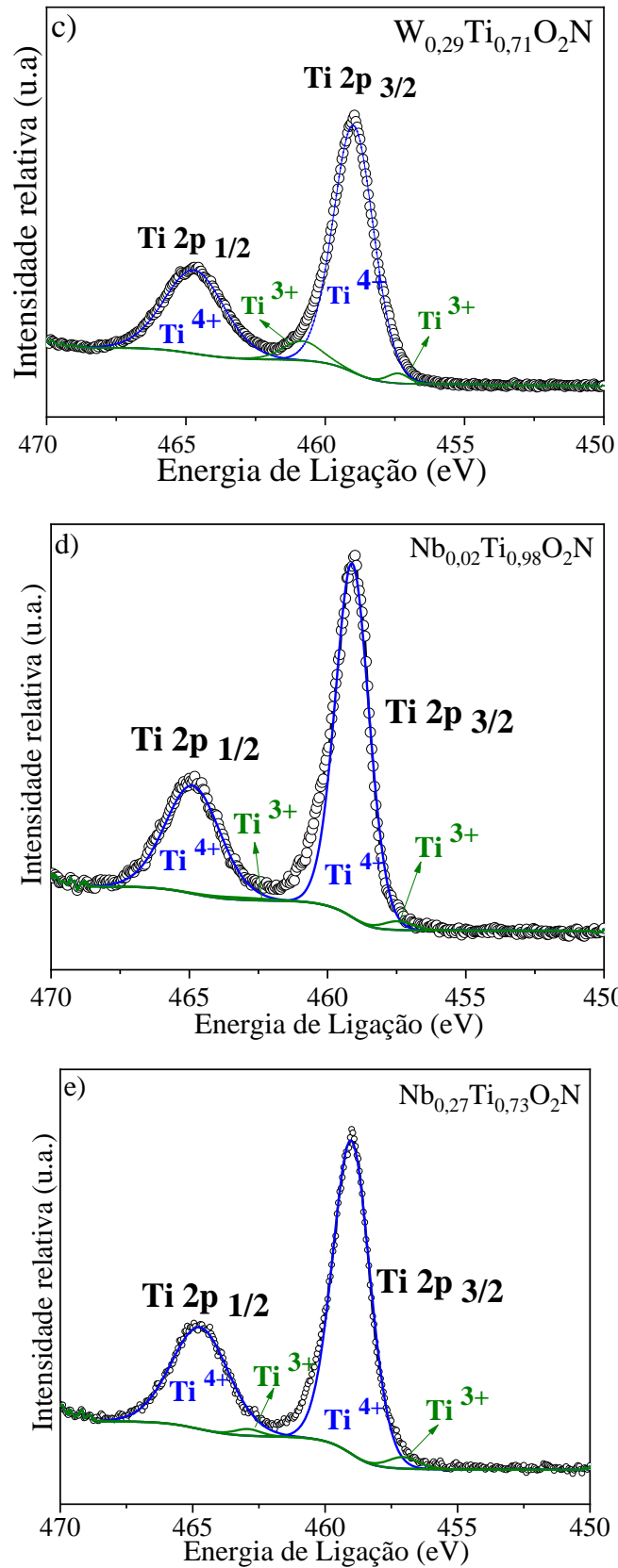


Figura 31. Espectros de alta resolução de XPS do elemento Ti. Em (a) TiO_2N , (b) $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2N$ (c) $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$, (d) $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2N$, (e) $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$ e (f) TiO_2N .

De maneira similar ao adotado anteriormente, as porcentagens atômicas relativas (Ti^{+3}/Ti^{+4}) das amostras foram calculadas em razão das áreas dos respectivos picos correspondentes, os quais são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de ajuste espectral das porcentagens atômicas relativas (Ti^{+3}/Ti^{+4}) relacionadas às transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para o elemento Ti.

Amostras	$Ti^{+3} 2p_{3/2}$	$Ti^{+4} 2p_{3/2}$	Ti^{+3}/Ti^{+4}
TiO_2	457,5	459,2	0,02
TiO_2N	457,4	459,3	0,07
$W_{0,03}Ti_{0,97}O_2N$	457,5	459,1	0,04
$W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$	457,4	459,0-	0,02
$Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2N$	457,5	459,1	0,02
$Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$	457,5	459,1	0,04

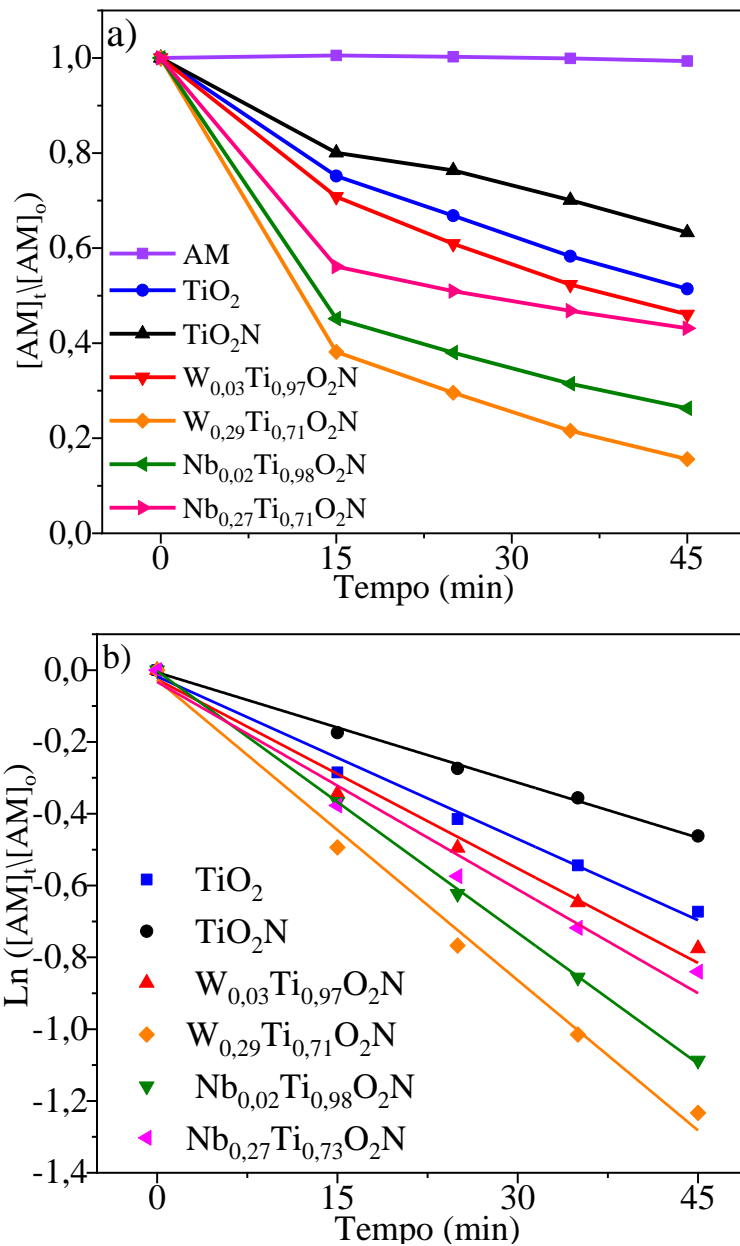
De acordo com a Tabela 6, a presença do N na rede cristalina altera significativamente a razão de Ti^{3+}/Ti^{4+} em relação a amostra pura e em relação às amostras contendo íons metálicos (Tabela 3). Estes resultados podem ser explicados devido as mudanças no ambiente químico com a presença dos íons catiônicos (Nb^{5+} e W^{4+}) e o aniônico (N^{3-}), onde o efeito do N atua de forma sinérgica com os metais de transição, especialmente para as amostras contendo maior quantidade de íons metálicos. Entretanto, para a amostra $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$, não é possível observar aumento da quantidade de Ti^{3+} devido a presença de W^{m+} , como demonstraram os resultados anteriores. Como resultado, a formação do estado de oxidação Ti^{++} tem-se fortes indícios de uma melhora no desempenho fotocatalítico do TiO_2 co-dopado. Este efeito da co-dopagem do TiO_2 com o N tem sido comumente observado na literatura.

3.1.2 Atividade fotocatalítica e estudo cinético

Nesta seção serão apresentadas medidas de fotocatalise para as amostras de TiO_2 , TiO_2N , $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2N$, $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2N$, $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2N$ e $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2N$ na degradação dos corantes AM e Rod.B. As Figuras 32a-d ilustram os testes de fotocatalise para os corantes de

AM e Rod.B, mostrando a ocorrência de degradação para todas as amostras estudadas quando irradiadas.

Para o corante AM, as amostras co-dopadas apresentaram melhor desempenho na atividade fotocatalítica, em relação à amostra de TiO_2 como mostrado na Figura 32a e b, exceto para a amostra dopada apenas com N (TiO_2N) que apresentou uma piora. Para a Rod.B, Figuras 32c e d, no entanto, todas as amostras apresentaram uma melhor performance quando comparado ao TiO_2 , Figura 32d.



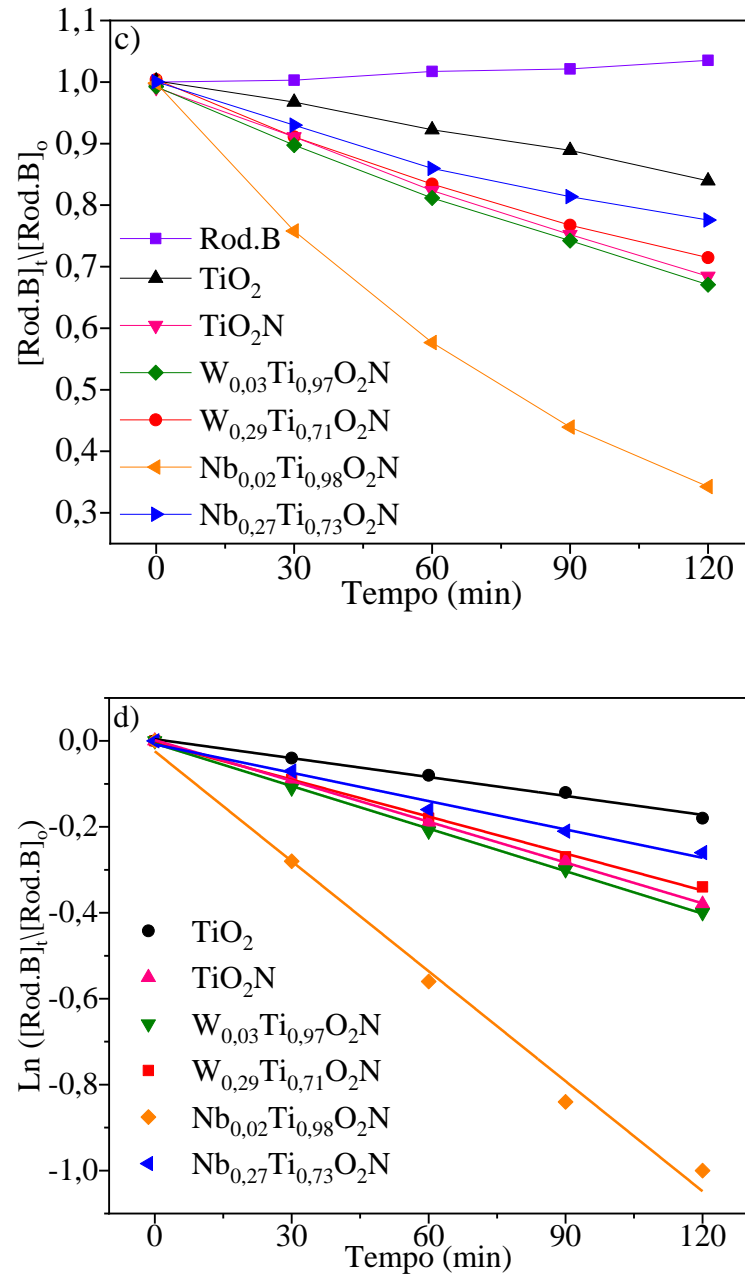


Figura 32. Curvas de fotodegradação e cinéticas ajustadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem para os corantes AM (a-b) e Rod.B (c-d) irradiados sob luz ultravioleta (UV) para as amostras TiO_2 , TiO_2N e co-dopadas.

A Tabela 7, apresenta os valores das constantes de reação (k) em relação a fotodegradação para os corantes AM e Rod.B, obtidos a partir das figuras 32b e 32d.

Tabela 7. Valores das constantes de reação de primeira ordem para AM e Rod.B e suas respectivas porcentagens de degradação em relação ao amostra de TiO₂.

Amostras	AM ([K(min ⁻¹)])	Rod.B([K(min ⁻¹)])	AM (%)	Rod.B (%)
TiO ₂	0,15 x 10 ⁻²	0,14 x 10 ⁻²	-	-
TiO ₂ N	0,10 x 10 ⁻²	0,31 x 10 ⁻²	-33	121
W _{0,03} Ti _{0,97} O ₂ N	0,17 x 10 ⁻²	0,33 x 10 ⁻²	13	136
W _{0,29} Ti _{0,73} O ₂ N	0,34 x 10 ⁻²	0,28 x 10 ⁻²	127	100
Nb _{0,02} Ti _{0,98} O ₂ N	0,28 x 10 ⁻²	0,85 x 10 ⁻²	87	507
Nb _{0,27} Ti _{0,71} O ₂ N	0,19 x 10 ⁻²	0,22 x 10 ⁻²	27	57

Os resultados apresentados na Tabela 7, revelam que todas as amostras co-dopadas (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂N, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂N e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂N) são mais eficiente do que a amostra pura para ambos os corantes (Rod.B\AM), enquanto que, a amostra dopada apenas com N (TiO₂N), apresentou uma alta performance para Rod.B e uma piora para o AM em relação ao TiO₂.

Desta forma, os melhores resultados de fotodegradação em relação ao AM, também parecem estar relacionados aos efeitos de adsorção do corante que também parece ser influenciado devido à presença do N (TiO₂N). No caso da degradação da Rod. B, que através dos resultados apresentados anteriormente mostrou-se diretamente relacionado a presença de defeitos na estrutura, para as amostras co-dopadas (W_{0,03}Ti_{0,97}O₂N, W_{0,29}Ti_{0,71}O₂N, Nb_{0,02}Ti_{0,98}O₂N e Nb_{0,27}Ti_{0,73}O₂N), observou-se que o efeito do N atua de forma sinérgica entre os co-dopantes (Nb e W) na superfície das nanoestruturas.

Ainda que não seja possível analisar a SSA destas amostras, através das imagens obtidas pelas análises de MEV, assim como observado anteriormente, os resultados sugerem que a melhor eficiência destas amostras esteja diretamente ligada às alterações estruturais e eletrônicas. A partir dos resultados obtidos, observou-se que a dopagem com N gerou uma quantidade maior de íons de Ti⁺³ (vide resultados de XPS) na rede cristalina do material, conseqüentemente reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de carga (elétrons e buracos), melhorando assim o desempenho fotocatalítico [61].

De acordo com a literatura, a formação de pares de defeitos na co-dopagem por N-Nb/W é responsável pela melhora na atividade fotocatalítica, sendo ainda a presença do N na rede cristalina do TiO_2 favorecida pela presença do Nióbio, assim como sua distribuição na nanopartícula [61].

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou ser possível a obtenção de nanoestruturas de TiO_2 contendo íons dos metais de transição W e Nb, de maneira controlada, usando um método considerado simples, eficiente e sem a utilização de aditivos que podem influenciar em sua aplicação.

Independente da quantidade ou do tipo de metal de transição, os resultados obtidos mostraram que foi obtido apenas a fase TiO_2 anatase, sem alteração significativa nas propriedades óticas das amostras obtidas. Além disso, foi notado uma mudança de morfologia das amostras obtidas em função da quantidade dos íons metálicos, evoluindo de uma morfologia anisotrópica para uma isotrópica, tanto para as amostras contendo W como Nb.

Em relação à performance fotocatalítica na degradação dos corantes AM e Rod. B, este trabalho mostrou que, em quantidade apropriadas, os íons metálicos Nb e W inseridos na rede cristalina do TiO_2 tornam este semicondutor mais eficiente e seletivo do que as amostras puras, quando fotoativados pela radiação UV. A presença de maior quantidade do W na nanoestrutura provocou alteração nas suas características superficiais o que favoreceu a interação do corante AM (molécula catiônica) com a superfície da amostra (carga superficial negativa), aumentando sua performance fotocatalítica.

Por outro lado, a performance fotocatalítica na degradação do corante Rod.B, mostrou-se diretamente relacionada às características eletrônicas das amostras em função de presença de W ou Nb. Para as amostras com maiores quantidades de íons metálicos observou-se uma piora na performance fotocatalítica em função da maior quantidade de defeitos presentes na estrutura, que por sua vez podem atuar como sequestradores dos portadores de carga.

Por fim, também foi possível observar que a utilização do método proposto para a obtenção de amostras de TiO_2 co-dopados, com íons catiônicos e aniônicos, apresentou resultados promissores no que diz respeito a obtenção, de uma forma simples e relativamente rápida, desta classe de materiais. Ainda, estas amostras apresentaram grande potencial de aplicação na fotocatalise heterogênea quando testadas na degradação dos corantes estudados.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Nesta seção serão apresentadas as recomendações para a continuidade dos trabalhos no estudo das nanoestruturas em fotocatalise.

Os resultados apresentados neste trabalho apresentaram resultados promissores em relação à melhora da performance fotocatalítica das nanoestruturas de TiO_2 . Assim, sugere-se que estas amostras sejam avaliadas quando à sua aplicação para a degradação de outras moléculas orgânicas, também de interesse ambiental.

Em relação as amostras co-dopadas, este trabalho também obteve resultados promissores, entretanto, sugere-se o estudo sobre os efeitos de uma maior quantidade de N adicionado à estrutura das amostras estudadas.

6 REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, M. et al. Nanociência & Nanotecnologia: Princípios e Aplicações (Grandes áreas da nanociência e suas aplicações), **Elsevier Brasil**, v. 2, p. 1-256, 2016.
- [2] GUPTA, R, Xie, H. Nanoparticles in Daily Life: Applications, Toxicity and Regulations, **J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol**, v. 37, p. 209-230, 2018.
- [3] TAI, H. L. et al. Paper-based sensors for gas, humidity, and strain detections: a review. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 12, p. 31037-31053, 2020.
- [4] ZHAO, X. et al. Transistors and logic circuits based on metal nanoparticles and ionic gradients. **Nature Electronics**, v. 4, p. 109-115, 2021.
- [5] MCNAMARA K, Tofail S. A. M. Nanoparticles in biomedical applications. **Advances in Physics: X**. v. 2, p. 54-88, 2017.
- [6] GHASEMI, A. et al. Carbon nanotubes in microfluidic lab-on-a-chip technology: current trends and future perspectives. **Microfluid Nanofluid**. v. 21, p. 1-151, 2017.
- [7] AHUJA, S. Monitoring Water Quality. Pollution Assessment, Analysis and Remediation, **Elsevier Brasil**, v. 1, p. 1-400, 2013.
- [8] FECHINE, P. B. A, Avanços no desenvolvimento de nanomateriais. E-book. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, 2020. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>.
- [9] DAS, A. et al. Wastewater Treatment with the Advent of TiO₂ Endowed Photocatalysts and Their Reaction Kinetics with Scavenger Effect. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 2411-2502, 2021.

- [10] WULFF, J. et al. Structure and properties of materials. **J. Wiley & Sons**, v. 3, 1965.
- [11] BALIGA, B. J, SiC power devices: from conception to social impact, **European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)**, p. 192–197, 2016.
- [12] BALIGA, B. J, Fundamentals of Power Semiconductor Devices, **Springer Science & Business Media**, p. 1085, 2010.
- [13] MBONYIRYIVUZE A, et al. Titanium Dioxide Nanoparticles Biosynthesis for Dye Sensitized Solar Cells application: Review. **Physics and Materials Chemistry**, v. 3, p. 12-17, 2015.
- [14] ANDREOZZI, R, et al. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- [15] MOURAO, H. A. J. L, et al. Nanostructures in Photocatalysis: A Review About Synthesis Strategies of Photocatalysts in Nanometric Size. **Química Nova**, v. 32, p. 2181–2190, 2009.
- [16] DENG, Y and ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Curr. Pollut. Rep**, v. 1, p. 167–176, 2015.
- [17] ARAUJO. K. S. et al, “Advanced oxidation processes: A review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters,” **J. Appl. Sci**, v. 11, p. 387–398, 2016.
- [18] POLEZI, M. Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.
- [19] TABRIZI G. B and MEHRVAR M, Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **J Environ Sci Health A**, v. 39, p. 3029–3081, 2004.

[21] BACCARO, A. L. B and GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

[22] SHENGYAN. P, et al. Facile *in-situ* design strategy to disperse TiO₂ nanoparticles on graphene for the enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 208–219, 2017.

[23] PONNAPPA, S. C, et al. TiO₂ nanosheets with exposed 001 facets for photocatalytic applications. **Nano Research**, v. 9, p. 3–27, 2016.

[24] ALMEIDA, M. K. Fotocatalise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. Mestrado (Dissertação em Gestão e Tecnologia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental RS/Santa Cruz do Sul, p. 1-97, 2011.

[25] DONG, Z. et al. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4886–4904, 2011.

[26] XU, W. et al. Probing Redox Photocatalysis of Trapped Electrons and Holes on Single Sb-Doped Titania Nanorod Surfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, p. 3946–3949, 2012.

[27] WU, Q. et al. Creating Oxygen Vacancies as a Novel Strategy To Form Tetrahedrally Coordinated Ti⁴⁺ in Fe/ TiO₂ Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 7219–7226, 2012.

[28] YOGI, C. et al. Size Effect of Au Nanoparticles on TiO₂ Crystalline Phase of Nanocomposite Thin Films and Their Photocatalytic Properties. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 6554–6560, 2011.

[29] FRESNO F. et al. Influence of the Structural Characteristics of Ti_{1-x}Sn_xO₂ Nanoparticles on their Photocatalytic Activity for the Elimination of Methylcyclohexane Vapors, **Appl. Catal., B**, v. 55, p. 159–167, 2005.

[30] FUJISHIMA, A. et al. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.

[31] TONG, H. et al. "Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges," **Advanced Materials**, v. 24, p. 229–251, 2012.

[32] MARSCHALL, R, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Adv. Funct. Mater.** v. 24, p. 2421–2440, 2014.

[33] ZHANG, S. B. et al, Overcoming doping bottlenecks in semiconductors and wide-gap materials, **Physical B: Condensed Matter**, v. 273–274, p. 976-980, 1999.

[34] LONG, R and English, N. Synergistic effects on band gap-narrowing in titania by codoping from first principles calculations, **Chem. Mater.** v. 22, p. 1616-1623, 2010.

[35] KHAN, M, et al. First principle calculations of the electronic and optical properties of pure and (Mo, N) co-doped anatase TiO₂, **J. Alloys Compd.** v. 513, p. 539-545, 2012.

[36] ZHANG, C. et al. Effect of non-metal elements (B, C, N, F, P, S) mono-doping as anions on electronic structure of SrTiO₃, **Comput. Mater. Sci.** v. 79, p. 69-74, 2013.

[37] EPIFANI, M. et al. Surface modification of TiO₂ nanocrystals by WO_x coating or wrapping: solvothermal synthesis and enhanced surface chemistry, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.12, p.6898–6908, 2015.

[38] RIDOLFO, R. et al. Exploring the impact of morphology on the properties of biodegradable nanoparticles and their diffusion in complex biological medium. **Biomacromolecules**, v. 22, p. 126-133, 2021.

[39] XU, J. et al. Effect of surface defect states on valence band and charge separation and transfer efficiency, **Sci. Rep.** v. 6, p. 32457, 2016.

[40] PESCI, F. M, et al. Efficient Suppression of Electron–Hole Recombination in Oxygen Deficient Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 25837–25844, 2013.

[41] CALLISTER, W. D and RETHWISH, D. G. Materials Science and Engineering: an Introduction, **John Wiley & Sons**, p. 1-992, 2007.

[42] BHACHU, D. S. et al. Solution Processing Route to Multifunctional Titania Thin Films: Highly Conductive and Photocatalytically Active Nb:TiO₂, **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 5075-5085, 2014.

[43] CHEN, K. et al, The preparation of vanadium-doped TiO₂ montmorillonite nanocomposites and the photodegradation of sulforhodamine B under visible light irradiation, **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7276-7285, 2011.

[44] KHAN, M. et al, Influence of tungsten doping concentration on the electronic and optical properties of anatase TiO₂, **Current Applied Physics**, v. 13, p. 1376-1382, 2013.

[45] SILVA, L. F. et al. The Role of Nb Addition in TiO₂ Nanoparticles: Phase Transition and Photocatalytic Properties, **Phys. Status Solid A**, v. 215, p. 1870049, 2018.

[46] AVANSI, W. J. et al. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties, **Crystengcomm**, v. 16, p. 5021-5027, 2014.

[47] KHAN, S. et al. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications, **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 206, p. 520-530, 2017.

[48] ZHANG, J. et al. A brief review of co-doping. **Front. Phys**, v. 11, p. 1-21, 2016.

[49] BARAKAT, M. A and KUMAR, R. Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles, in Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles. **Springer**. p. 1-29, 2016.

[50] BLOH, J. Z. et al. Properties and Band Structure of the Resulting Materials. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 21281–21292, 2014.

[51] SHEN, Y. et al. Tungsten and nitrogen co-doped TiO₂ nano-powders with strong visible light response. **Appl. Catal., B**, v. 83, p. 177-185, 2008.

[52] KUBACKA, A, et al. Doping level effect on sunlight-driven w, n-doped TiO₂ anatase photocatalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation, **Appl. Catal. B**, v. 93, p. 274–281, 2010.

[53] ZHANG, P. et al. The influence of synthesis method on the properties of iron contained N doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B**, v. 103, p. 462–469, 2011.

[54] SUN, Q. B. et al. The formation of defect-pairs for highly efficient visible light catalysts. **Adv. Mater**, v. 29, p. 1605123, 2017.

[55] LIM, J. et al. Synergic photocatalytic effects of nitrogen and niobium co-doping in TiO₂ for the redox conversion of aquatic pollutants under visible light, **J. Catal**, v. 310, p. 91-99, 2014.

[56] TANYA, M. B and BART, M. B. et al. Composition dependence of TiO₂: (Nb, N)_x compounds on the rate of photocatalytic methylene blue dye degradation. **J Phys Chem C**, v. 117, p. 8611-8618, 2013.

[57] YATIM, M. et al. Vanadium and nitrogen Co-doped titanium dioxide (TiO₂) with enhanced photocatalytic performance: potential in wastewater treatment. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 20, p. 741-751, 2020.

[58] MA, X. et al. Effect of Compensated Codoping on the Photo electrochemical Properties of Anatase TiO₂ Photocatalyst. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 16963–16969, 2011.

[59] KHAN, M. et al. First principle calculations of the electronic and optical properties of pure and (Mo, N) co-doped anatase TiO₂, **J. Alloys Compd.** v. 513, p. 539-545, 2012.

[60] ABDULLAH, A. M. et al. UV and visible light-driven production of hydroxyl radicals by reduced forms of N, F, and P co-doped titanium dioxide. **Molecules**, v. 24, p. 2147, 2019.

[61] DEVI, L. G and KAVITHA, R. A review on non-metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, **Appl.Catal. B Environ.** v. 140–141, p. 559–587, 2013.

[62] VORONTSOV, A. V. et al. Recent advancements in the understanding of the surface chemistry in TiO₂ photocatalysis, **Surfaces**, v. 3, p. 72-92, 2020.

[63] ENDER. S and EMEL. O. Hydrothermal Synthesis, Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng, v.1, p. 59-68, 2021.

[64] RIBEIRO, C. et al. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insights into the rutile TiO₂ phase. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 5871-5875, 2007.

[65] CASTRO, I. A. et al. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties, **CrystEngComm**, v. 16, p. 1514–1524, 2014.

[66] LOPES, O. F. et al. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: a mechanistic study, **Appl. Catal. B-Environ.** v. 144, p. 800–808, 2014.

[67] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. **Addison-Wesley Publishing Company Inc.**, v. 1, 1956.

[68] SCIMECA, M. et al. Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **Eur. J. Histochem**, v. 62, p. 2841, 2018.

[69] SMITH, E and DENT, G. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. **John Wiley & Sons Inc** , 2ª edição, p. 1-256, 2019.

[70] SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia no Raman e no Infravermelho, **Editores Unesp**, 2ª Edição, p. 1-280, 2008.

[71] HEIDE, P. V. X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to the Principles and Practices. **John Wiley & Sons: Hoboken**, 2012.

[72] ENGELHARD, M. H. et al. X-ray photoelectron spectroscopy applications. **USA: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)**, 2017.

[73] HUFNER, S. "Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications", **Springer-Verlag**, 2003.

[74] WATTS, J. F and WOLSTENHOLME, J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. **Chichester: John Wiley & Sons**, 2003.

[75] STEVIE, F. A and DONLEY, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. **Vac. Sci. Technol.** v. 38, 2020.

[76] OWEN, T. Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy: A Primer: **Hewlett-Packard**, 2ª Edição, p. 1-142, 1996.

[77] ROCHA, F. S. et al. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. **Can. J. Chem. Eng.** v. 96, p. 2512–2517, 2018.

[78] SAKTHIVEL, S. et al. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂, **J. physic. Chem. B**, v. 108, p. 19384-19389, 2004.

[79] OLIVEIRA, S. P. et al. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio, **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

[80] AVANSI, W. J. et al. The Role of Nb Addition in TiO₂ Nanoparticles: Phase Transition and Photocatalytic Properties, **Phys. Status Solidi A**, v. 215, p. 1870049, 2018.

[81] MOKRANE, S. S. et al. Mixed-oxide Ti_{1-x}W_xO₂ as support for (photo)-electrochemical processes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, p. 756-763, 2014.

[82] EPIFANI, M. et al. Colloidal Counterpart of the TiO₂-Supported V₂O₅ System: A Case Study of Oxide-on-Oxide Deposition by Wet Chemical Techniques. Synthesis, Vanadium Speciation, and Gas-Sensing Enhancement. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 20697-20705, 2013.

[83] RIBEIRO, C. et al. Phase Transformation in Titania Nanocrystals by the Oriented Attachment Mechanism: The Role of the pH Value. **Chemistry-a European Journal**, v. 15, p. 2217-2222, 2009.

[84] GARDECKA, A. J. et al. On the nature of niobium substitution in niobium doped Titania thin films by AACVD and its impact on electrical and optical properties, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p.17755-17762, 2015.

[85] YUE, J. et al. Mesoporous niobium-doped titanium dioxide films from the assembly of crystalline nanoparticle: study on the relationship between the band structure, conductivity and charge storage mechanism. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, p. 1978–1988, 2017.

[86] EPIFANI, M. et al. Solvothermal, Chloroalkoxide-based synthesis of monoclinic WO₃ quantum dots and gas-sensing enhancement by surface oxygen vacancies. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 6898–6908, 2015.

[87] YUE, X. et al. J. High surface area, high catalytic activity titanium dioxide aerogels prepared by solvothermal crystallization, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 47, p. 223-230, 2020.

[88] XIAO, Q and GAO, J. et al. One-step hydrothermal synthesis of C,W-co-doped mesoporous TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity, **Journal Alloys Compd.** v. 551, p. 286-292, 2013.

[89] KWOKA, M. et al. Pure and Highly Nb-Doped Titanium Dioxide Nanotubular Arrays: Characterization of Local Surface Properties. **Nanomaterials**, v. 7, p. 457, 2017.

[90] BAKAR, S. A and RIBEIRO, C. Low temperature synthesis of N-doped TiO₂ with rice-like morphology through peroxo assisted hydrothermal route: Materials characterization and photocatalytic properties. **C. Appl Surf Sci**, v. 377, p. 121–133, 2016.

[91] DOBROMIR, M. et al. Synthesis and characterization of RF sputtered WO₃/TiO₂ bilayers, **Surf Coat Technol**, v. 285, p. 197–202, 2016.

[92] SUN, M. et al. Hydrothermal formation of N\Ti⁺³ codoped multiphasic (brookite-anatase-rutile) TiO₂ heterojunctions with enhanced visible light driven photocatalytic performance, **Dalton Trans**, v. 46, p. 15727–15735, 2017.

[93] AVANSI, W. et al. Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible light photodegradation, **Rsc Advances**, v. 5, p. 12000-12006, 2015.

[94] CHENG, X. et al. One-step construction of N/Ti³⁺codoped TiO₂ nanotubes photoelectrode with high photoelectrochemical and photoelectrocatalytic performance, **Electrochim. Acta**, v. 186, p. 442–448, 2015.

[95] GNEDENKOV, S. V. et al. Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as an anode material for lithium storage. **R. Soc. Open Sci.** 2018, v. 5, p. 171811, 2018.

[96] PARKER, J. C and SIEGEL, R. W. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂. **Appl. Phys. Lett.** v. 57, p. 943–945, 1990.

[97] CHANG, S. M and LIU, W. S. Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 101, p. 333-342, 2011.

[98] SHAHZAD, A. B. et al. Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanorods synthesised by novel route with exposed (110) facet, **J. Alloys Compd.** v. 666, p. 38-49, 2016.

[99] SHAHZAD, A. B and CAUE, R, Low temperature synthesis of N-doped TiO₂ with rice-like morphology through peroxy assisted hydrothermal route: materials characterization and photocatalytic properties, **Appl. Surf. Sci.** v. 377, p. 121–133, 2016.

[100] WALTON, J. et al. Film thickness measurement and contamination layer correction for quantitative XPS. **Surf. Interface Anal.** v. 48, p. 164–172, 2016.

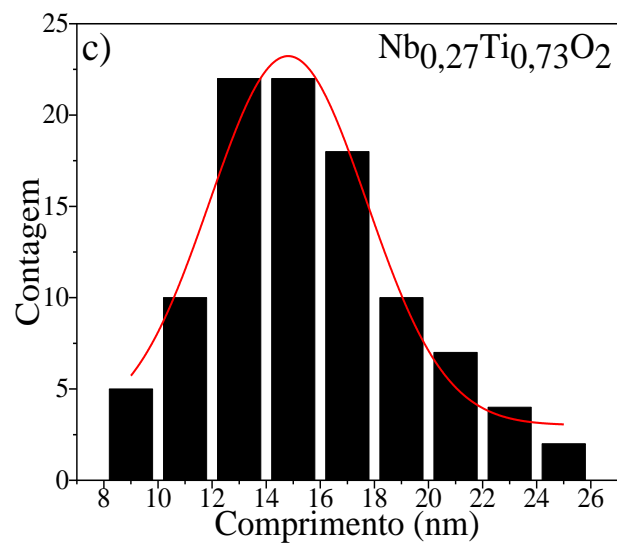
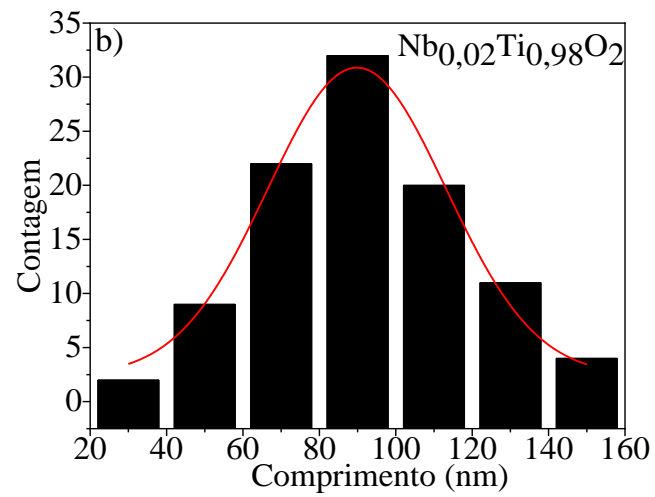
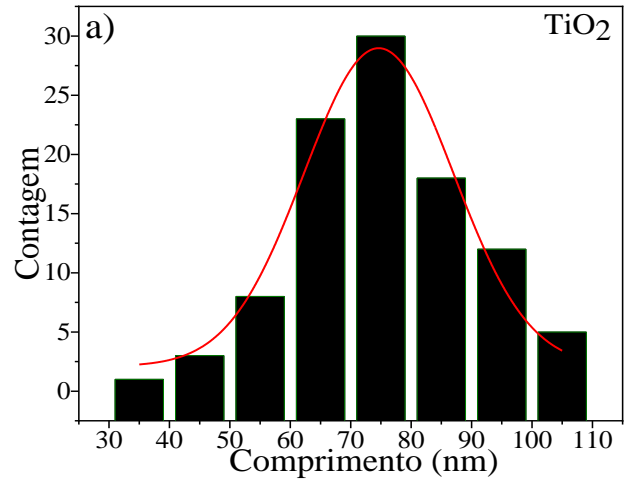
[101] GALATA, E. et al. Development of smart composites based on doped TiO₂ nanoparticles with visible light anticancer properties, **Materials**, v. 12, p. 2589, 2019.

[102] BREAUULT, T. M and BARTLETT, B. M. Composition Dependence of TiO₂:(Nb,N)_x Compounds on the Rate of Photocatalytic Methylene Blue Dye Degradation. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 8611–8618, 2013.

[103] ANNA. K. et al. Doping level effect on sunlight-driven w, n-doped TiO₂ anatase photocatalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation, **Appl. Catal. B**, v. 93, p. 274–281, 2010.

[104] YATIM, M. et al. Vanadium and nitrogen Co-doped titanium dioxide (TiO₂) with enhanced photocatalytic performance: potential in wastewater treatment. **J. Nanosci. Nanotechnol**, v. 20, p. 741-751, 2020.

7 APÊNDICE A



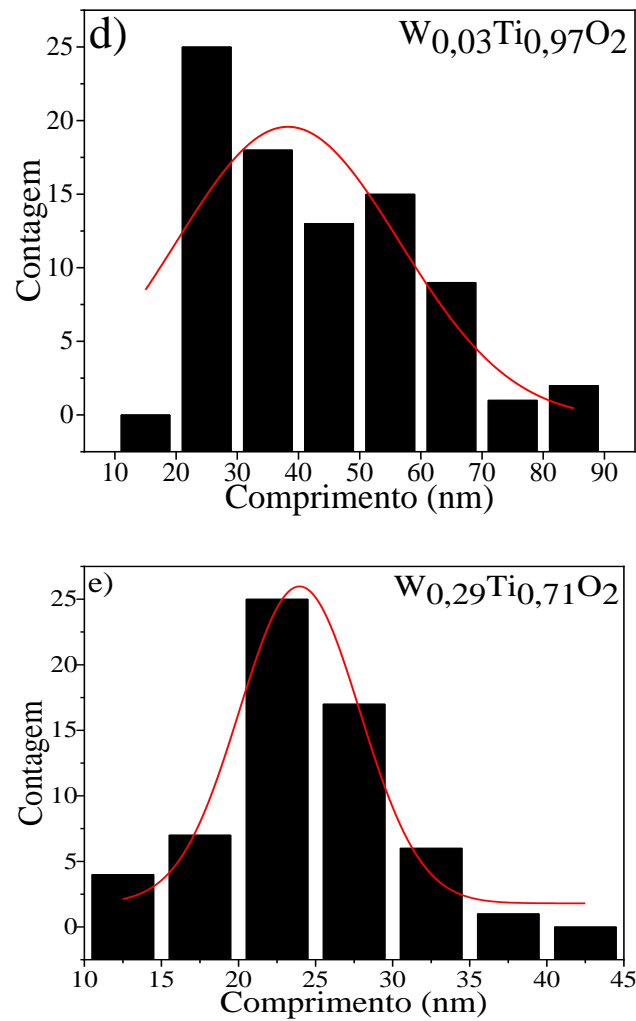
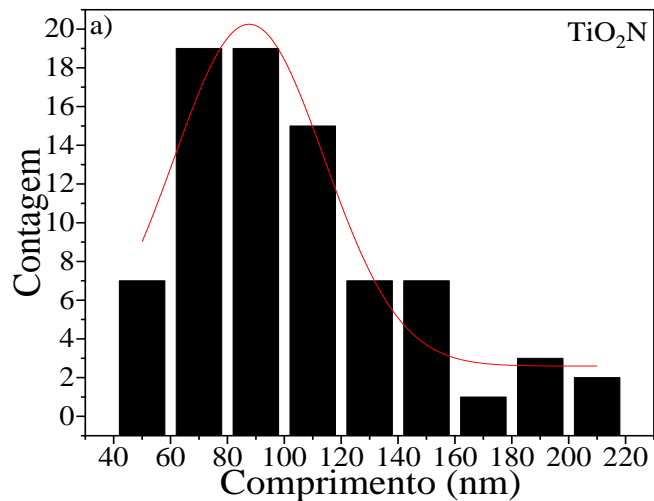
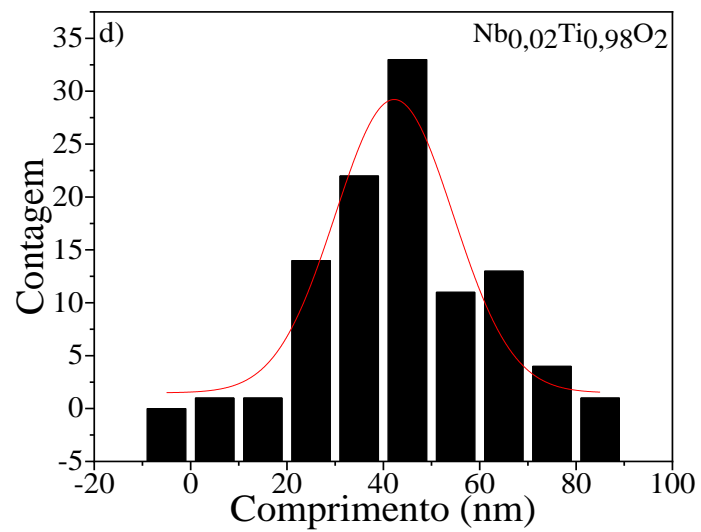
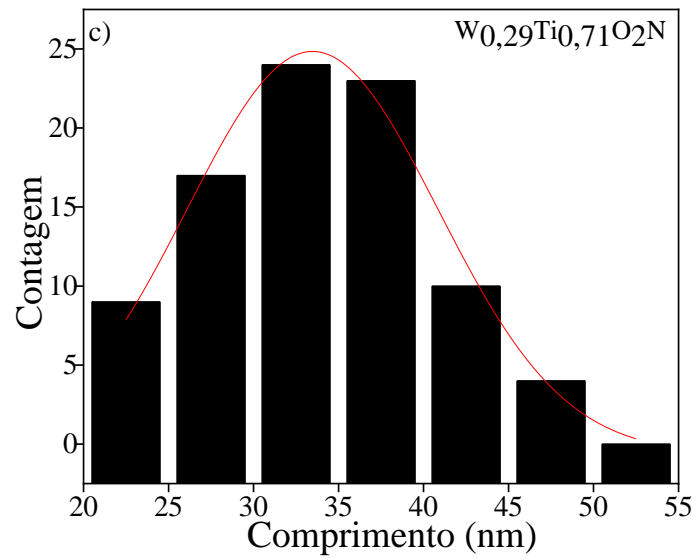
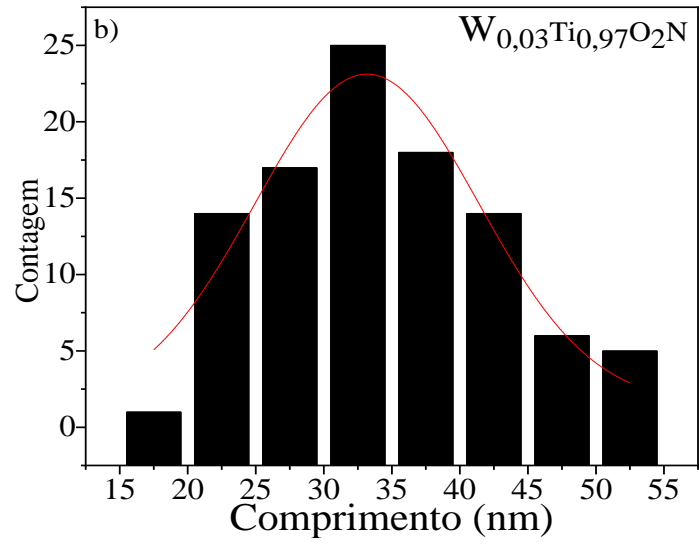


Figura 1. Os histogramas de distribuição de tamanhos médio e ajustes gaussianos correspondentes para as amostras: a) TiO_2 , b) $Nb_{0,02}Ti_{0,98}O_2$, c) $Nb_{0,27}Ti_{0,73}O_2$, d) $W_{0,03}Ti_{0,97}O_2$ e e) $W_{0,29}Ti_{0,71}O_2$.





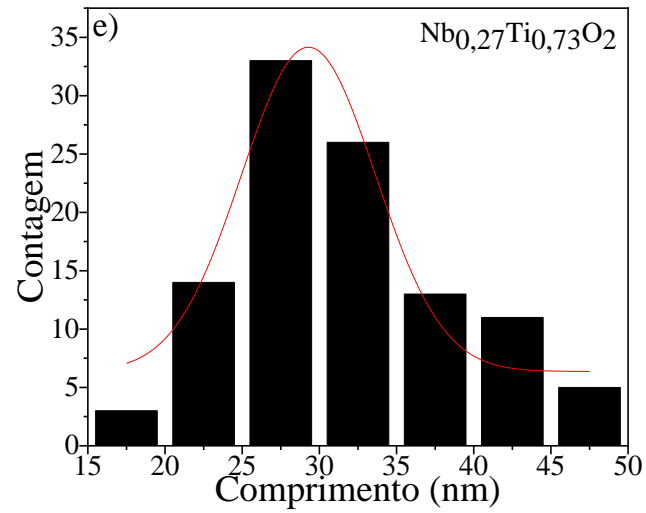


Figura 2. Os histogramas de distribuição de tamanhos médios e ajustes gaussianos correspondentes para as amostras (a) TiO_2N , (b) $\text{W}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_2\text{N}$, (c) $\text{W}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}\text{O}_2\text{N}$, (d) $\text{Nb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_2\text{N}$ e (e) $\text{Nb}_{0,27}\text{Ti}_{0,73}\text{O}_2\text{N}$.