

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**SÍNTESE E FOTOSENSIBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS
DE TITANATOS COM NANOPARTÍCULAS DE
SULFURETO DE ZINCO E SULFURETO DE PRATA**

Tiago Jorge Teles Entradas

DISSERTAÇÃO

**MESTRADO EM QUÍMICA
ESPECIALIZAÇÃO EM QUÍMICA**

2014

UNIVERSIDADE DE LISBOA

Faculdade de Ciências

Departamento de Química e Bioquímica



**SÍNTESE E FOTSENSIBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS
DE TITANATOS COM NANOPARTÍCULAS DE
SULFURETO DE ZINCO E SULFURETO DE PRATA**

Tiago Jorge Teles Entradas

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA

Trabalho orientado pela Doutora Olinda Coelho Monteiro

2014

Agradecimentos

O trabalho aqui apresentado resultou da colaboração de várias pessoas que, generosamente, deram o seu contributo para o avanço da Ciência, bem como para a minha formação académica e pessoal, e às quais gostaria de deixar o meu sincero agradecimento:

- Em primeiro lugar não poderia deixar de agradecer do fundo do coração à minha orientadora, Doutora Olinda Coelho Monteiro, pela orientação científica, disponibilidade permanente para o esclarecimento de dúvidas, pelos valiosos conselhos durante a elaboração desta dissertação e pelo seu excelente apoio prestado durante este ano.

- Em segundo lugar, à Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências e ao Departamento de Química e Bioquímica por me possibilitarem a realização experimental desta dissertação.

- A todos os colegas de laboratório e do grupo de Eletroquímica Interfacial pelos momentos proporcionados.

- Aos meus colegas João Marreiros e Ricardo Leite, pelas discussões sempre elucidativas, bons momentos, boa disposição, companheirismo, apoiando-me sempre nos bons e maus momentos.

Por último, mas não menos importante:

Quero agradecer especialmente aos meus pais pelo apoio e possibilidade que me proporcionaram à realização deste meu sonho de ser químico.

E o meu muito, muito especial reconhecimento à pessoa que me fez ver o mundo mais alegre e cor-de-rosa: à Monica.

O meu sincero obrigado a todos por terem revolucionado a minha vida, ajudando-me a ver o mundo de outra forma, por todo o apoio, por caminharem ao meu lado durante esta etapa da minha vida.

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

Resumo

Um dos maiores desafios para o desenvolvimento sustentável da sociedade humana é o tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas por resíduos provenientes das indústrias e atividades antrópicas. A fotocatalise heterogênea, uma área de pesquisa relativamente recente, é um processo de oxidação avançado, caracterizado pela produção de radicais hidroxilo altamente oxidativos, com uma elevada aplicabilidade no tratamento de águas contaminadas.

O objetivo deste trabalho foi, em primeiro lugar, avaliar a eficiência da atividade fotocatalítica dos nanotubos de titânio sintetizados e, em segundo lugar, melhorar a performance fotocatalítica dos mesmos pela decoração e co-decoração com nanopartículas de sulfureto de prata e sulfureto de zinco.

Foi investigada a viabilidade do ácido tereftálico como sonda de produção de radicais hidroxilo. De entre todos os catalisadores estudados, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$, correspondentes a uma co-decoração dos TNTs com nanopartículas de Ag_2S e ZnS , foram utilizados para degradar uma solução 0.2 mM de fenol atingindo-se uma degradação do mesmo de 88, 98 e 88% de degradação ao fim de 60 minutos de irradiação da solução com radiação UV-vis usando 66.7 mg de catalisador por litro de solução).

Abstract

One of the greatest challenges to the sustainable development of human society is the contamination of surface and ground water from industrial wastes and anthropogenic activities. Heterogeneous photocatalysis, a relatively novel subject, is an advanced oxidation process characterized by the production of highly oxidative hydroxyl radicals, with tremendous potential in water treatment applications.

The goal of this research was firstly to evaluate the photocatalytic efficiency of prepared titanate nanotubes. Secondly, the improvement of this material photocatalytic performance by decoration and co-decoration with silver sulfide and zinc sulfide crystalline nanoparticles.

The feasibility of terephthalic acid as OH-radical probe was investigated. For all the photocatalysts studied, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$, corresponding to a co-decoration of TNTs with Ag_2S and ZnS nanoparticles, were used to degrade a 0.2 mM phenol solution achieving a high phenol degradation (88, 98 and 88% degradation after 60 minutes of irradiation of the solution with UV-vis radiation using 66.7 mg of catalyst per liter of solution).

Aos meus pais

À Monica

Índice Geral

Capítulo 1 - Introdução Geral.....	31
1.1 AOPs – Processos avançados de oxidação	34
1.2 Fotocatálise heterogénea.....	35
1.2.1 Produção do radical hidroxilo	37
1.2.2 Degradação fotocatalítica de fenol	38
1.2.3 Estrutura de bandas de um solido semiconductor	39
1.3 Dióxido de Titânio, TiO ₂	41
1.3.1 Estrutura cristalina do TiO ₂	42
1.3.2 Limitações da fotoatividade do TiO ₂	43
1.4 Nanotubos de titanatos, TNTs	44
1.4.1 Morfologia, composição e estrutura dos TNTs	45
1.4.2 Síntese dos TNTs.....	47
1.4.2.1 Síntese hidrotérmica alcalina	47
1.4.3 Mecanismo de formação dos TNTs.....	48
1.4.4 Atividade fotocatalítica dos TNTs.....	50
1.5 Metas e objetivos desta tese	52
Capítulo 2 - Experimental	53
2.1 Reagentes químicos utilizados	55
2.2 Procedimentos experimentais das sínteses químicas.....	56
2.2.1 Síntese dos nanotubos de titânio, TNTs	56
2.2.2 TNTs decorados com semicondutores nanocristalinos	56

2.2.2.1	Nanopartículas ZnS e Ag ₂ S.....	57
2.2.2.2	TNTs decorados com nanopartículas de Ag ₂ S.....	58
2.2.2.3	TNTs decorados com nanopartículas de ZnS.....	60
2.2.2.4	Nanopartículas do tipo core shell de ZnS e Ag ₂ S	60
2.2.2.5	TNTs co-decorados com nanopartículas de ZnS e Ag ₂ S	62
2.3	Ensaio de degradação fotocatalítica.....	63
2.4	Caracterização	64
2.4.1	Difração de raio-X de pós, XRD	64
2.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão, TEM	64
2.4.3	Técnicas espectroscópicas	65
2.4.3.1	Espectroscopia de fluorescência.....	65
2.4.3.2	Espectroscopia de refletância difusa UV-vis	65
2.4.3.3	Espectroscopia de UV-vis	65
2.4.4	Cromatografia gasosa acoplada de espectrometria de massa, GC-MS	66
Capítulo 3 - Nanotubos de titanatos co-decorados com nanopartículas cristalinas de ZnS e Ag ₂ S		67
3.1	Caracterização dos TNTs.....	70
3.1.1	Caracterização estrutural e morfológica.....	70
3.1.2	Caracterização ótica.....	71
3.2	TNTs decorados com semicondutores nanocristalinos	73
3.2.1	TNTs decorados com nanopartículas de ZnS	73
3.1.1.1	Caracterização estrutural e morfológica.....	74
3.1.1.2	Caracterização ótica	76
3.2.2	TNTs decorados com nanopartículas de Ag ₂ S	78
3.1.1.3	Caracterização estrutural e morfológica.....	78
3.1.1.4	Caracterização ótica	83
3.2.3	TNTs co-sensibilizados com nanopartículas de ZnS e Ag ₂ S	86
3.1.1.5	Caracterização estrutural e morfológica.....	87
3.1.1.6	Caracterização ótica	94
Capítulo 4 – Ensaio de fotocatalise.....		97
4.1	Ácido tereftálico	99
4.1.1	Fotólise	100

4.1.2	TNTs.....	101
4.1.3	TNTs decorados com nanopartículas de ZnS	102
4.1.4	TNTs decorados com nanopartículas de Ag ₂ S	104
4.1.5	TNTs co-decorados com nanopartículas de Ag ₂ S e ZnS.....	107
4.2	Fenol.....	109
4.2.1	Fotólise	110
4.2.2	TNTs.....	112
4.2.3	TNTs decorados com nanopartículas de Ag ₂ S	114
4.2.4	TNTs co-decorados com nanopartículas de Ag ₂ S e ZnS.....	117
	Conclusões.....	121
	Trabalho Futuro	127
	Bibliografia.....	131
	Anexos.....	139
	Anexo 1.....	141
	Anexo 2.....	144
	Anexo 3.....	146

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Estrutura molecular do TA.</i>	37
<i>Figura 1.2 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do ácido tereftálico</i>	37
<i>Figura 1.3 – Mecanismo proposto de degradação de fenol por ação de radiação visível [14].</i>	39
<i>Figura 1.4 - Diagrama de orbitais moleculares genérico para um átomo, molécula e semicondutor macrocristalino</i>	40
<i>Figura 1.5- Representação da célula unitária da fase anatase do TiO₂ adaptado da referência [20].</i>	42
<i>Figura 1.6 - Esquema da fotogeração dos pares e-/h+ num semicondutor e processos de transferência de carga envolvendo espécies adsorvidas à superfície da partícula.</i>	43
<i>Figura 1.7 - Representação esquemática das diferentes morfologias das nanoestruturas alongadas de titanatos a) nanotubos b) nanopilares c)nanofibras d) nanofolhas adaptado da referência [30].</i>	45
<i>Figura 1.8 - Esquema da estrutura cristalográfica do Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ (0 ≤ x ≤ 2).</i>	46
<i>Figura 1.9 – Evolução dos métodos de síntese dos TNTs ao longo do tempo.</i>	47
<i>Figura 1.10 - Esquema de formação dos TNTs adaptado da referência [39].</i>	49
<i>Figura 2.1 - Diagrama dos passos reacionais seguidos para a síntese das diferentes amostras de TNTs decorados com as nanopartículas de Ag₂S.</i>	59
<i>Figura 2.2 - Diagrama dos passos reacionais para a síntese das diferentes amostras de nanopartículas core shell de Ag₂S e ZnS.</i>	61

<i>Figura 2.3 - Diagrama dos passos reacionais para as co-decorações das diferentes amostras TNTs com nanopartículas de Ag₂S e ZnS.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 2.4 - (a) Esquema do fotoreactor utilizado; (b) fotografia do sistema usado nos ensaios de fotocatalise.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.1 - Difractograma de raio-X de pós de uma amostra de TNTs.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.2 - Imagens TEM da amostra TNTs.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.3 – Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda da amostra TNTs e detalhe: (f_{km}) vs. (hv).</i>	<i>72</i>
<i>Figura 3.4 - Difractograma de raio-X de pós das nanopartículas de ZnS e dos TNTs decorados com ZnS (ZnS(TNT)).</i>	<i>74</i>
<i>Figura 3.5 - Imagens TEM das amostras nanoZnS -A e ZnS(TNT) -B preparadas.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 3.6 - Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostras TNTs, ZnS(TNT) e nanoZnS (esquerda) e traçado o gráfico (f_{km}) vs. (hv) (direita).</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.7 - Difractograma de raio-X de pós das nanopartículas de Ag₂S preparadas.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 3.8 - Imagens de TEM das nanopartículas de Ag₂S.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.9 - Imagem TEM e difractograma de raio-X de pós da amostra Ag₂S(TNT) - período de refluxo 4horas.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3.10 - Imagens TEM das amostras Ag₂S(TNT) 25%. A – 3 horas em refluxo B – 4 horas em refluxo.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3.11 - Imagens TEM das amostras Ag₂S(TNT) 5% 3horas (A) e Ag₂S(TNT) 10% 3horas (B).....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 3.12 – A - Difractograma de raio-X dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag₂S para 100 e 50% (4 horas), 25, 10 e 5% (3 horas), B - ampliação do retângulo apresentado na figura A.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.13 - Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostra Ag₂S(TNT) 10% 3h e traçado o gráfico (f_{km}) vs. (hv).....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3.14 - Difractograma de raio-X de pós e imagens de TEM das amostras Ag₂S+ZnS(TNT) e nano(Ag₂S +ZnS) (A – Ag₂S +ZnS(TNT) e B – nano (Ag₂S +ZnS)).....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.15 - Difractogramas de raio-X de pós das amostras core shell nanoAg₂S(ZnS) e nanoZnS(Ag₂S).....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.16 – Imagens de TEM das amostras A - nanoAg₂S(ZnS) e B - nanoZnS(Ag₂S).....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.17 - Espectro de energia dispersiva de raio-X da amostra nanoZnS(Ag₂S).</i>	<i>90</i>

<i>Figura 3.18 - Difractogramas raio-X das amostras ZnS(Ag₂S(TNT)), Ag₂S(ZnS(TNT)) e Ag₂S+ZnS(TNT) – A. Ampliação da área destacada.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 3.19 - Imagens TEM das amostras A - Ag₂S+ZnS(TNT) e B - ZnS(Ag₂S(TNT))......</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.20 - Imagens TEM da amostra Ag₂S(ZnS(TNT))......</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.21 - Função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostras nanoZnS(Ag₂S) - A, nanoAg₂S(ZnS) - B, nano(Ag₂S+ZnS) - C, ZnS(Ag₂S(TNT)) - D, Ag₂S(ZnS(TNT)) - E e Ag₂S+ZnS(TNT) - F e gráfico (f_{km}) vs (hv) para a amostra Ag₂S+ZnS(TNT).</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.1 - Mecanismo de degradação do ácido tereftálico.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4.2 - Espectros de excitação e emissão (A e B respectivamente) da formação do 2-HTA proveniente da degradação do ácido tereftálico ao longo de 30 minutos de irradiação. ...</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.3 - Cinética de formação do 2-HTA proveniente da fotólise do ácido tereftálico durante 30 minutos.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.4 - Cinética de formação do 2-HTA utilizando como catalisador na amostra de TNTs sintetizado a uma temperatura de 200°C durante um período de 12 horas, assim como a fotólise.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.5 - Cinéticas de formação 2-HTA utilizando as amostras TNTs, nanoZnS e ZnS(TNT) como fotocatalisadores.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.6 - Cinéticas de formação 2-HTA utilizando as amostras TNTs, Ag₂S(TNT) 10% e nanoAg₂S como fotocatalisadores.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.7 - Cinéticas de formação do composto 2-HTA utilizando como fotocatalisador o Ag₂S(TNT), Ag₂S(TNT) 25,10% e nanoAg₂S.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.8 - Cinéticas de formação do composto fluorescente do ácido tereftálico utilizando os catalisadores Ag₂S+ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT)) e Ag₂S(ZnS(TNT)).</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.9 – Evolução no tempo dos espectros de absorção UV-vis de 150 mL de solução aquosa de fenol (0.2 mM) durante a fotólise.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.10 - Cinética de degradação do fenol ao longo do tempo – A. Cinéticas de formação e degradação da hidroquinona, benzoquinona, resorcinol e catecol ao longo do tempo – B.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4.11 - Cinética de degradação da fotólise do fenol e por utilização dos TNTs como catalisador – A, e cinética de degradação dos produtos secundários por utilização dos TNTs como catalisador - B.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.12 - Cinética de degradação do fenol utilizando como catalisadores os TNTs, nanoAg₂S e Ag₂S(TNT) 10%, assim como a fotólise.</i>	<i>114</i>

Figura 4.13 - Cinética de degradação dos produtos secundários de degradação do fenol, hidroquinona - A, benzoquinona - B, resorcinol e catecol - C, por utilização dos catalisadores nanoAg₂S, TNTs e Ag₂S(TNT) 10%. 116

Figura 4.14 - Cinéticas de degradação do fenol (0.2 mM) utilizando como fotocatalisadores compostos nanoZnS(Ag₂S), Ag₂S+ZnS(TNT), Ag₂S(ZnS(TNT)) e ZnS(Ag₂S(TNT))...... 117

Figura 4.15 - Cinética de degradação dos produtos secundários de degradação do fenol: hidroquinona - A, benzoquinona -B, resorcinol e catecol -C, por utilização dos catalisadores nanoZnS(Ag₂S), Ag₂S+ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT)) e Ag₂S(ZnS(TNT)). 118

Índice de tabelas

<i>Tabela 1.1 - Potencial de redução relativo ao elétrico padrão de hidrogénio e reações observadas para alguns oxidantes tipicamente utilizados no tratamento de águas residuais [9].....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 1.2 - Velocidades de reação de degradação de diferentes compostos orgânicos usando como agente oxidante o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e o ozono (O_3) [9].</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 2.1 - Quantidade de precursor utilizado durante a síntese das nanopartículas de Ag_2S e ZnS.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 2.2 - Quantidade de precursor utilizado durante as decorações dos TNTs com nanopartículas de Ag_2S e referências das amostras sintetizadas.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 2.3 - Quantidade de precursor utilizado durante a decoração dos TNTs com nanopartículas de ZnS assim como a referência da amostra sintetizada.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 2.4 - Quantidade de precursor utilizado durante a síntese das nanopartículas de $\text{ZnS}+\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 2.5 - Quantidade de precursores utilizados durante a síntese das nanopartículas de $\text{ZnS}+\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$.</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 2.6 – Dados relativos ao programa e à rampa de aquecimento aplicados pelo equipamento GC-MS.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 3.1 - Valores de energia de hiato ótico para as amostras nanoZnS, TNTs e $\text{ZnS}(\text{TNT})$.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 3.2 - Valores de hiato ótico para as diferentes amostras de TNTs decoradas com nanopartículas de Ag_2S preparadas.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 3.3 – Dimensões das nanopartículas de Ag_2S e ZnS das amostras nano$\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e nano$\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.</i>	<i>90</i>

Tabela 3.4 - Dimensões das nanopartículas de Ag₂S e ZnS das amostras Ag₂S+ZnS(TNT), Ag₂S(ZnS(TNT)) e ZnS(Ag₂S(TNT)). 93

Tabela 3.5 - Valores de hiato ótico para as amostra nanoZnS(Ag₂S), nanoAg₂S(ZnS), nanoAg₂S+ZnS, Ag₂S(ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT) e Ag₂S+ZnS(TNT). 94

Tabela 4.1 - Comprimento de onda de absorção e tempos de retenção, para a coluna TRB-5MS, do fenol e compostos secundários..... 110

Símbolos e Abreviaturas

Símbolos

λ – Comprimento de onda [nm]

A – Absorvência [abs]

C – Concentração [mol.l⁻¹]

C₀ – Concentração inicial para um tempo de 0 minutos [mol.l⁻¹]

d_{hkl} – Distancia entre planos cristalográficos de índices de Miller (*hkl*) [Å]

E – Energia [eV]

E_g – Energia do hiato ótico [eV]

f_{KM} – Função utilizada no traçar dos gráficos que permitem inferir a energia do hiato ótico

F_{KM} – Função de Kubelka-Munk

k – Vetor de onda

R – Refletância difusa [%R]

t – tempo [min]

T – Temperatura [°C]

Abreviaturas

i.e. – Isto é (do latim *id est*)

vs. – Versus

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

e⁻ – Eletrão

h⁺ – Lacuna

UV – Ultravioleta

vis – Visível

p.a. – para análise (grau analítico) (do inglês *Pro analysi*)

AOPs – Processos de oxidação avançados (do inglês *Advanced oxidation processes*)

TA – Ácido tereftálico

TNTs – Nanotubos de titanatos (do inglês *Titanate nanotubes*)

XRD – Difração de raios X de pós (do inglês *X-Ray Powder Diffraction*)

HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês, *High Resolution Transmission Electronic Microscopy*)

DRS – Espectroscopia de reflectancia difusa (do inglês *Diffuse reflectance spectroscopy*)

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

Capítulo 1

Introdução Geral

..da chimico un giorno avevo il potere
di sposar gli elementi e farli reagire...

”Un chimico”, **Fabrizio De André**

O crescimento populacional e o aumento das necessidades do ser humano têm sido as forças motrizes para o desenvolvimento tecnológico com o objetivo de melhorar a qualidade de vida assim como automatizar e maximizar a produção em escala dos bens que são necessários ao nosso dia-a-dia.

Um dos grandes problemas resultantes dessa constante evolução tecnológica é a presença de poluentes, como por exemplo, produtos farmacêuticos ou resíduos de fábricas nas águas de superfície, subterrâneas e até, em sistemas de água potável. Contaminações provenientes dos esgotos municipais, industriais e agrícolas contribuem também para a poluição deste valioso e cada vez mais escasso recurso. Os compostos poluentes são geralmente biologicamente ativos e apresentam um baixo nível de biodegradação [1-4].

Com o aumento da quantidade de produtos químicos dissolvidos bem como o aumento da complexidade das matrizes de análise, os métodos convencionais de tratamento de águas residuais nem sempre são eficientes para tratar as águas poluídas.

Recentemente, os processos avançados de oxidação (AOPs) têm obtido grande atenção da comunidade científica e do público em geral como possível solução no tratamento de águas residuais. Fotocatálise heterogênea TiO_2/UV , tratamento fotoquímico $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou processos baseados no reagente de Fenton são alguns exemplos de AOPs alvo de estudos nos nossos dias [5].

1.1 AOPs – Processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação (Advanced Oxidation Processes – AOPs) são uma tecnologia inovadora para o tratamento de sistemas de águas residuais. Este processo baseia-se na geração *in-situ* de espécies altamente reativas à temperatura ambiente (i.e. H_2O_2 , O_3 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot}) para mineralização de compostos patogénicos, orgânicos e/ou subprodutos [6].

Ácidos carboxílicos, clorofenóis, cloroanilinas, fungicidas, herbicidas, cetonas, fenóis e produtos derivados da química farmacêutica são exemplos de grupos de moléculas que podem ser, eficientemente, degradadas pelos AOPs à temperatura ambiente [2]. Para além da não seletividade desta metodologia, a possibilidade de atingir uma total mineralização para muitos poluentes orgânicos, muitas vezes por combinação com outros métodos de decomposição, em particular biológicos, são alguns dos benefícios que esta tecnologia proporciona [7-8].

De modo a ilustrar melhor a importância dos AOPs, apresenta-se na Tabela 1.1 a força relativa dos oxidantes por apresentação do seu potencial de redução relativo ao eléctrodo padrão de hidrogénio de alguns oxidantes tipicamente utilizados no tratamento de águas residuais.

Tabela 1.1 - Potencial de redução relativo ao eléctrodo padrão de hidrogénio e reações observadas para alguns oxidantes tipicamente utilizados no tratamento de águas residuais [9].

Espécies	Reações	Potencial de redução / V vs. SHE
Radical hidroxilo	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2.7
Ozono	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+2.1
Peróxido de hidrogénio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.8

De modo a comparar a eficiência entre a oxidação pelo radical hidroxilo e pela aplicação de ozono como agente oxidante apresenta-se, na Tabela 1.2, as constantes de

velocidade de reação para ambos os agentes oxidantes em presença de diferentes classes de compostos orgânicos.

Tabela 1.2 - Velocidades de reação de degradação de diferentes compostos orgânicos usando como agente oxidante o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e o ozono (O_3) [9].

Grupo de compostos	Constante de velocidade / $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	
	O_3	$\cdot\text{OH}$
Alcanos	0.01	10^6 - 10^9
Álcoois	0.01-1	10^8 - 10^{10}
Halo alcanos	0.1-1000	10^7 - 10^9
Aldeídos	10	10^9
Cetonas	1	10^9
Ácidos carboxílicos	0.001-0.01	10^7 - 10^9
Alcenos	1000-100000	10^9 - 10^{10}
Aromáticos simples	0.01-1	10^8 - 10^{10}
Fenóis	1-100	10^9 - 10^{10}
Aminas	1-100	10^8 - 10^{10}

De entre os AOPs, a formação de radicais hidroxilo resultantes do processo de fotocatalise heterogénea tem demonstrado uma elevada eficiência na degradação de uma ampla gama de compostos orgânicos (*vide* tabela 1.2) em compostos biodegradáveis eventualmente mineralizando-os a dióxido de carbono e água.

1.2 Fotocatálise heterogénea

A descoberta do efeito de Honda e Fujishima descrito em 1972 contribuiu para promover a área da fotocatalise. Honda e Fujishima e colaboradores irradiaram um cristal único de TiO_2 (*rutilo*) utilizado como elétrodo, e observaram a formação de hidrogénio, por eletrólise da água, num contra-elétrodo de platina quando era aplicada uma corrente

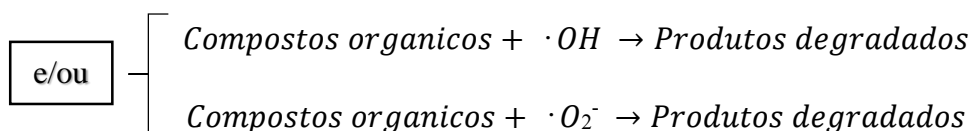
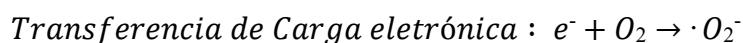
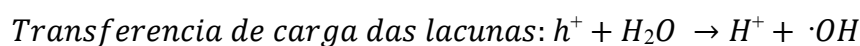
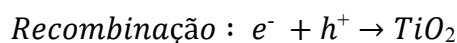
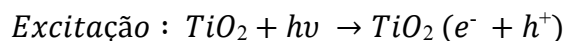
anódica ao elétrico de trabalho [10]. No entanto, apenas em 1987 foi presenciada a primeira reação fotossintética orgânica como alternativa à reação de Kolbe foto induzida ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) o que alargou os horizontes para a pesquisa de novas reações fotossintéticas [11].

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma reação pela presença de um catalisador que é ativado pela luz. O processo fotocatalítico heterogéneo pode ser dividido em cinco passos independentes [7]:

- a) Transferência de massa dos contaminantes para a superfície do catalisador.
- b) Adsorção destes à superfície. (facultativo)
- c) Reação fotoquímica.
- d) Desorção dos produtos resultantes da superfície. (facultativo)
- e) Transferência de massa dos produtos para a fase líquida.

De uma forma geral, o processo é baseado na irradiação de um semicondutor (fotocatalisador), como o caso do TiO_2 ou TNTs, que absorvem a energia dos fótons igual ou superior à energia de hiato ótico.

A formação do radical hidroxilo, como espécie oxidante, é contudo considerado o passo fundamental no mecanismo de degradação associado ao processo fotocatalítico. As equações abaixo representam as principais reações que ocorrem quando o TiO_2 é irradiado e explicam o mecanismo de degradação de compostos orgânicos.



O estudo da atividade catalítica dos diferentes materiais apresentados neste manuscrito foi inicialmente conseguido por auxílio de uma sonda, o ácido tereftálico, na produção do radical hidroxilo. Posteriormente, os materiais mais promissores foram utilizados na degradação do fenol.

1.2.1 Produção do radical hidroxilo

Neste trabalho, a degradação do ácido tereftálico – TA (Benzene-1,4-dicarboxylic acid) foi usada como sonda para quantificação da eficiência fotocatalítica, por determinação do número de radicais hidroxilo formados pelo catalisador em solução aquosa. Na Figura 1.1 apresenta-se a estrutura molecular do TA.

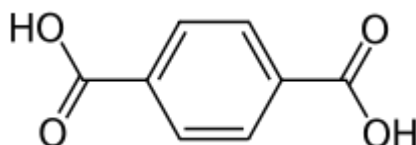


Figura 1.1 - Estrutura molecular do TA.

Da reação do TA com o radical hidroxilo produzido pelo catalisador, após irradiação deste, resulta um produto de degradação fluorescente sendo por isso facilmente detectado por técnicas de fluorescência. Na Figura 1.2 apresenta-se o mecanismo de degradação do TA em ácido 2-hidroxitereftálico, 2-HTA, por ação do radical hidroxilo.

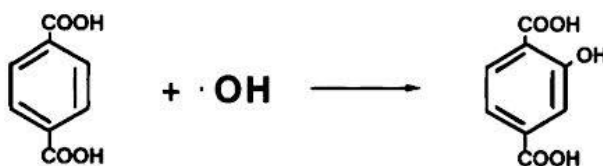


Figura 1.2 - Mecanismo de degradação fotocatalítica do ácido tereftálico

Ishibashi e colaboradores [12] quando estudavam o processo de degradação do TA para diferentes concentrações concluíram que, para concentrações inferiores a 10^{-3} M, o mecanismo de degradação preferencial é o apresentado na Figura 1.2, ou seja, o TA é preferencialmente oxidado pelo radical hidroxilo. Para concentrações superiores os autores reportam uma competição no processo de degradação entre os radicais hidroxilos produzidos e as lacunas geradas à superfície do catalisador.

Nas condições usadas no decorrer deste trabalho, e considerando as concentrações usadas, é possível afirmar que o 2-HTA resulta da degradação do TA pelos radicais hidroxilo formados pelo fotocatalisador possibilitando a monitorização da atividade (formação de radicais hidroxilo) do fotocatalisador.

1.2.2 Degradação fotocatalítica de fenol

Na indústria e no nosso dia-a-dia, os compostos fenólicos são vastamente utilizados. Estes apresentam uma elevada estabilidade, toxicidade e caráter carcinogénico sendo uma ameaça não só para o ser humano como também para o Ambiente [13].

A molécula de fenol é muitas vezes uma das unidades básicas de outros poluentes derivados de efluentes de indústrias petroquímicas, farmacêuticas, têxteis ou metalúrgicas. Estudos envolvendo a degradação eficiente desta molécula permitirão, no futuro, avançar para a degradação de moléculas mais complexas que contaminam os ecossistemas que nos rodeiam [12].

Guo e Li [14] estudaram a degradação fotocatalítica do fenol utilizando o TiO_2 como catalisador. Na Figura 1.3 apresenta-se o mecanismo de degradação proposto pelos autores.

De entre os diversos materiais testados como fotocatalisadores para degradação deste tipo de compostos salienta-se o TiO_2 nanocristalino e os nanotubos de titanatos.

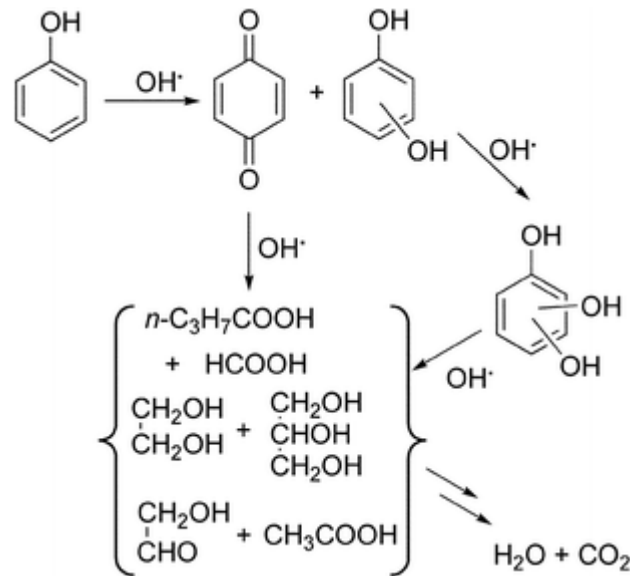


Figura 1.3 – Mecanismo proposto de degradação de fenol por ação de radiação visível [14].

1.2.3 Estrutura de bandas de um sólido semiconductor

A teoria de bandas, na física do estado sólido, é um modelo teórico que descreve os valores de energia dos níveis eletrônicos, dentro de certos intervalos específicos, num material sólido. O comportamento de um elétron num sólido (em termos energéticos) está condicionado com o comportamento de todas as partículas que o rodeiam. Os intervalos de energia dos elétrons permitidos num sólido denominam-se por bandas. Num sólido, a banda de energia permitida está diretamente relacionada com os níveis de energia discretos dos átomos isolados. Quando os átomos se aproximam, os níveis discretos de energia começam a perturbar-se através de efeitos quânticos.

Num sólido semiconductor, a banda de maior valor de energia preenchida com elétrons denomina-se banda de valência, BV. A banda com menor valor de energia não preenchida chama-se banda de condução, BC. A gama de energias entre a BV e BC é definida como banda proibida e delimita o intervalo no qual os elétrons (e^-) não podem transitar.

Na Figura 1.4 apresenta-se um diagrama dos níveis de energia de um sólido semicondutor cristalino dependendo do número de átomos combinados. Os níveis de energia discretos das orbitais atômicas tendem para bandas de energia com o aumento do tamanho da partícula.

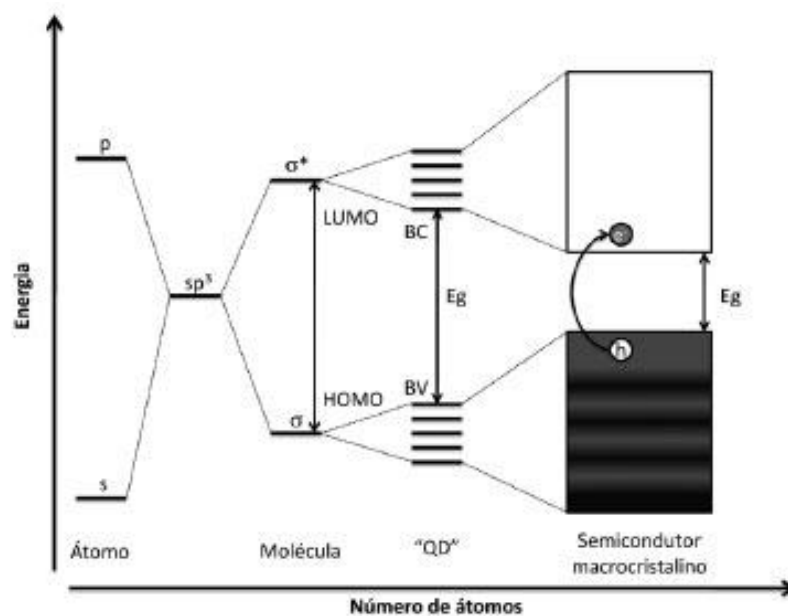


Figura 1.4 - Diagrama de orbitais moleculares genérico para um átomo, molécula e semicondutor macrocristalino.

A diferença de valores entre o nível de energia superior da BV e o nível inferior da BC é denominada como energia do hiato ótico, E_g .

E_g permite distinguir os materiais condutores dos materiais semicondutores e isolantes. Nos materiais condutores, a BV sobrepõe-se à BC ($E_g = 0$ eV) existindo, por isso, uma elevada densidade de elétrons que contribuem para a elevada condutibilidade elétrica que caracteriza estes materiais. Nos materiais semicondutores e isolantes tem-se que $E_g > 0$ eV, sendo que a energia de hiato ótico nos materiais isolantes é substancialmente superior à dos semicondutores, tipicamente $E_g > 4$ eV.

No caso dos semicondutores, a energia de hiato ótico pode ser transposta pelos elétrons da BV, quer por excitação térmica ou por absorção de radiação com energia $E > E_g$, dando origem a estados excitados.

Os e^- ao transitarem da BV para a BC resultam na criação de lacunas na BV (h^+) carregadas positivamente. Os pares e^-/h^+ são geralmente instáveis decaindo através da recombinação eletrónica resultando numa libertação de energia.

A capacidade de degradar poluentes orgânicos e inorgânicos de alguns metais e semicondutores advém da reação redox que acontece depois da fotoativação (formação dos pares e^-/h^+) no catalisador e de posterior formação de espécies ativas, como por exemplo de radical hidroxilo.

De entre todos os materiais que atualmente são propostos como fotocatalisadores, um dos que melhores propriedades apresenta é o TiO_2 nanocristalino [15].

1.3 Dióxido de Titânio, TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como o óxido de titânio (IV) ou *titania*, é um material sólido branco, insolúvel em água e com boas propriedades dielétricas. O dióxido de titânio existe em elevada abundância na natureza e apresenta uma baixa toxicidade relativa à maior parte dos compostos inorgânicos. O TiO_2 apresenta uma elevada atividade fotocatalítica resultando na decomposição e mineralização de um elevado número de resíduos orgânicos quando irradiado com radiação ultravioleta (UV) [15]. A fotoestabilidade associada à elevada eficiência deste material possibilita a sua utilização como fotocatalisador, o que favorece a redução dos custos com o processo de degradação [1-3,16-18].

1.3.1 Estrutura cristalina do TiO₂

O TiO₂ é um semicondutor cuja estrutura cristalina pode coexistir em diferentes fases polimórficas. São conhecidos três polimorfos do TiO₂ na natureza: *anatase* (tetragonal), *brookite* (ortorrômbica) e *rutilo* (tetragonal) [19]. Do ponto de vista tecnológico e devido às características eletrônicas destas estruturas, as fases *rutilo* e *anatase* apresentam maior interesse do ponto de vista fotocatalítico.

Na Figura 1.5 apresenta-se a representação da célula unitária da fase *anatase* do TiO₂.

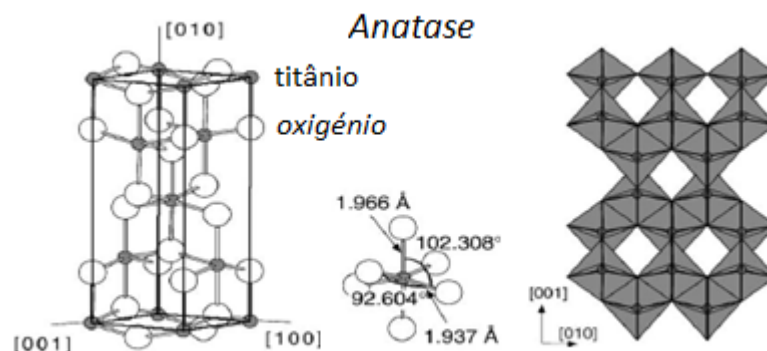


Figura 1.5- Representação da célula unitária da fase *anatase* do TiO₂ adaptado da referência [20].

A *anatase* apresenta uma estrutura tetragonal, sendo que as unidades básicas desta estrutura cristalina consistem num átomo de titânio ligado a seis átomos de oxigênio numa configuração octaédrica (TiO₆) distorcida.

Para aplicações fotocatalíticas a estrutura cristalina *anatase* é mais eficiente em relação as restantes devido à sua elevada mobilidade eletrónica, baixa constante dielétrica, baixa densidade e alta capacidade de formação de radicais hidroxilo. A *anatase* é grandemente utilizada como fotocatalisador devido também à sua alta eficiência e baixo custo [10-11,21-23].

1.3.2 Limitações da fotoatividade do TiO₂

TiO₂ é um semicondutor que apresenta uma energia de hiato ótico de 3.0 e 3.2 eV para as formas polimórficas *rutilo* e *anatase* respetivamente. No entanto, a fotoatividade do TiO₂ apresenta duas limitações críticas que diminuem a sua aplicabilidade tecnológica:

- I. Elevado valor de energia de hiato ótico;
- II. Elevada taxa de recombinação dos pares e⁻/h⁺.

Estas limitações, principalmente a primeira, fazem com que toda a região do espectro de radiação visível ($370 \text{ nm} < \lambda < 720 \text{ nm}$) fique excluído do processo de fotodegradação. Ou seja, observa-se uma elevada atividade fotocatalítica por parte do semicondutor TiO₂ apenas na presença de radiação UV.

Recordando o processo fotocatalítico heterogéneo descrito no tópico 1.2, quando o TiO₂ é exposto à radiação UV são induzidas transições eletrónicas da BV para a BC, gerando-se lacunas (h⁺) na BV e eletrões (e⁻) na BC. Se a fotogeração dos pares (h⁺/e⁻) decorrer na presença de espécies químicas adsorvidas à superfície das partículas de TiO₂ haverá transferência de fotoeletrões para as moléculas recetoras (espécie reduzida) e de fotolacunas para a molécula doadoras (espécie oxidada), de acordo com o esquema apresentado na Figura 1.6.

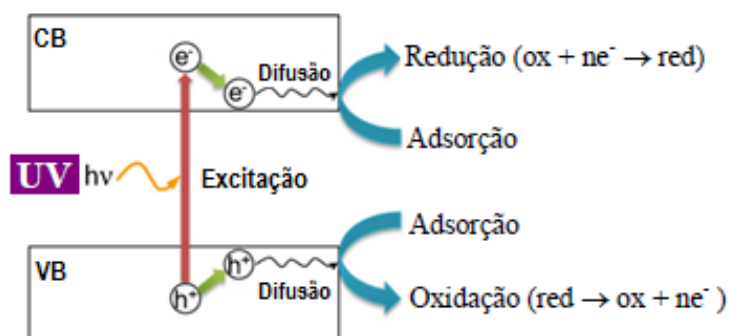


Figura 1.6 - Esquema da fotogeração dos pares e⁻/h⁺ num semicondutor e processos de transferência de carga envolvendo espécies adsorvidas à superfície da partícula.

Cada ião formado reage formando espécies intermédias que, subsequentemente, conduzem à formação dos produtos finais. Nomeadamente, na presença de partículas de

TiO₂ fotoexcitadas, as moléculas de água originam os radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Pelo seu elevado poder oxidante, estes radicais são altamente reativos reagindo com a maioria dos materiais orgânicos poluentes, destruindo-os.

Caso o processo de difusão não ocorra, ou seja, não exista uma migração das lacunas (h^+) e/ou dos elétrons (e^-) para a superfície do catalisador, o rendimento quântico destes processos pode ser substancialmente reduzido devido à recombinação dos pares e^-/h^+ .

Com o objetivo de melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂ como material fotoativo têm sido realizados diversos estudos no qual se incluem a diminuição significativa do tamanho de partícula [24], dopagem com metais de transição [25] ou aniões [26].

A introdução de iões na estrutura cristalina (por dopagem) tem como objetivo a introdução de níveis energéticos adicionais (dador ou recetor) na banda proibida do TiO₂ formando assim um centro de absorção de radiação visível. Para além deste fenómeno, a dopagem pode também contribuir para diminuir a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ uma vez que origina, frequentemente, um nível discreto de energia em vez de uma banda de energia [27].

Por outro lado a diminuição do tamanho de partícula, reflete-se numa variação do valor de energia de hiato ótico. O aumento da área superficial é outra possibilidade para conseguir melhorar a atividade fotocatalítica dos semicondutores [28].

A organização estrutural das nanopartículas de TiO₂ dando origem a nanoestruturas alongadas de titanatos, nomeadamente os nanotubos de titanatos (TNTs), tem sido um tópico de estudo recentemente explorado com vista ao fabrico de novos materiais com propriedades fotocatalíticas melhoradas.

1.4 Nanotubos de titanatos, TNTs

O interesse nas nanoestruturas de titanatos surgiu em 1998 posteriormente a Kasuga e colaboradores [29] terem descrito pela primeira vez a síntese hidrotérmica alcalina de TNTs. Nesta publicação, Kasuga, reporta a síntese de uma nova classe de materiais com uma estrutura cristalina semelhante ao TiO₂ mas com uma área superficial

elevada ($\approx 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação com as nanopartículas de TiO_2 (usualmente entre 20 e $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Estes novos materiais, os TNTs, combinam as propriedades e aplicações das nanopartículas convencionais de TiO_2 , tais como propriedades fotocatalíticas, estabilidade, baixa toxicidade, energia de hiato ótico, com as propriedades dos titanatos lamelares, tais como facilidade de troca iônica.

1.4.1 Morfologia, composição e estrutura dos TNTs

Os TNTs tem sido reportados na literatura como nanotubos de forma cilíndrica com uma cavidade oca ao longo do comprimento dos mesmos. No entanto, outras nanoestruturas alongadas de titanatos têm sido reportadas, nomeadamente, nanopilares (*nanorods*), nanofibras (*nanofibers*) e nanofolhas (*nanosheets*), vide Figura 1.7.

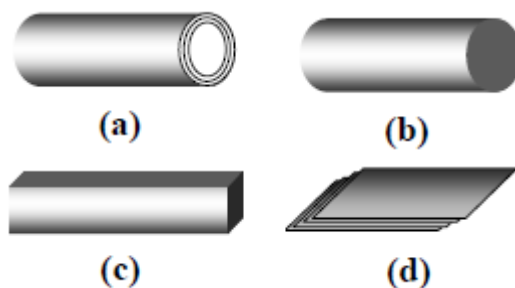


Figura 1.7 - Representação esquemática das diferentes morfologias das nanoestruturas alongadas de titanatos a) nanotubos b) nanopilares c) nanofibras d) nanofolhas adaptado da referência [30].

A síntese de nanoestruturas alongadas, derivada à sua morfologia e estrutura, tem particular importância devido à elevada área superficial que apresentam. Apesar de muitos serem os esforços, a estrutura cristalina desta nova classe de materiais não se encontra completamente esclarecida.

Com o objetivo de explicar a organização atômica dos TNTs têm surgido na literatura algumas sugestões de estruturas cristalinas para estes materiais tais como, *Lepidocrocite* $H_xTi_{2-x/4}\square_x/4O_4$, onde \square representa uma lacuna na rede cristalina, $Na_2Ti_3O_7/H_2Ti_3O_7/Na_{2-x}H_xTi_3O_7$, $H_2Ti_4O_9(H_2O)$ ou $H_2Ti_2O_4(OH)_2/Na_2Ti_2O_4(OH)_2/Na_{2-x}H_xTi_2O_5(H_2O)$ [31].

No entanto, a composição química dos TNTs depende fortemente das condições experimentais utilizadas durante a síntese. Em particular, nos processos de síntese hidrotérmica alcalina a estrutura química dos TNTs, $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ ($0 \leq x \leq 2$) é aquela mais aceite pela comunidade científica [32]. Na Figura 1.8 apresenta-se uma representação esquemática da estrutura cristalográfica dos TNTs ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$).

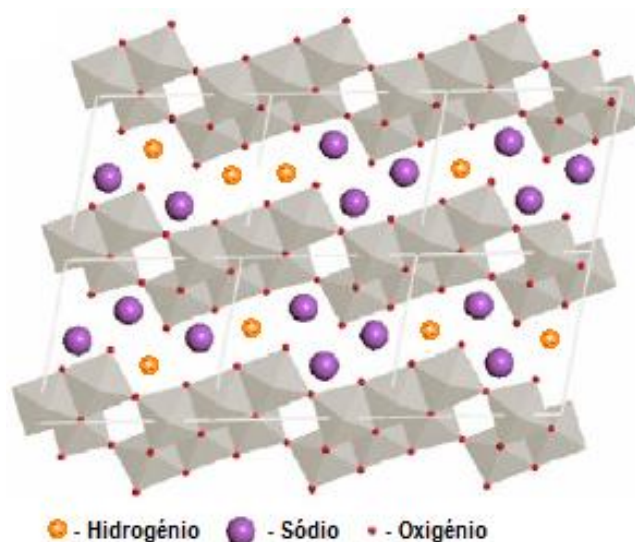


Figura 1.8 - Esquema da estrutura cristalográfica do $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ ($0 \leq x \leq 2$).

A estrutura é constituída por camadas de íões $(TiO_7)^{2-}$ constituídas por blocos de 6 octaedros TiO_6 que partilham vértices e arestas. A estrutura é lamelar sendo que os íões Na^+ se situam no espaço interlamelar existente. A elevada mobilidade destes íões, devido à sua posição na estrutura cristalina, é um dos fatores responsáveis pela elevada eficiência dos TNTs nos processos de troca iónica, pois podem ser facilmente substituídos por outros íões catiónicos ou por protões [26].

1.4.2 Síntese dos TNTs

Atualmente existem vários métodos de sintetizar TNTs, nomeadamente processos sol-gel [18], assistida por modelo [33], oxidação eletroquímica anódica [34] e tratamento hidrotérmico [25,35–37]. A evolução temporal da síntese dos TNTs é apresentada na Figura 1.9.

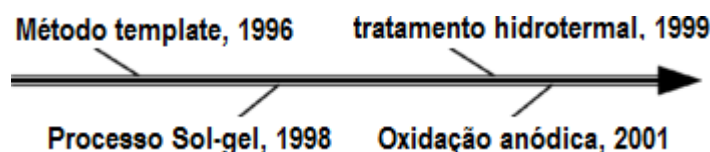
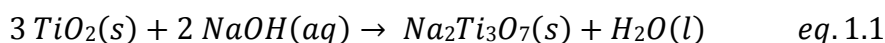


Figura 1.9 – Evolução dos métodos de síntese dos TNTs ao longo do tempo.

1.4.2.1 Síntese hidrotérmica alcalina

De entre as técnicas de síntese conhecidas para produção de TNTs, a síntese hidrotérmica alcalina é a mais utilizada. Esta foi a metodologia de síntese utilizada durante a realização deste trabalho experimental.

Tomoko Kasuga e colaboradores foram pioneiros no desenvolvimento da síntese dos TNTs por via hidrotérmica estando em seu nome a patente correspondente à mesma [38]. Em 1998 este reportou a síntese dos TNTs a partir da fase *anatase*. O material preparado apresentava uma área superficial de cerca de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tendo os nanotubos produzidos um diâmetro médio de 8 nm [29]. Os autores sugerem que a formação dos TNTs é conseguida através da dissolução lenta das nanopartículas de TiO_2 numa solução concentrada de NaOH, de acordo com a equação 1.1.



O processo de preparação dos TNTs apresentado neste manuscrito resultou de um procedimento desenvolvido e otimizado anteriormente pelo grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido [15]. Contrariamente à síntese hidrotérmica alcalina reportada por Kasuga e colaboradores [30], cujos TNTs são sintetizados a partir de nanopartículas TiO_2 , a síntese utilizada durante a realização deste trabalho inova na eliminação da necessidade de TiO_2 para obtenção dos TNTs. Todos os detalhes de procedimento encontram-se descritos no capítulo 2.

Esta metodologia de síntese é uma técnica eficiente, de baixo custo e facilmente redimensionável para produção de TNTs em larga escala, sendo por isso, muito apelativa para aplicações industriais. No entanto, fatores como temperatura, tipo de solução alcalina, tipo de precursor e tempo em autoclave são alguns dos parâmetros que influenciam a síntese dos TNTs e como tal devem ser convenientemente controlados.

1.4.3 Mecanismo de formação dos TNTs

O mecanismo de formação dos TNTs foi já estudado por muitos investigadores incluindo Peng e colaboradores [39]. Estes reportaram um possível mecanismo de formação, no qual o TiO_2 reage com o NaOH formando-se $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$, como produto intermediário. Existe um forte consenso que este produto intermediário apresenta uma morfologia em placas bidimensionais, resultantes do empilhamento de um número reduzido de lamelas, nanofolhas. Com a continuação do crescimento das nanofolhas, estas tendem a enrolar-se sobre si próprias levando à formação dos nanotubos [40].

O mesmo grupo de investigação reforçou o mecanismo supracitado sugerindo que a deficiência de hidrogénio à superfície das nanofolhas de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ dá origem a uma assimetria de cargas resultando em variações dos estados de oxidação ou défice de catiões, fornecendo a força motriz (tensão superficial) para a separação das nano folhas de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ e, portanto, resultando em camadas dobradas para a morfologia alongada dos TNTs.

O número de camadas que os TNTs apresentam depende da energia de Coulomb, que é induzida pelas camadas negativamente carregadas do $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$. O equilíbrio de cargas é atingido devido ao facto de os iões Na^+ serem mantidos entre as camadas dos TNTs devido ao meio reacional fortemente alcalino em que são preparados os nanotubos. A energia de acoplamento resulta da contribuição de uma distribuição desigual entre os dois lados da folha de $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ e da energia de deformação elástica usual da folha cristalina dobrada [41]. Na Figura 1.10 apresenta-se esquematicamente o processo de síntese dos TNTs (a \rightarrow b \rightarrow c)

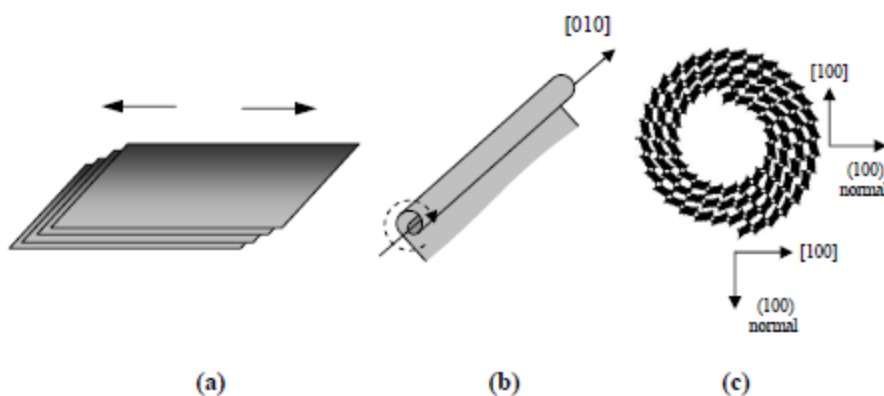


Figura 1.10 - Esquema de formação dos TNTs adaptado da referência [39].

A concentração de catiões Na^+ pode ser modificada após a síntese por processos de troca iónica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$, por lavagem dos nanotubos com uma solução ácida diluída. Desta forma é possível explicar a fórmula geral: $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ com $0 \leq x \leq 2$ dependendo x e n fortemente das condições de lavagens dos TNTs.

1.4.4 Atividade fotocatalítica dos TNTs

Características como elevada estabilidade, elevada área superficial e baixo custo são algumas das características que os TNTs apresentam tornando-os um material muito atrativo para fotocatalise [10]. No entanto, a fraca capacidade de absorção de radiação na região do visível representa a sua maior limitação. Ferreira e colaboradores [42] utilizando medidas de refletância difusa (DRS) determinaram uma energia de hiato ótico para os TNTs muito próximo do valor de energia de hiato ótico da fase *anatase* (3.2 eV) justificando a afirmação supracitada.

Na tentativa de desviar para o visível a banda de absorção dos TNTs têm sido conduzidos vários estudos com o propósito de fotossensibilizar os nanotubos. Alterações estruturais induzidas por trocas iônicas, dopagens, decoração e co-decoração da superfície dos TNTs com materiais semicondutores ou elementos que absorvam a radiação visível e/ou que promovam a redução da taxa de recombinação de carga são metodologias que podem ser utilizadas para melhorar as performances fotoquímicas dos TNTs.

Esta abordagem potencialmente promissora, a associação dos nanotubos com outros semicondutores, com o objetivo de alargar a banda de absorção dos TNTs promove a adição de possíveis efeitos de acoplamento não existentes nos nanomateriais primários. A existência de um segundo semiconductor na superfície dos TNTs (semiconductor primário) promove a formação de elétrons fotogerados que podem ser transferidos para os TNTs enquanto as lacunas permanecem na superfície do semiconductor secundário. Este efeito não só contribui para a separação das cargas fotogeradas, isolando elétrons e lacunas em dois nanocristais distintos diminuindo o efeito de recombinação, permitindo também a extensão da fotoresposta destes nanomateriais à região de radiação visível.

Zhu e colaboradores [43] estudando o efeito de decoração de sulfureto de cádmio (CdS) na superfície dos TNTs mostraram não só que a incorporação de nanopartículas de CdS nos TNTs permite expandir o limite de absorção destes materiais até aos 540 nm mas também que os nanocompósitos CdS(TNT) apresentam uma elevada eficiência na degradação de azul de metileno sob radiação visível.

Incorporar outros semicondutores nos TNTs, em particular semicondutores com energia de hiato ótico na região do visível com o objetivo de explorar este tipo de nanocompósitos é uma área de estudo pouco explorada mas muito promissora, sendo que o trabalho desenvolvido nesta tese se insere nesta linha temática.

1.5 Metas e objetivos desta tese

O trabalho realizado na presente dissertação teve como objetivo:

- I. A síntese dos TNTs usando um método hidrotérmico
- II. Decoração e co-decoração dos TNTs com nanopartículas nanocristalinas de sulfureto de zinco (ZnS) e sulfureto de prata (Ag₂S).
- III. Caracterização dos materiais preparados nomeadamente por XRD, HRTEM e DRS.
- IV. Estudo fotocatalítico, utilizando uma fonte de radiação UV-vis, da fotodegradação do TA para avaliação da produção do radical hidroxilo.
- V. Degradação fotocatalítica do fenol utilizando os fotocatalisadores mais promissores determinados no tópico anterior.

O trabalho experimental e respetiva discussão apresentada nesta tese têm como objetivo o estudo das propriedades físicas e químicas dos TNTs decorados com nanopartículas de ZnS e Ag₂S em fotocatalise.

Capítulo 2

Experimental

Antes de se iniciar qualquer reação ou trabalho laboratorial foram consultadas as folhas de segurança MSDS dos reagentes químicos envolvidos. Quando considerado necessário, as reações realizaram-se dentro de uma hotte bem ventilada, seguindo as normas de segurança estabelecidas pelo Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, sempre equipado com luvas, bata e óculos de proteção.

Os compostos químicos excedentes ou resultantes das reações foram colocados em recipientes adequados e/ou eliminados segundo os procedimentos em vigor no departamento. Não foram efetuados procedimentos que pudessem originar a libertação de pós livres em ambiente de laboratório de modo a colocar em risco a saúde dos restantes utilizadores do mesmo.

2.1 Reagentes químicos utilizados

Todos os reagentes utilizados no decorrer deste trabalho experimental foram de grau analítico (Aldrich), com natureza p.a., tendo sido utilizados tal como recebidos sem recorrer a nenhum processo de purificação/destilação. Todas as soluções foram preparadas com água bi-destilada.

2.2 Procedimentos experimentais das sínteses químicas

2.2.1 Síntese dos nanotubos de titânio, TNTs

A preparação dos TNTs foi realizada a partir de um precursor amorfo preparado utilizando um procedimento desenvolvido e otimizado anteriormente pelo grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido [15]. Para o efeito foi dissolvida, numa proporção de 1 para 2, uma solução de 50 mL de cloreto de titânio (III), TiCl_3 (10 wt% em 20-30 wt% HCl), numa solução de ácido clorídrico, HCl 2 M (37%). Sob agitação vigorosa e com auxílio de uma ampola de decantação, foi adicionada à mistura, gota a gota, uma solução de amónia, 4 M, até completa precipitação de um sólido branco. A suspensão resultante foi mantida, sem agitação, durante a noite à temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido obtido foi filtrado e lavado várias vezes com água desionizada.

A síntese dos TNTs nanocristalinos foi conseguida recorrendo a um método hidrotérmico. Para o efeito preparou-se uma suspensão com, aproximadamente, 6 g do precursor, preparado como descrito no parágrafo anterior, em 60 mL de uma solução 10M de hidróxido de sódio, NaOH. Os TNTs foram preparados a uma temperatura de 200 °C com auxílio de uma autoclave durante um período de 12 h numa mufla Nabertherm TR-120PN. Após arrefecimento a suspensão foi filtrada e o sólido lavado sistematicamente com água até ser atingido pH 7 no filtrado. Posteriormente, o sólido branco obtido foi seco e guardado para futura caracterização [44].

2.2.2 TNTs decorados com semicondutores nanocristalinos

As decorações dos TNTs foram realizadas com base num procedimento experimental recentemente publicado [45]. Os semicondutores nanocristalinos utilizados foram o sulfureto de zinco e sulfureto de prata, ZnS e Ag_2S .

Com o objetivo de realizar as decorações dos TNTs utilizaram-se como precursores os seguintes compostos, dietilditiocarbamato de zinco e dietilditiocarbamato de prata, $Zn[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$ e $Ag[(C_2H_5)_2NCS_2]$ respectivamente.

Preparou-se uma suspensão contendo 0.3 mM do precursor do semiconductor e 0.03 g de TNTs em 50 mL de acetona. A esta suspensão foram adicionados lentamente, gota a gota, 2.5 mL de etilenodiamina. Posteriormente a suspensão foi colocada sob refluxo com agitação vigorosa durante um período de três horas. Os sólidos obtidos foram recolhidos e lavados com acetona (por centrifugação). Após terminar o processo de lavagem, os mesmos foram secos à temperatura ambiente numa hotte.

2.2.2.1 Nanopartículas ZnS e Ag_2S

As nanopartículas de ZnS e Ag_2S foram sintetizadas nas mesmas condições descritas no tópico 2.2.2, no entanto, na ausência de TNTs. Na Tabela 2.1 encontram-se apresentadas as quantidades de precursor utilizado durante a síntese das nanopartículas.

Tabela 2.1 - Quantidade de precursor utilizado durante a síntese das nanopartículas de Ag_2S e ZnS.

Amostra	Quantidade de precursor /mM	Massa de precursor /g
nano Ag_2S	0.030	0.0077
nanoZnS	0.300	0.1086

2.2.2.2 TNTs decorados com nanopartículas de Ag₂S

Com o objetivo de estudar a influência do tempo e da quantidade de precursor necessários para se conseguir uma decoração homogênea dos TNTs com as nanopartículas de Ag₂S foram realizadas diferentes ensaios utilizando diferentes quantidades de precursor, Ag[(C₂H₅)₂NCS₂]. Na Tabela 2.2 são apresentadas as referências das amostras decoradas assim como a concentração do precursor utilizada para as repetidas decorações.

Tabela 2.2 - Quantidade de precursor utilizado durante as decorações dos TNTs com nanopartículas de Ag₂S e referências das amostras sintetizadas.

Amostra	Quantidade de precursor	Massa de precursor
	/mM	/g
Ag ₂ S(TNT)	0.300	0.0768
Ag ₂ S(TNT) 50%	0.150	0.0384
Ag ₂ S(TNT) 25%	0.075	0.0192
Ag ₂ S(TNT) 10%	0.030	0.0077
Ag ₂ S(TNT) 5%	0.015	0.0039

Apresenta-se, na Figura 2.1, um diagrama ilustrativo dos passos reacionais seguidos para a síntese das diferentes amostras de TNTs decorados com as nanopartículas de Ag₂S.

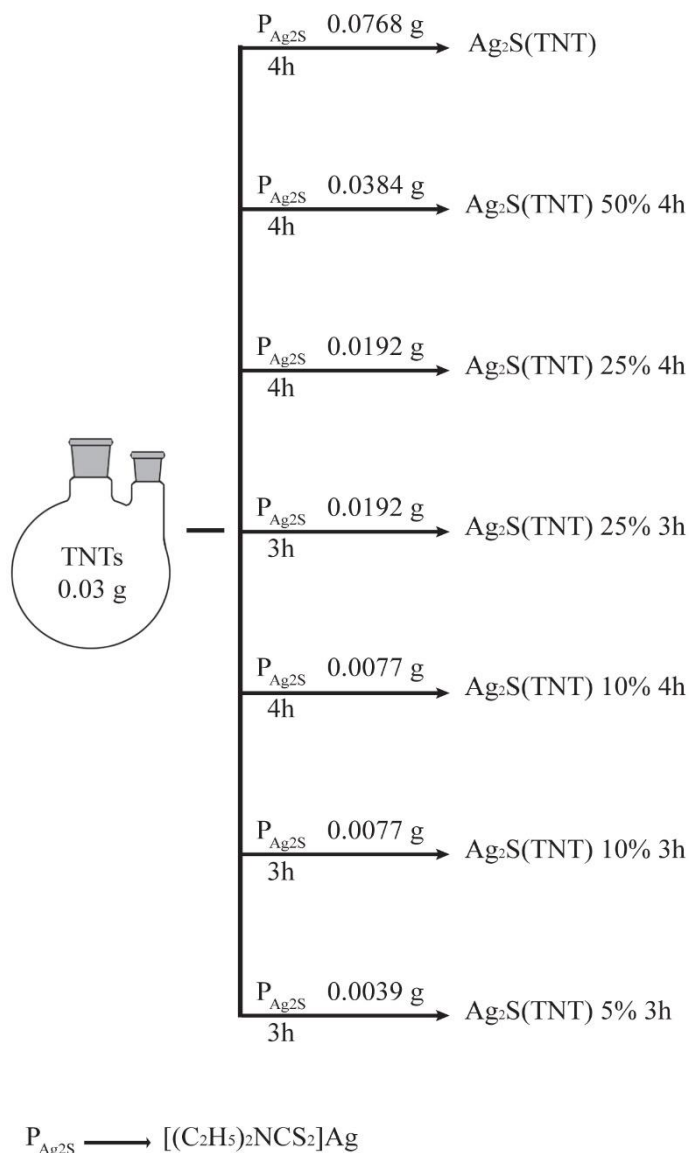


Figura 2.1 - Diagrama dos passos reacionais seguidos para a síntese das diferentes amostras de TNTs decorados com as nanopartículas de Ag_2S .

Para efeitos de distinção das amostras, na sua identificação será indicado o período durante o qual os TNTs estiveram a refluxar, 3 ou 4 horas. Por exemplo, para a amostra $Ag_2S(TNT)$ 10% 3h os TNTs foram decorados com nanopartículas de Ag_2S cuja quantidade inicial de precursor foi 10% da utilizada no primeiro ensaio de decoração e com um tempo de refluxo de 3 horas.

2.2.2.3 TNTs decorados com nanopartículas de ZnS

A decoração dos TNTs com as nanopartículas de ZnS foi realizada conforme a descrição apresentada no tópico 2.2.2 desde capítulo. Na Tabela 2.3 é apresentada a quantidade de precursor, $Zn[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$, necessária para realizar a decoração de acordo com a metodologia utilizada.

Tabela 2.3 - Quantidade de precursor utilizado durante a decoração dos TNTs com nanopartículas de ZnS assim como a referência da amostra sintetizada.

Referência da amostra	Quantidade de precursor /mM	Massa de precursor /g
ZnS(TNT)	0.300	0.1086

2.2.2.4 Nanopartículas do tipo core shell de ZnS e Ag₂S

Para além da síntese das nanopartículas individuais, como descritas no tópico 2.2.2.1, foram preparadas nanopartículas do tipo core shell utilizando os mesmos precursores. Na Tabela 2.4 e Figura 2.2 encontram-se apresentadas as quantidades de precursor dos semicondutor utilizados e diagrama ilustrativo do processo de síntese.

Tabela 2.4 - Quantidade de precursor utilizado durante a síntese das nanopartículas de ZnS+Ag₂S, Ag₂S(ZnS) e ZnS(Ag₂S).

Referência da amostra	Quantidade de precursor / mM	
	Zn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₂	Ag[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂]
nano(ZnS+Ag ₂ S)		
nanoZnS(Ag ₂ S)	0.300	0.030
nanoAg ₂ S(ZnS)		

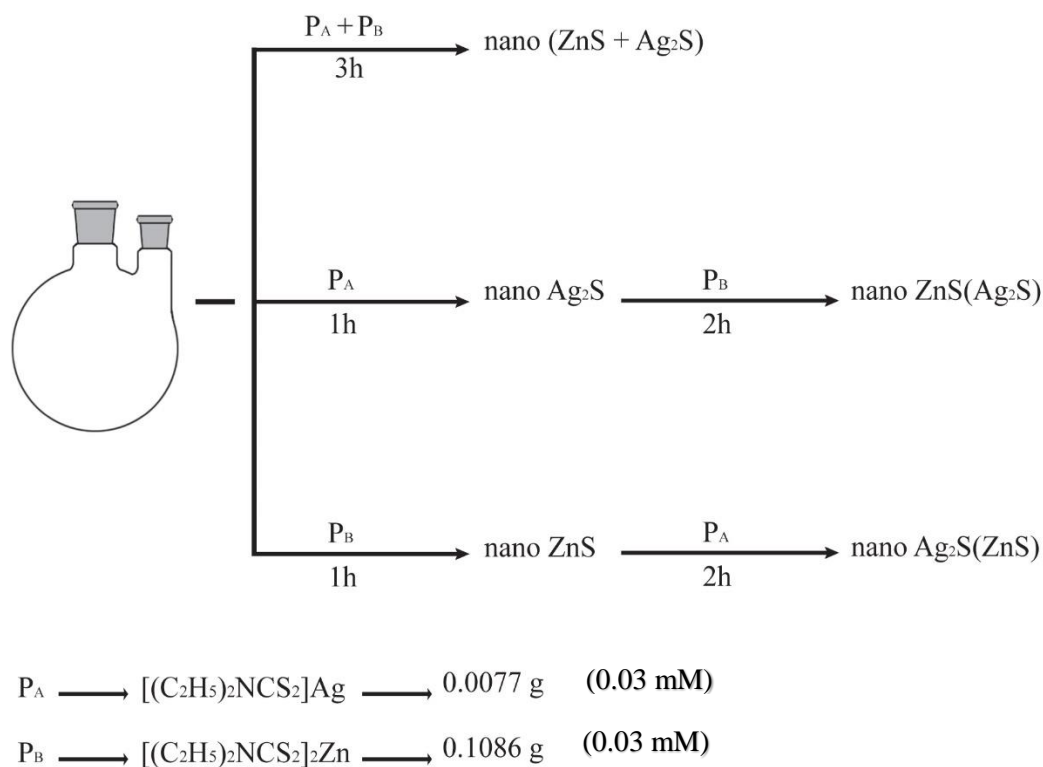


Figura 2.2 - Diagrama dos passos reacionais para a síntese das diferentes amostras de nanopartículas core shell de Ag_2S e ZnS .

A terminologia escolhida para identificar as amostras foi escolhida de uma perspectiva visual: as amostras $nanoZnS(Ag_2S)$ e $nanoAg_2S(ZnS)$ são nanocristais semicondutores do tipo core shell. De forma a facilitar a percepção de qual é o core e o shell, optou por definir-se o core dentro de parêntesis e fora de parêntesis a shell. A título exemplificativo, para a síntese das nanopartículas core shell $nanoZnS(Ag_2S)$, inicialmente foram sintetizadas as nanopartículas de Ag_2S e posteriormente, sobre as nanopartículas de Ag_2S foram sintetizadas as nanopartículas de ZnS .

A amostra $nano(ZnS+Ag_2S)$ corresponde a partículas preparadas, como se pode ver na Figura 2.2, por adição simultânea dos 2 precursores dos semicondutores.

2.2.2.5 TNTs co-decorados com nanopartículas de ZnS e Ag₂S

Para a síntese de partículas de TNTs decoradas simultaneamente com nanopartículas de Ag₂S e ZnS foi usado um procedimento experimental idêntico ao descrito no tópico 2.2.2.4, com a ressalva da adição de 0.03 g de TNTs à suspensão a quando da síntese das primeiras nanopartículas (ZnS ou Ag₂S). Na Tabela 2.5 encontram-se apresentados as quantidades de precursores dos semicondutores e de TNTs utilizados para efeitos de decoração e posterior co-decoração. Na Figura 2.3 é apresentado um diagrama ilustrativo dos diferentes passos reacionais.

Tabela 2.5 - Quantidade de precursores utilizados durante a síntese das nanopartículas de ZnS+Ag₂S(TNT), Ag₂S(ZnS(TNT)) e ZnS(Ag₂S(TNT)).

Amostra	TNTs	Quantidade de precursor / mM	
		Zn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₂	Ag[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂]
ZnS+Ag ₂ S(TNT)			
ZnS(Ag ₂ S(TNT))	0.03 g	0.300	0.030
Ag ₂ S(ZnS(TNT))			

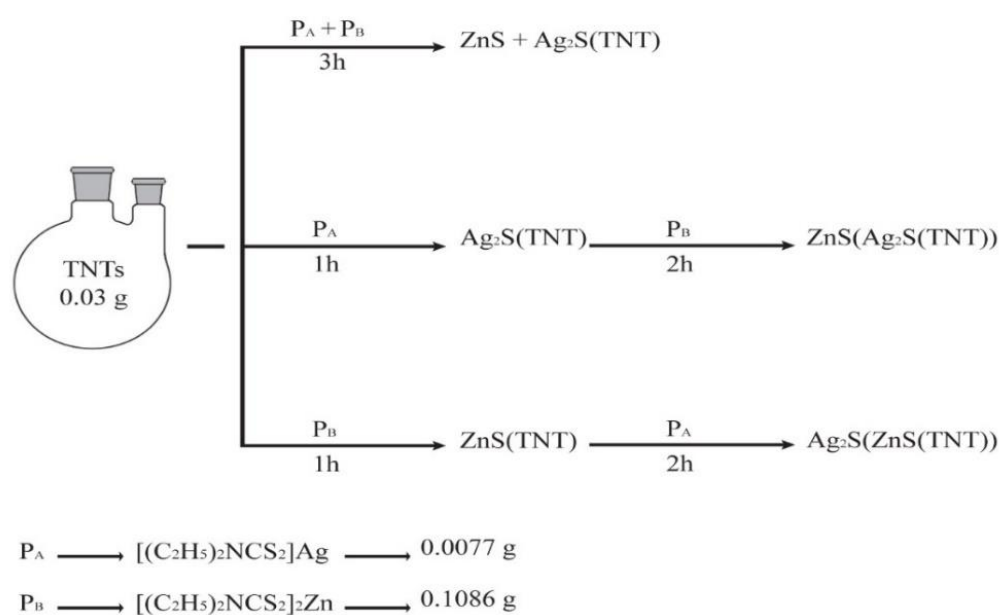


Figura 2.3 - Diagrama dos passos reacionais para as co-decorações das diferentes amostras TNTs com nanopartículas de Ag₂S e ZnS.

2.3 Ensaio de degradação fotocatalítica

As experiências de fotodegradação foram conduzidas num fotoreator refrigerado Ace Glass, Figura 2.4. Como câmara de reação foi utilizado um cilindro de borosilicato com capacidade para 250 mL adequado para acomodar a camisa de arrefecimento, apresentando a parte inferior plana de modo a permitir o uso de um agitador magnético.

A camisa de arrefecimento de quartzo apresenta-se com uma parede dupla, com uma entrada e saída de água para refrigeração. A fonte de radiação foi uma lâmpada de 450 W de vapor de mercúrio de pressão média (Hanovia). Do total de energia irradiada, cerca de 40-48% foi radiação ultravioleta e 40-43% radiação visível.

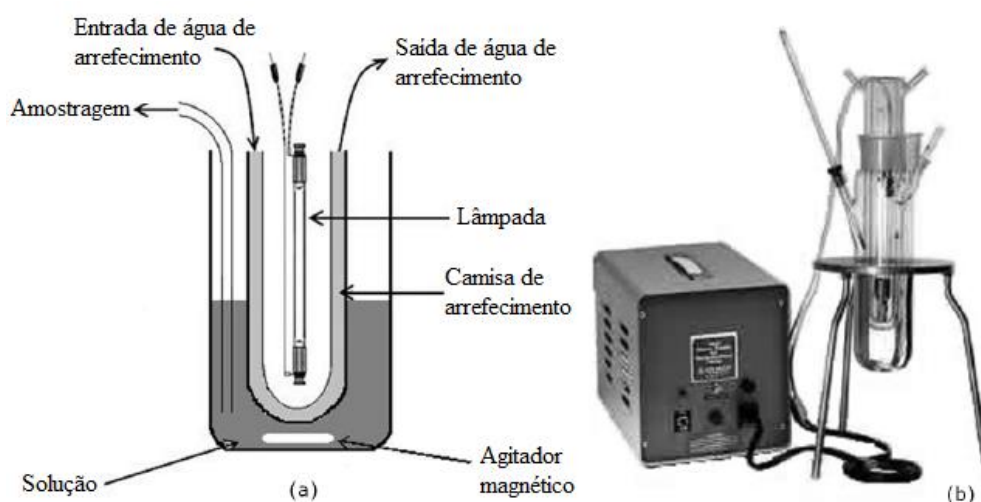


Figura 2.4 - (a) Esquema do fotoreator utilizado; (b) fotografia do sistema usado nos ensaios de fotocatalise.

As suspensões foram preparadas por adição de 10 mg do material sólido em 150 mL de solução aquosa da solução que se pretende degradar. Neste trabalho experimental foram degradadas as solução aquosas de ácido tereftálico 0.3 mM (preparada em 0.01 M de NaOH) e de fenol 0.2 mM. Antes da irradiação, as suspensões, de ácido tereftálico e fenol, foram mantidas no escuro durante 30 e 60 minutos, respetivamente com o objetivo de se atingir um equilíbrio químico entre as espécies adsorvidas à superfície do catalisa-

dor e as espécies em solução. Desta forma foi possível quantificar a variação da concentração por adsorção à superfície do catalisador e da degradação imposta pelo processo fotocatalítico.

Durante a irradiação as suspensões foram amostradas em intervalos regulares e, posteriormente, centrifugadas e analisadas. As amostras relativas à degradação do ácido tereftálico foram analisadas por espectroscopia de fluorescência. Por outro lado, as amostras relativas a degradação do fenol foram analisadas por espectroscopia de UV-vis e por cromatografia gasosa acoplada de espectrometria de massa (GC-MS).

2.4 Caracterização

2.4.1 Difração de raio-X de pós, XRD

A caracterização por difração de raio-X de pós foi efetuada num difractor de Raio-X Philips (PW 1730) com uma aquisição automática de dados (APD Philips v3.6B) por incidência de um feixe de radiação $K\alpha$ de cobre, Cu ($\lambda = 0.15406$ nm) a trabalhar a 40 kV/30 mA. Os padrões de difração foram adquiridos numa gama $2\theta = 5-60^\circ$ com um passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2.0 s/ passo.

2.4.2 Microscopia eletrónica de transmissão, TEM

As imagens de TEM e HRTEM foram efetuadas num microscópio eletrónico de transmissão JEOL 200CX funcionando a 200kV. Para além da observação das estruturas sintetizadas, esta técnica permitiu determinar o tamanho das nanopartículas médio. Esta determinação foi efetuada medindo, com auxílio de uma régua, a dimensão de um número considerável de partículas (sempre superior a 30) calculando posteriormente a media e respetivo desvio padrão.

2.4.3 Técnicas espectroscópicas

2.4.3.1 Espectroscopia de fluorescência

As medições dos espectros de fluorescência foram efetuadas num espectrofluorímetro Spex Fluorolog 3-22/Tau 3 equipado com dois monocromadores em ambos os caminhos de excitação e emissão de luz, Horiba Jobin Yvon, à temperatura ambiente. As soluções foram excitadas a 315 nm e a emissão ocorreu a 425 nm.

2.4.3.2 Espectroscopia de refletância difusa UV-vis

A caracterização ótica das amostras sólidas foi efetuada por espectroscopia de refletância difusa UV-vis com auxílio de um espectrofotómetro Shimadzu UV-2600PC. Os espectros de refletância difusa (DRS) foram obtido entre os comprimentos de onda de 200 e 1400 nm utilizando um esfera de integração ISR 2600Plus.

2.4.3.3 Espectroscopia de UV-vis

A caracterização das amostras líquidas, obtidas durante os ensaios de fotodegradação, foi efetuada por espectrofotometria UV-vis com auxílio de um espectrofotómetro Shimadzu UV-2600PC. Os espectros UV-vis foram obtidos entre os comprimentos de onda de 200 e 500 nm usando uma célula com um percurso ótico de 1 cm.

2.4.4 Cromatografia gasosa acoplada de espectrometria de massa, GC-MS

As análises de GC foram efetuadas num cromatógrafo gasoso acoplado de um espectrómetro de massa (Shimadzu QP2100-Plus GC/MS) equipado com coluna capilar (Teknokroma TRB-5MS) fluxo de hélio 500 uL/min e split 1. O injetor encontrava-se à temperatura de 240 °C e o forno a 60 °C. O programa de GC-MS encontra-se descrito na Tabela 2.6, tendo a corrida uma duração de 20 minutos.

Tabela 2.6 – Dados relativos ao programa e à rampa de aquecimento aplicados pelo equipamento GC-MS.

$V_{\text{aquecimento}} / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$T_{\text{Inicial}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Final}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{espera}} / \text{min}$
5	60	140	0
30	140	200	2

A temperatura da interface entre o cromatógrafo gasoso e o espectrómetro de massa foi definida para 250 °C e a temperatura da fonte de iões para 200 °C.

A aquisição de dados foi realizada com auxílio do software LabSolutions GCMSsolution – Real Time Analysis Shimadzu e posteriormente analisados os TICs (Cromatograma de Iões Totais) pelo software LabSolutions GCMSsolution – Post-run Analysis Shimadzu.

Capítulo 3

Nanotubos de titanatos co-decorados
com nanopartículas cristalinas de ZnS e
Ag₂S

A investigação e desenvolvimento em nanotecnologia estão atualmente direcionados para a compreensão e criação de novos materiais, dispositivos e sistemas que visem responder às necessidades do ser humano. Materiais mais leves e simultaneamente mais resistentes ou com propriedades de autolimpeza ou destruição de compostos nocivos ao ambiente são algumas das propriedades que esta tecnologia possibilita.

Devido às suas propriedades fotoquímicas e optoelectrónicas, tanto o TiO_2 como os TNTs são potenciais candidatos a fotocatalisadores particularmente para a degradação de compostos nocivos ao ambiente. Para além dos benefícios descritos anteriormente são materiais com relativo baixo custo de produção e adequados para uma vasta gama de aplicações comerciais tais como tratamento médico do cancro [46] desodorizantes [47], tintas [48], de entre outros.

Considerando as aplicações fotoquímicas/catalíticas, tanto o TiO_2 como os TNTs são ativados com radiação de comprimentos de onda inferiores a 380 nm. Apesar destes catalisadores serem bastante eficazes na degradação de compostos nocivos ao Ambiente sob condições de radiação ultravioleta, tornam-se pouco eficientes quando se considera a sua utilização sob radiação solar (da qual apenas 5% é radiação ultravioleta). Esta limitação constitui um entrave à sua aplicação usando energia solar.

Vários esforços tem sido feitos e muitos grupos de investigação trabalham ativamente na modificação da estrutura e na morfologia do TiO_2 e/ou TNTs com o intuito de desviar o hiato ótico destes materiais para a região visível do espectro de radiação, o que permitirá uma utilização mais eficiente da radiação solar e, dessa forma, expandir a sua aplicabilidade e aumentar a eficiência de utilização da radiação solar.

3.1 Caracterização dos TNTs

Os TNTs estudados durante a realização deste trabalho foram sintetizados a 200 °C durante um período de 12 horas. A síntese dos TNTs foi realizada recorrendo a um precursor amorfo [15]. Tanto o precursor amorfo como os TNTs apresentavam uma cor branca característica como esperado e reportado na literatura [15,49].

3.1.1 Caracterização estrutural e morfológica

Os TNTs preparados foram caracterizados por difração de raio-X de pós. Na Figura 3.1 é apresentado um difractograma típico dos TNTs obtidos.

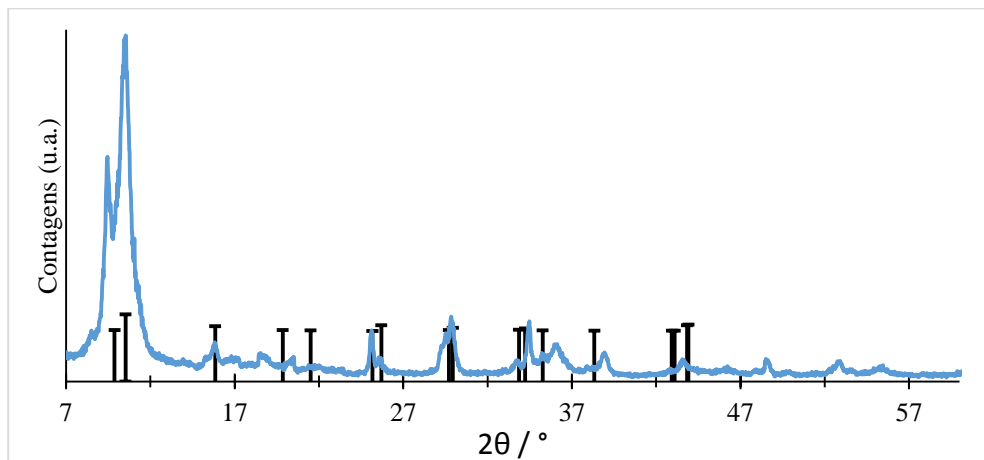


Figura 3.1 - Difractograma de raio-X de pós de uma amostra de TNTs.

O padrão de difração revela um material cristalino, com diversos picos que podem ser indexados de acordo com a ficha JCPDS-ICDD n° 31-1329 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (Anexo 1). Para além desta observação, é importante realçar a existência do pico de

difração $2\theta - 10.5^\circ$. Este está relacionado com a distância interplanar dos TNTs (pico mais intenso observado na Figura 3.1).

Na Figura 3.2 são apresentadas imagens de TEM dos TNTs. As imagens mostram a morfologia do material sintetizado, confirmando que os nanotubos foram sintetizados com sucesso. Os TNTs preparados por esta metodologia encontram-se bem definidos, bastante longos com comprimentos superiores a $6 \mu\text{m}$ e homogêneos em termos de dimensão, apresentando um diâmetro médio $\langle d \rangle = 169 \pm 35 \text{ nm}$ para um grau de confiança de 68%.

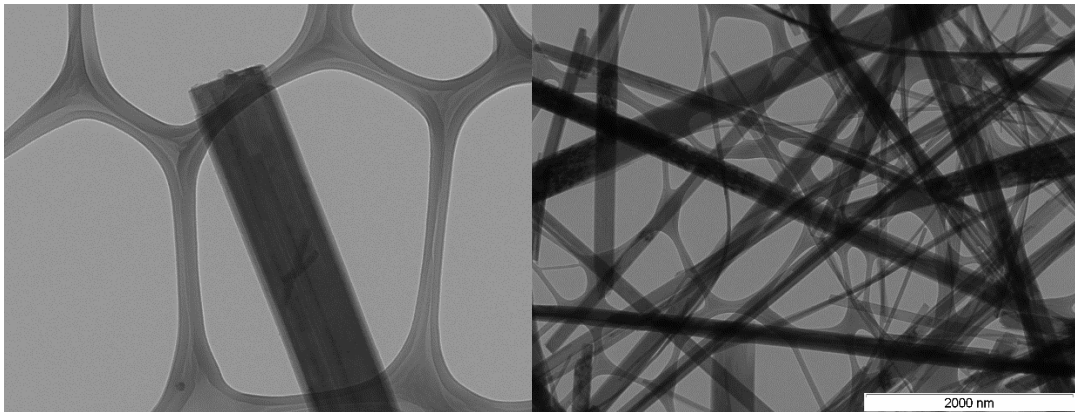


Figura 3.2 - Imagens TEM da amostra TNTs.

3.1.2 Caracterização ótica

A caracterização ótica dos TNTs preparados foi efetuada pelo registo do espectro de refletância difusa à temperatura ambiente. A refletância difusa pode ser relacionada com a função de absorção Kubelka-Munk, F_{KM} , proporcional ao coeficiente de absorção [15,18,51].

A função de absorção F_{KM} foi determinada dividindo a percentagem de refletância por 100 e, posteriormente, aplicando a fórmula indicada pela equação 3.1.

$$F_{km} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad eq. 3.1$$

O espectro de absorção obtido é apresentado na Figura 3.3. A energia de hiato ótico da amostra (E_g) foi estimada traçando o gráfico da função $f_{KM} = (F_{km}h\nu)^n$, considerando uma transição indireta ($n = 1/2$), em função do comprimento de onda, λ , e posteriormente extrapolando, linearmente, a reta para o eixo das abscissas. Apresenta-se uma explicação mais detalhada das transições diretas e indiretas de um semicondutor no Anexo 2.

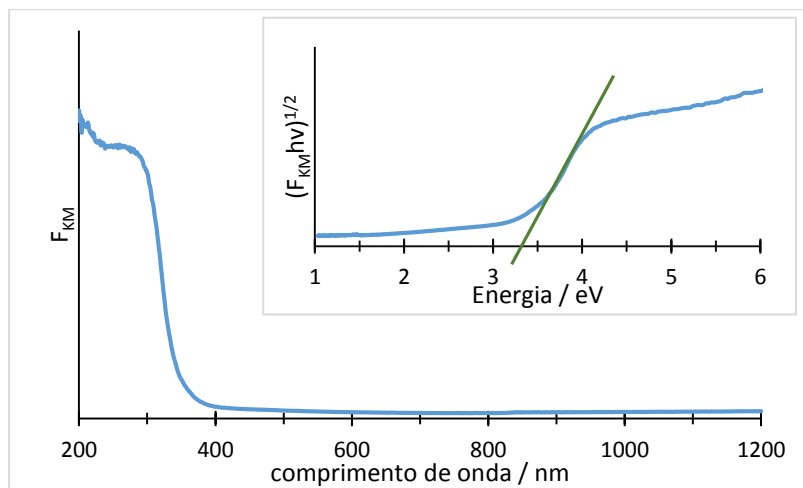


Figura 3.3 – Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda da amostra TNTs e detalhe: (f_{km}) vs. $(h\nu)$.

O valor de energia de hiato ótico estimado para os TNTs foi de 3.30 eV. Este valor é relativamente próximo dos valores reportados para as nanopartículas de TiO_2 , quer na fase *anatase*, *rutilo* ou *brookite*, 3.2, 3.02 e 2.96 eV respectivamente [10].

O valor de energia de hiato ótico determinado para os TNTs é corroborado por um trabalho realizado por Chatterjee e seus colaboradores [37] no qual apresentam, para condições de síntese semelhantes (200 °C, 12 horas), uma energia de energia do hiato ótico igual (3.30 eV).

3.2 TNTs decorados com semicondutores nanocristalinos

Com o objetivo de melhorar a capacidade fotocatalítica característica dos TNTs, por aproveitamento mais eficaz da radiação solar e/ou por redução da velocidade de recombinação de cargas, procedeu-se à decoração dos mesmos com nanopartículas de Ag_2S e ZnS .

A escolha das nanopartículas de Ag_2S (coloração negra) teve como objetivo a tentativa de desviar a energia de hiato ótico para valores mais baixos com o intuito de melhor aproveitar o espectro de radiação solar. O valor de energia de hiato ótico reportado na literatura para as nanopartículas de Ag_2S é de 0.95-1.05 eV [49].

Contrariamente, e devido à proximidade dos valores numéricos das energias de hiato ótico dos TNTs e ZnS (3,2 e 3,6 eV [51] respetivamente), as nanopartículas de ZnS foram escolhidas com o objetivo de diminuir o efeito de recombinação de cargas à superfície dos TNTs por introdução de níveis energéticos intermédios entre a BV e a BC do semicondutor.

Assim, recorrendo a um processo de co-decoração, usando simultaneamente nanopartículas de Ag_2S e ZnS pretende-se otimizar ao máximo as propriedades fotocatalíticas dos TNTs.

3.2.1 TNTs decorados com nanopartículas de ZnS

Este estudo iniciou-se com a caracterização dos TNTs decorados com nanopartículas de sulfureto de zinco, ZnS . No tópico subsequente serão apresentados os resultados experimentais relativos à caracterização estrutural, morfológica e ótica, das nanopartículas de ZnS assim como dos TNTs decorados com as mesmas.

Os TNTs decorados, assim como as nanopartículas de ZnS , apresentavam uma coloração branca.

3.1.1.1 Caracterização estrutural e morfológica

Na Figura 3.4 é apresentado o difractograma de raio-X de pós dos TNTs depois de decorados com ZnS. Para efeitos de comparação e análise é igualmente mostrado na mesma figura o padrão de difração de uma amostra nanocristalina de ZnS, preparada em condições idênticas às usadas no processo de decoração.

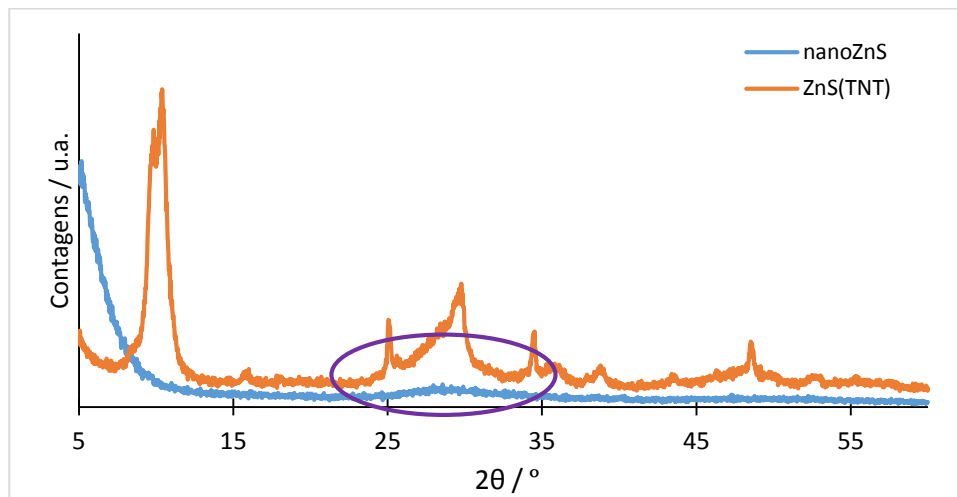


Figura 3.4 - Difractograma de raio-X de pós das nanopartículas de ZnS e dos TNTs decorados com ZnS (ZnS(TNT)).

Conforme se pode constatar, e por comparação das Figura 3.4 e 3.1, os principais picos característicos dos TNTs foram preservados no processo de decoração com ZnS. Em particular, o pico relativo à distância interplanar característica dos TNTs, ao valor de 10.5° pode ser claramente identificado.

Por outro lado, o aparecimento de riscas largas no difractograma ZnS(TNT) está nitidamente associado à presença de ZnS nanocristalino conforme se pode concluir pela comparação com o padrão de difração obtido para a amostra de ZnS nanocristalino. Em particular, o pico largo centrado em torno do valor de $2\theta - 28^\circ$ pode ser interpretado como o resultado da sobreposição das riscas de difração alargadas dos planos (100), (200) e (101) do ZnS, centradas em $2\theta - 26.914^\circ$, 28.494° e 30.538° respetivamente [52]. De notar que o aparecimento de picos largos em padrões de XRD

de ZnS nanocristalino encontra-se reportado na literatura e deve-se ao facto de se estar na presença de nanocristalites com dimensões reduzidas [52].

Estes resultados sugerem que o processo de decoração dos TNTs com ZnS conduz à formação de um material nanocompósito que mantém, por um lado, a estrutura dos TNTs e, por outro lado, contém cristallites de ZnS. Estes resultados estão de acordo com a morfologia da amostra ZnS(TNT) observada por TEM que é apresentada na Figura 3.5.

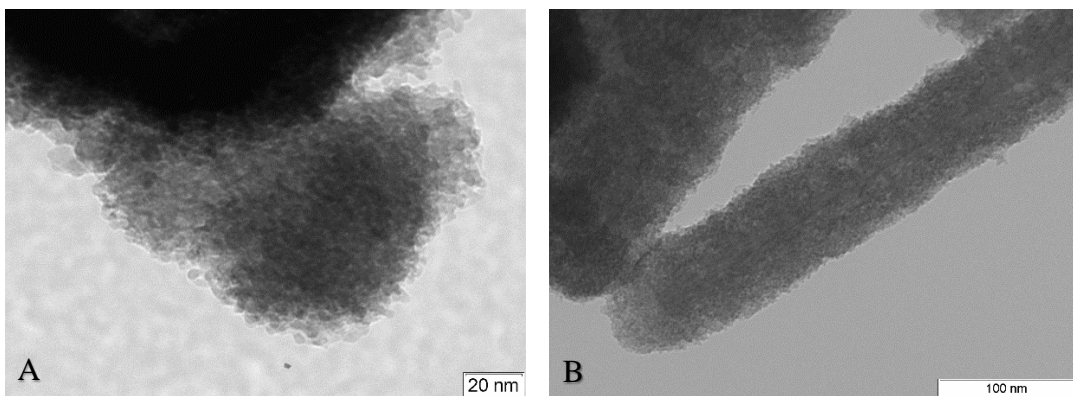


Figura 3.5 - Imagens TEM das amostras nanoZnS -A e ZnS(TNT) -B preparadas.

As nanopartículas de ZnS, Figura 3.5 – A, apresentam uma estrutura nanocristalina uniforme, densa e fina, com cristallites de forma esférica, com um diâmetro médio $\langle d \rangle = 6.82 \pm 1.65$ nm homogeneamente distribuídas. Os TNTs decorados com ZnS, Figura 3.5 – B, apresentam a superfície totalmente recoberta pelo semiconductor, apresentando uma forma e estrutura nanocristalina semelhante à observada para as nanopartículas apresentadas na Figura 3.5 – A. A dimensão das nanopartículas de ZnS observadas nos TNTs decorados (ZnS(TNT)) foi avaliada tendo sido encontrado o valor de $\langle d \rangle = 6.96 \pm 1.29$ nm.

Conciliando a informação obtida por XRD e pelas imagens de TEM é possível concluir que o processo de decoração dos TNTs foi realizado com sucesso pois não há sinais de segregação das partículas de ZnS e a superfície dos TNTs apresenta-se completamente recoberta por uma camada homogénea de nanopartículas de ZnS.

3.1.1.2 Caracterização ótica

Como descrito no tópico 3.2 – TNTs decorados com semicondutores nanocristalinos, tanto os TNTs como as nanopartículas de ZnS apresentam uma cor branca. Desta forma prevê-se que ambas as amostras, nanoZnS e ZnS(TNT), apresentem uma energia de hiato ótico semelhante. Na Figura 3.6 são apresentados os espectros de absorção de radiação UV-vis da amostra TNTs antes e após a decoração com o semicondutor ZnS, bem como o espectro de uma amostra de ZnS nanocristalino preparada em condições experimentais idênticas às utilizadas no processo de decoração (nanoZnS).

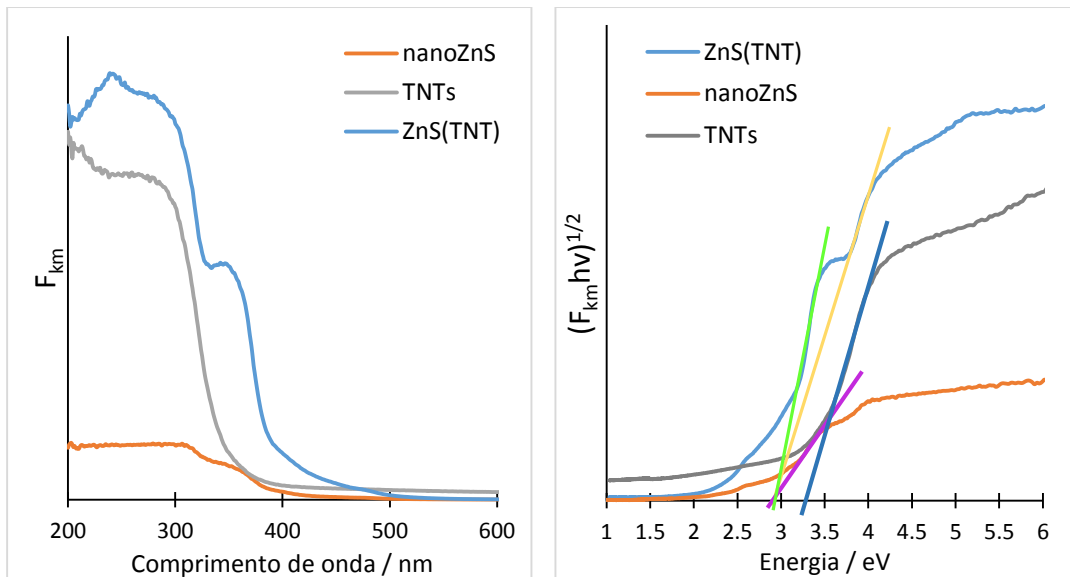


Figura 3.6 - Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostras TNTs, ZnS(TNT) e nanoZnS (esquerda) e traçado o gráfico (f_{km}) vs. (hv) (direita).

Por análise da Figura 3.6 pode concluir-se que as amostras TNTs, ZnS(TNT) e nanoZnS começam a absorver radiação a um comprimento de onda próximo dos 362, 402 e 422 nm respetivamente.

Apesar de nas imagens de TEM, *vide* Figura 3.5 – B, ser observável um recobrimento homogéneo dos TNTs pelas nanopartículas de ZnS, é possível observar no espectro eletrónico, Figura 3.6 – esquerda, duas regiões de absorção distintas correspondendo a primeira (≈ 370 nm) às nanopartículas de ZnS e a segunda (≈ 320 nm) aos

TNTs. Desta forma, é possível determinar as energias de hiato ótico dos TNTs e nanopartículas de ZnS para a amostra ZnS(TNT) e comparar com os valores de energia de hiato ótico dos TNTs e nanoZnS. Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores de energia de hiato ótico determinados.

Tabela 3.1 - Valores de energia de hiato ótico para as amostras nanoZnS, TNTs e ZnS(TNT).

Energia do hiato ótico /eV		
TNTs	3.30	
nanoZnS	2.99	
ZnS(TNT)	3.03	3.01

Os valores apresentados na Tabela 3.1 foram determinados considerando as transições de energia de hiato ótico indiretas seguindo o procedimento apresentado no Anexo 2.

Quando comparados os valores de energia de hiato ótico correspondente aos TNTs das amostras TNTs e ZnS(TNT) 3.3 e 3.03 eV respectivamente, observa-se um desvio para o vermelho na energia de hiato ótico da banda de absorção por parte dos TNTs decorados com nanopartículas de ZnS. Estes resultados mostram que a presença das nanopartículas de ZnS à superfície dos TNTs são responsáveis pelo ligeiro desvio na absorção para comprimentos de onda mais próximos do visível.

Os valores de energia de hiato ótico determinados para as amostras nanoZnS e ZnS(TNT) correspondentes às nanopartículas de ZnS, 2.99 e 3.01 eV respectivamente, são semelhantes como seria de esperar visto que as condições de síntese são idênticas. No entanto, estes valores encontram-se desviados para o visível quando comparados com o valor de energia de hiato ótico apresentado na literatura; o ZnS macrocristalino aparece referenciado com um valor de 3.1 eV [51]. Este desvio de energia de hiato ótico (desvio para o azul) é justificado pela variação do tamanho de partícula do ZnS como estudado e confirmado por Wang e colaboradores [24].

3.2.2 TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S

No tópico subsequente serão apresentados os resultados experimentais relativos à caracterização estrutural, morfológica e ótica, das nanopartículas de Ag_2S e dos TNTs decorados com as mesmas. Os TNTs decorados, assim como as nanopartículas de Ag_2S , apresentavam uma coloração negra.

3.1.1.3 Caracterização estrutural e morfológica

Na Figura 3.8 apresenta-se o difractograma de raio-X de pós das nanopartículas de Ag_2S preparadas, amostra nano Ag_2S .

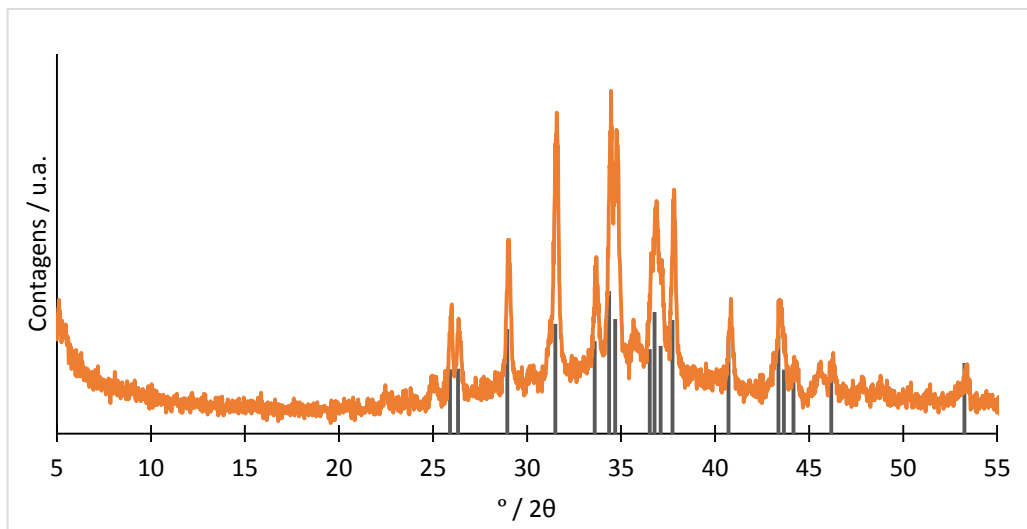


Figura 3.7 - Difractograma de raio-X de pós das nanopartículas de Ag_2S preparadas.

A análise do difractograma de raio-X de pós apresentado na Figura 3.7 permite concluir que o composto sintetizado é cristalino. As intensidades e posições dos picos

observados no difractograma foram comparados com os picos e intensidades existentes na literatura, segundo a ficha JCPDS-ICDD nº 14-0072, concluindo-se que o composto sintetizado corresponde à forma cristalina α -*acanthite* do Ag_2S , Anexo 1.

A amostra de Ag_2S preparada foi seguidamente analisada por TEM e as imagens encontram-se apresentadas na Figura 3.8.

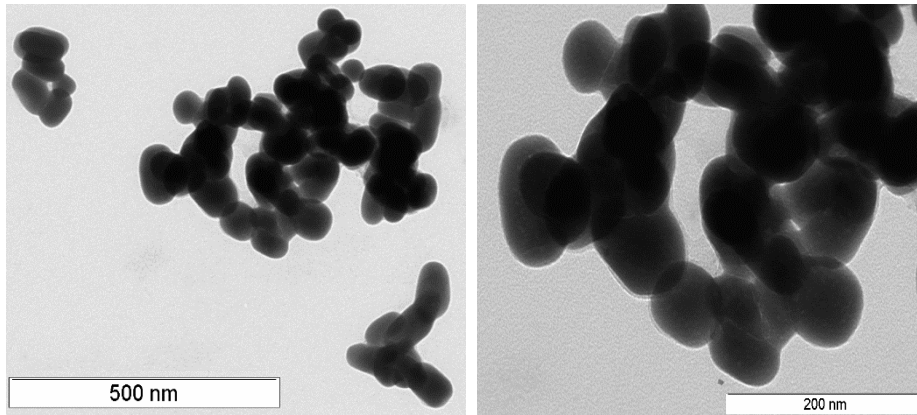


Figura 3.8 - Imagens de TEM das nanopartículas de Ag_2S .

Nas imagens de TEM é possível observar que as nanopartículas de Ag_2S sintetizadas apresentam uma forma arredondada com um diâmetro médio $\langle d \rangle = 76.60 \pm 12.52$ nm. As imagens sugerem que as nanopartículas de Ag_2S tendem a aglomerar-se, uma vez que não foi possível observar uma única nanopartícula isolada.

Na Figura 3.9 apresentam-se as imagens de TEM e difractograma de raio-X de pós da amostra $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ sintetizada para um período de refluxo de 4 horas.

A análise de resultados, apresentados na Figura 3.9, permite concluir que o difractograma de raio-X de pós do composto $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ mantém o mesmo perfil de difractograma das nanopartículas de Ag_2S , Figura 3.7, complementado com os picos característicos dos TNTs. Esta conclusão é corroborada pela comparação dos picos do difractograma com os picos da literatura, ficha JCPDS-ICDD nº 14-0072, não se observando quaisquer desvio.

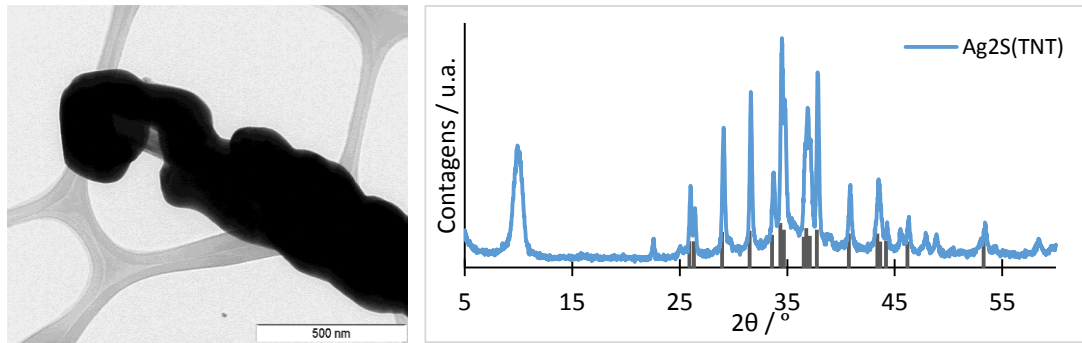


Figura 3.9 - Imagem TEM e difratograma de raio-X de pós da amostra $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ - período de refluxo 4 horas.

Apesar de para valores de 2θ superiores a 12° os picos característicos dos TNTs estarem mascarados pela presença dos picos característicos do Ag_2S , é possível confirmar que os TNTs foram preservados no processo de decoração uma vez que o pico relativo a distância interplanar característica dos TNTs, ao valor de 9.5° , pode ser claramente identificado.

Este pico apresenta um desvio significativo, aproximadamente 1° , quando comparado com valor observado para os TNTs ou $\text{ZnS}(\text{TNT})$. Este fenômeno é justificado devido à existência de Ag_2S à superfície dos TNTs. Os raios X ao interagirem com a camada de Ag_2S , são refratados fazendo variar o ângulo θ de incidência refletindo-se num desvio da posição do pico no difratograma.

Após observação das imagens de TEM concluiu-se que o objetivo de sintetizar nanopartículas de Ag_2S não foi atingido pois é visível uma camada densa de Ag_2S recobrindo os TNTs, resultado de uma decoração excessiva dos mesmos. Com o objetivo de tentar superar esta limitação realizou-se um estudo na qual se fez variar o tempo de refluxo, 3 e 4 horas, e a quantidade de precursor, dietilditiocarbamado de prata, utilizados durante a decoração dos TNTs.

Iniciou-se então este estudo com a variação do tempo de refluxo. Na Figura 3.10 encontram-se duas imagens de TEM, cujas sínteses das amostras de $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ – A e B são idênticas fazendo-se apenas variar o tempo de refluxo, 3 e 4 horas respectivamente. Simultaneamente a quantidade de precursor de Ag_2S utilizada foi reduzida para $\frac{1}{4}$ do valor inicialmente usado.

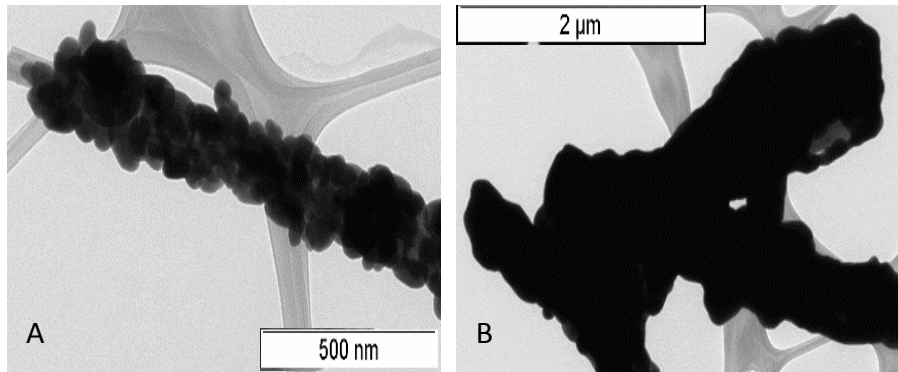


Figura 3.10 - Imagens TEM das amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 25%. A – 3 horas em refluxo B – 4 horas em refluxo.

Quando comparadas as imagens A e B é possível observar uma diferença significativa na morfologia apresentada por ambos os TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S . A imagem A permite observar uma menor aglomeração das nanopartículas de Ag_2S quando comparada com B. Observa-se também uma camada menos densa destas nanopartículas em A quando comparada com B.

Quando comparadas as imagens de TEM apresentadas na Figura 3.9 e Figura 3.10 – B não se observam grandes diferenças na morfologia apresentada pelos TNTs decorados com Ag_2S apesar de ter sido utilizado $\frac{1}{4}$ da quantidade de precursor das nanopartículas de Ag_2S .

Esta observação permite concluir que o tempo de refluxo é um fator importante na síntese de nanopartículas. Contudo permite também concluir que a quantidade de precursor de nanopartículas de Ag_2S utilizado ainda ser excessiva. É possível então concluir que o tempo de decoração mais adequado para sintetizar as nanopartículas de Ag_2S será de 3 horas sendo este o valor de referência utilizado durante a preparação das restantes amostras.

Com o objetivo de diminuir ainda mais o efeito de aglomeração das nanopartículas de Ag_2S estudou-se com mais detalhe o efeito da variação da quantidade de precursor do semiconductor na decoração dos TNTs. Na Figura 3.11 encontram-se imagens de TEM das amostras de $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 5% para um período de refluxo de 3 horas.

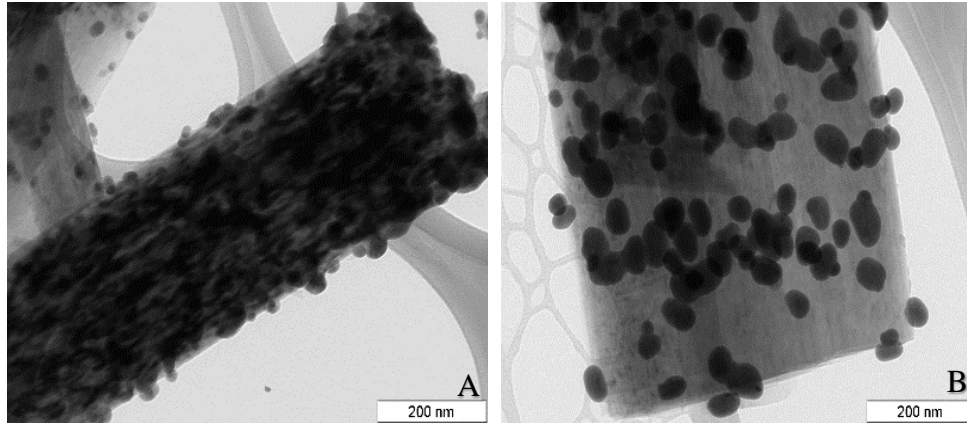


Figura 3.11 - Imagens TEM das amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 5% 3horas (A) e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% 3horas (B).

As imagens de TEM das amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 5% e 10% para um período de refluxo de 3 horas evidenciam que os TNTs se encontram homogeneamente decorados sem que se observe uma aglomeração exagerada das nanopartículas de Ag_2S . Apesar das imagens serem muito semelhantes, o tamanho das nanopartículas observadas na imagem A e B são bastante diferentes. A amostra $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 5%3h e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%3h apresentam dimensões de partículas de $\langle d \rangle = 20.455 \pm 6.19 \text{ nm}$ e $\langle d \rangle = 47.36 \pm 7.71 \text{ nm}$ respectivamente.

Na Figura 3.12 apresentam-se os difractogramas de raio-X de pós correspondentes às amostras de TNTs decoradas com nanopartículas de Ag_2S fazendo variar a quantidade de precursor utilizado na decoração.

É possível observar que, apesar da variação da concentração de precursor do semicondutor, os difractogramas de raio-X de pós são todos sobreponíveis não apresentando qualquer diferença em relação à posição dos picos característicos das nanopartículas de Ag_2S . A variação na intensidade dos picos observados é diretamente proporcional à concentração de Ag_2S uma vez que quanto maior for a quantidade de nanopartículas na superfície dos TNTs maior será a interação da radiação com os planos de reflexão característicos do Ag_2S , aumentando assim as contagens no difractograma.

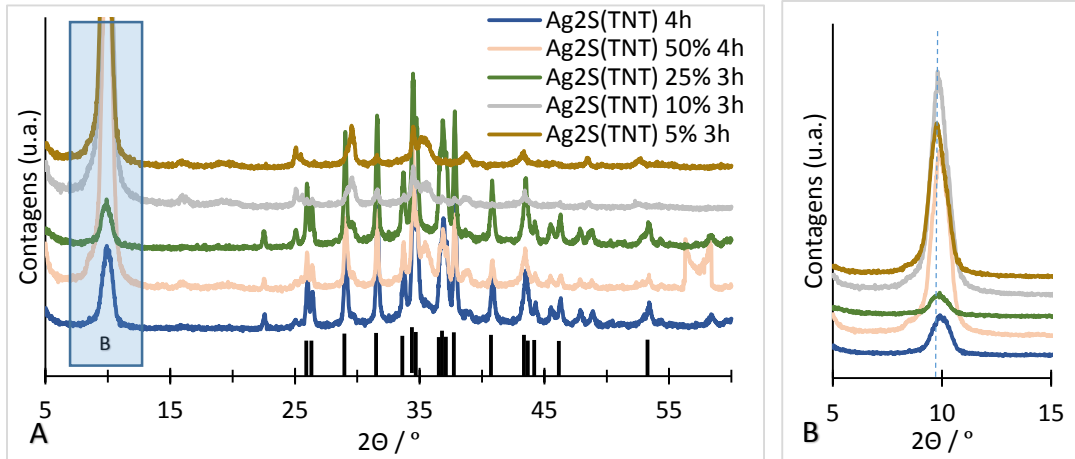


Figura 3.12 – A - Difratograma de raio-X dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S para 100 e 50% (4 horas), 25, 10 e 5% (3 horas), B - ampliação do retângulo apresentado na figura A.

No entanto, observa-se uma pequena diferença na posição do pico valor de $2\theta - 9.5^\circ$ característico da distância interplanar dos TNTs decorados. A variação de $\pm 0.2^\circ$ entre as amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}) - 9.642^\circ$ e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}) 5\% 3\text{h} - 9.403^\circ$ reflete uma pequena variação na distância entre as camadas internas da estrutura dos TNTs.

Pela análise destes resultados pode concluir-se que para uma quantidade que é 5 e 10% da quantidade inicial de precursor das nanopartículas de Ag_2S e para um período de refluxo de 3 horas, a decoração dos TNTs foi conseguida com sucesso. Para efeitos de decoração, a quantidade ideal será os 10% da quantidade de precursor das nanopartículas de Ag_2S inicial sendo essa, a quantidade a ser utilizada na co-decoração dos TNTs.

3.1.1.4 Caracterização ótica

Os ensaios de refletância difusa dos TNTs decorados com as nanopartículas de Ag_2S mostraram-se todos semelhantes pelo que irá ser apresentado um gráfico da fun-

ção Kubelka Munk em função do comprimento de onda assim como o tratamento res-
petivo para determinação da energia de hiato ótico da amostra que se concluiu ser a
mais adequada para a realização da fotocatalise - $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% 3horas, Figura 3.13,
apresentando-se os restantes resultados no Anexo 3.

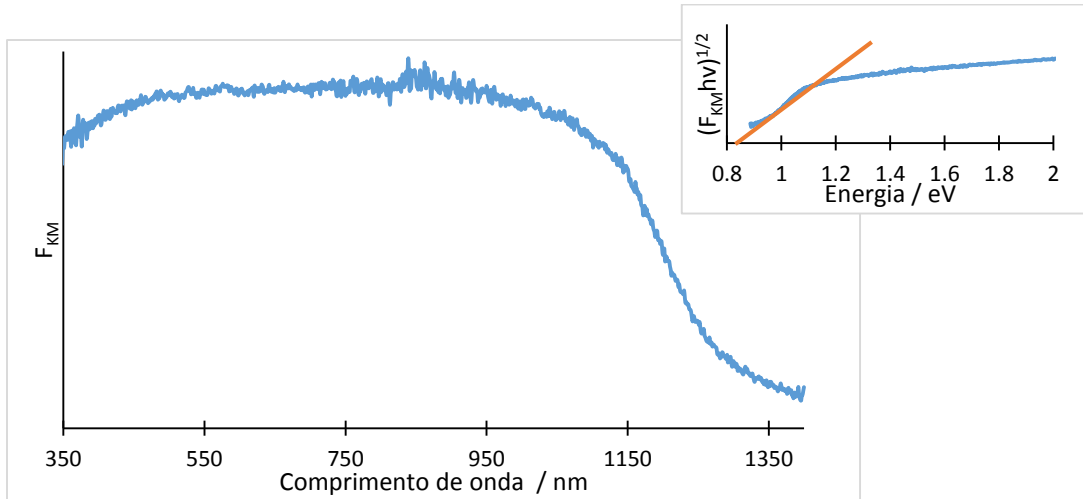


Figura 3.13 - Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% 3h e traçado o gráfico (f_{km}) vs. (hv) .

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de energia de hiato ótico obtidos para as diversas amostras de TNTs decoradas com nanopartículas de Ag_2S . Os valores apresentados na Tabela 3.2 foram determinados considerando as transições de energia de hiato ótico indiretas seguindo os procedimentos apresentados no Anexo 2.

Os valores de energia de hiato ótico obtidos para as amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 50% 4h são congruentes com o valor reportado na literatura, de 0.9 - 1.05 eV [49]. A camada densa de Ag_2S em torno dos TNTs semelhante a uma amostra macrocristalina permitiu uma comparação com o valor reportado na literatura para o sulfureto macrocristalino.

Da análise da Figura 4.13 não é possível observar-se um padrão de degradação do fenol. A formação de hidroquinona, benzoquinona, catecol e resorcinol é diferente

dependendo do catalisador utilizado. Comparando as cinéticas de formação da hidroquinona, Figura 4.13 – A, quando utilizados os catalisadores TNTs e nanoAg₂S, observa-se um máximo na concentração de hidroquinona formada ao minuto 30. Neste tempo, evidencia-se uma maior concentração de hidroquinona na solução quando utilizado o nanoAg₂S em comparação com a concentração existente na solução obtida por utilização dos TNTs como fotocatalisador. Por outro lado, para o resorcinol e catecol, Figura 4.13 – C, observa-se o efeito contrário, ou seja, evidencia-se uma maior concentração de resorcinol e catecol quando utilizados os TNTs como catalisador em comparação com nanoAg₂S após 45 minutos de irradiação de solução.

Tabela 3.2 - Valores de hiato ótico para as diferentes amostras de TNTs decoradas com nanopartículas de Ag₂S preparadas.

Energia do hiato ótico / eV	
nanoAg ₂ S	0.89
Ag ₂ S(TNT)	0.91
Ag ₂ S(TNT) 50% 4h	1.01
Ag ₂ S(TNT) 25% 4h	0.90
Ag ₂ S(TNT) 10% 4h	0.88
Ag ₂ S(TNT) 25% 3h	0.86
Ag ₂ S(TNT) 10% 3h	0.85
Ag ₂ S(TNT) 5% 3h	0.84

Para as restantes amostras, o valor de energia de hiato ótico encontra-se desviado, para valores de energia mais baixos, quando comparado com o hiato ótico do semicondutor macrocristalino. Este comportamento está associado à diminuição do tamanho da partícula.

3.2.3 TNTs co-sensibilizados com nanopartículas de ZnS e Ag₂S

Antes de apresentar qualquer resultado experimental obtido nesta secção é importante relembrar algumas características das nanopartículas escolhidas para as co-decorações. Desta forma, relembra-se que, nas condições de síntese utilizadas durante a realização deste trabalho experimental:

- as nanopartículas de ZnS tendem a apresentar tamanhos de partícula muito pequenos (aproximadamente 7 nm), homoganeamente distribuídas. Estas foram escolhidas com o objetivo de estabilizar a carga à superfície do catalisador, diminuindo a taxa de recombinação eletrônica por introdução de níveis energéticos intermédios entre a BV e a BC.
- as nanopartículas de Ag₂S, com tamanho de partículas ligeiramente superiores (52 nm) tendem a nuclear próximas umas das outras formando aglomerados quase macrocristalinos. Quando na presença de TNTs, nas condições de síntese otimizadas, 0.03 mM de precursor (Ag[(C₂H₅)₂NCS₂]) e 3 horas de refluxo, esta aglomeração é minimizada observando-se um crescimento homogéneo na superfície dos TNTs. Estas nanopartículas foram escolhidas com o objetivo de desviar a banda de absorção para a região da radiação visível tentando-se aproveitar mais eficazmente a radiação solar.

Com o objetivo de melhor compreender a influência da presença das nanopartículas de ZnS e Ag₂S neste sistema serão também caracterizadas estrutural e morfológicamente nanopartículas, preparadas por adição simultânea dos dois precursores (Ag₂S+ZnS), nanopartículas core shell ZnS(Ag₂S), preparadas por adição do precursor de ZnS uma hora após o início da síntese das nanopartículas de Ag₂S, e nanopartículas de Ag₂S(ZnS), preparadas por adição do precursor de Ag₂S uma hora após o início da síntese das nanopartículas de ZnS (ver detalhes de preparação no capítulo 2).

3.1.1.5 Caracterização estrutural e morfológica

Na Figura 3.14 são apresentados os difractogramas de raio-X de pós e imagens de TEM das amostras nano($\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}$) e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$. Tendo esta última sido preparada por adição simultânea dos precursores de Ag_2S e ZnS com os TNTs.

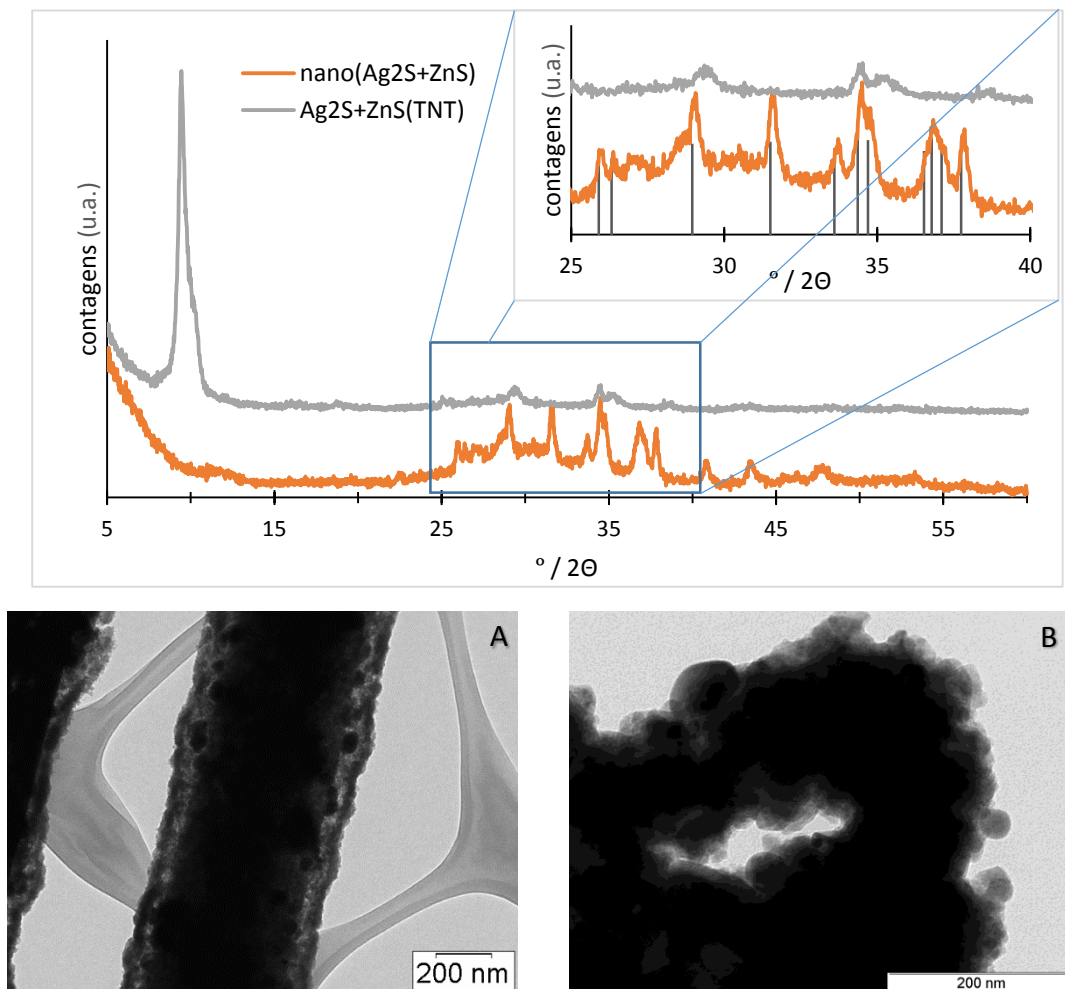


Figura 3.14 - Difractograma de raio-X de pós e imagens de TEM das amostras $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ e nano($\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}$) (A – $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ e B – nano($\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}$))

O difractograma de raio-X de pós da amostra nano($\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}$) sugere a existência de ambas as nanopartículas, Ag_2S e ZnS , no composto sintetizado. É possível observar no difractograma de raio-X apresentado na Figura 3.14 a banda característica

das nanopartículas de ZnS entre os valores $2\theta - 25$ e 35° e os picos típicos das nanopartículas do Ag_2S .

Contrariamente ao perfil de difractograma de raio-X apresentado pela amostra $\text{nano}(\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS})$, a amostra $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ não apresenta, de forma evidente, os picos bem definidos, característicos das nanopartículas de Ag_2S , ou a lomba característica das nanopartículas de ZnS com o qual se tentou efetuar a decoração dos TNTs, realçando-se apenas o pico ao valor $2\theta - 9,5^\circ$ característico da distância interplanar das camadas internas dos TNTs. Assim como observado no tópico 3.1.1.3 – Caracterização estrutural e morfológica dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S , observa-se novamente um desvio significativo, aproximadamente 1° , quando comparado com valor observado para os TNTs, sendo por isso, justificado da mesma forma.

As imagens de TEM, Figura 3.14 – A, confirmam o sucesso da decoração: as nanopartículas de Ag_2S e ZnS encontram-se uniformemente distribuídas à superfície dos TNTs, observando-se um crescimento homogêneo dos 2 tipos de nanopartículas. No caso da amostra $\text{nano}(\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS})$, Figura 3.14 – B, observa-se um camada homogênea de nanopartículas de Ag_2S e, a rodear as mesmas, as nanopartículas de ZnS.

Na Figura 3.15 são apresentados os difractogramas das nanopartículas de tipo core shell, $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.

Os difractogramas de raio-X das amostras de tipo core shell $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$ apresentam um perfil característico que sugere a existência de ambas as estruturas cristalinas, Ag_2S e ZnS, nas amostras sintetizadas. É possível observar a banda larga e mal definida atribuída às nanopartículas de ZnS entre os valores $2\theta - 25$ e 35° e os picos característicos das nanopartículas do Ag_2S .

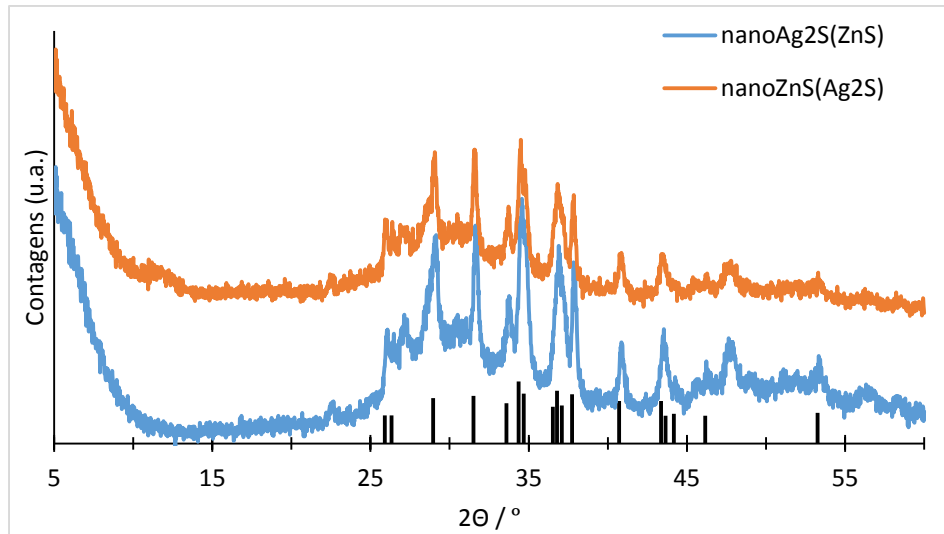


Figura 3.15 - Difractogramas de raio-X de pós das amostras core shell nanoAg₂S(ZnS) e nanoZnS(Ag₂S)

Na Figura 3.16 estão apresentadas as imagens TEM das amostras nanoAg₂S(ZnS) e nanoZnS(Ag₂S).

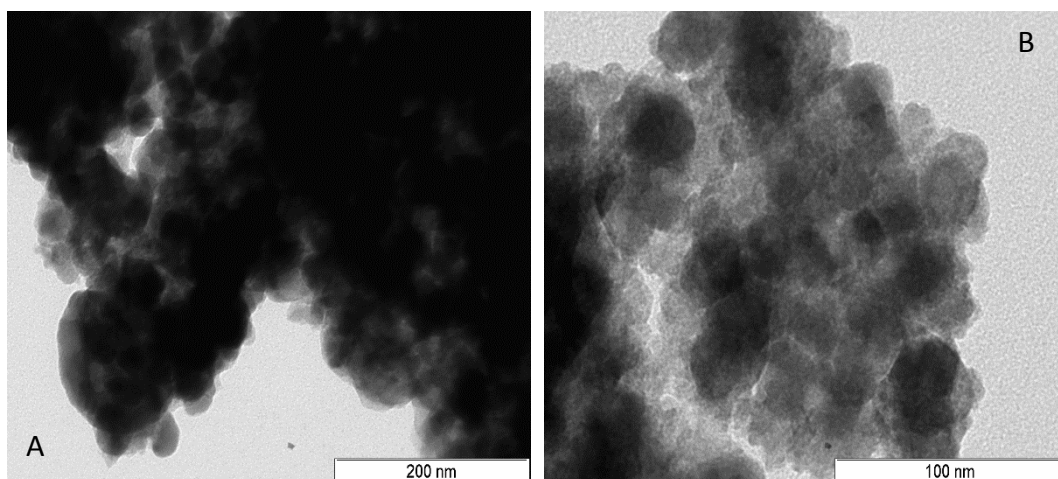


Figura 3.16 – Imagens de TEM das amostras A - nanoAg₂S(ZnS) e B - nanoZnS(Ag₂S)

Apesar dos difractogramas serem praticamente idênticos, as imagens de TEM das nanopartículas nanoAg₂S(ZnS) e nanoZnS(Ag₂S) preparadas mostraram-se bas-

tante diferentes. Em A é possível observar uma aglomeração característica das nanopartículas de Ag_2S não sendo muito clara a existência de nanopartículas de ZnS . Por outro lado, em B, observa-se claramente a decoração das nanopartículas de Ag_2S com nanopartículas de ZnS . Os tamanhos de nanopartículas determinados para ambas as amostras mostram-se concordantes com os valores determinados anteriormente para as nanopartículas isoladas. Apresentam-se na Tabela 3.3 as dimensões das nanopartículas determinadas para ambas as amostras.

Tabela 3.3 – Dimensões das nanopartículas de Ag_2S e ZnS das amostras $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.

Amostra	Dimensão das nanopartículas Ag_2S / nm	Dimensão das nanopartículas ZnS / nm
$\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$	39 ± 11	6 ± 1.2
$\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$	42 ± 13	5 ± 0.9

Com objetivo de caracterizar, em termos elementares, as amostras sintetizadas foram registados os espectros de energia dispersiva de raio-X, EDS. Na Figura 3.17 apresenta-se o espectro de EDS da amostra $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.

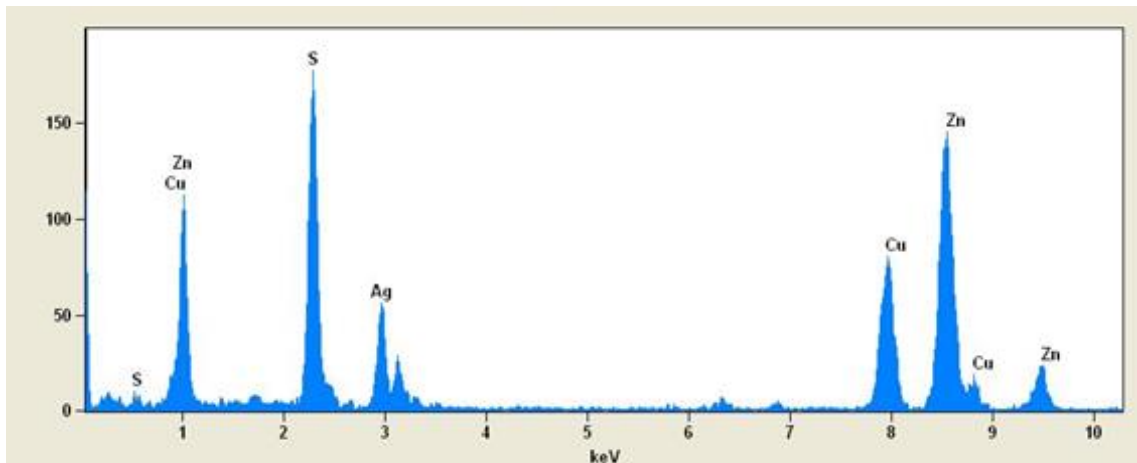


Figura 3.17 - Espectro de energia dispersiva de raio-X da amostra $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$.

Nesta e em todas as amostras foram observados os picos relativos aos elementos zinco, enxofre e prata. É importante realçar que os ensaios de análise elementar se realizam usando um suporte de cobre, pelo que o sinal do mesmo aparece no espectro. Assim, pode concluir-se que as amostras não apresentam outros elementos exceto os esperados, sugerindo que a síntese foi conseguida sem impurezas.

Na Figura 3.18 são apresentados os difractogramas dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S e ZnS simultaneamente ($\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$). As amostra foram sintetizadas por:

- $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ – Adição do precursor das nanopartículas de Ag_2S e TNTs simultaneamente. Posteriormente, passado 1 hora do início do refluxo, adição do segundo precursor das nanopartículas de ZnS .
- $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ - Adição do precursor das nanopartículas de ZnS e TNTs simultaneamente. Posteriormente, passado 1 hora do início do refluxo, adição do segundo precursor das nanopartículas de Ag_2S .
- $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ – Adição dos precursores das nanopartículas de ZnS e Ag_2S simultaneamente aos TNTs.

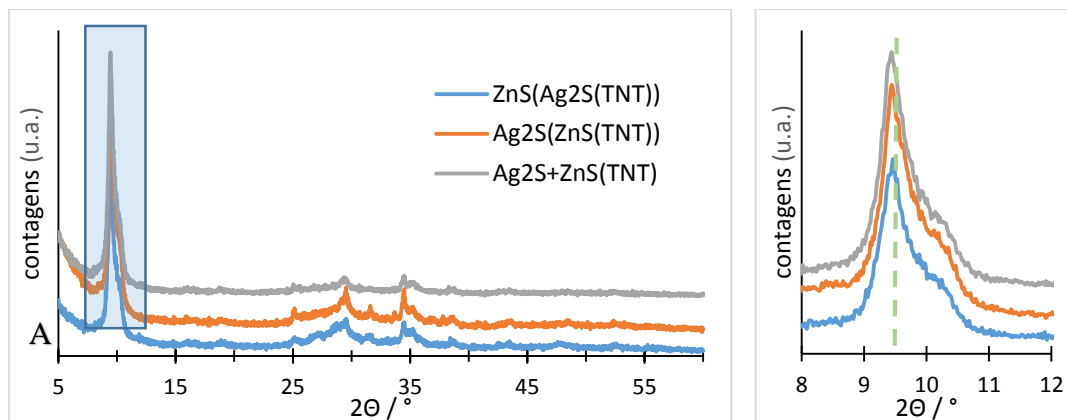


Figura 3.18 - Difractogramas raio-X das amostras $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ – A. Ampliação da área destacada.

Os difractogramas dos TNTs decorados com as nanopartículas de Ag_2S e ZnS apresentados na Figura 3.18 são semelhantes sendo possível sobrepor os perfis, não

sendo observadas diferenças entre eles. Na ampliação da área destacada é possível observar que não se evidencia um desvio do pico correspondente à distância interplana das camadas internas dos TNTs ao valor $2\theta - 9.5^\circ$ independentemente do método de síntese utilizado.

Na Figura 3.19 e Figura 3.20 são apresentadas as imagens TEM das amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$.

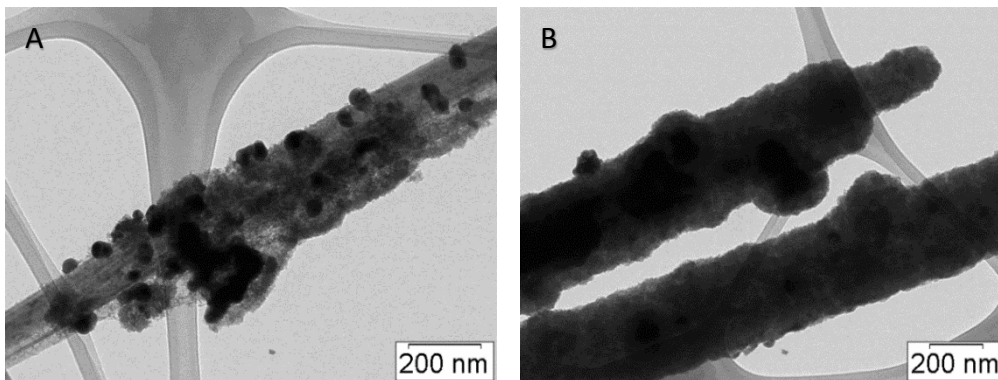


Figura 3.19 - Imagens TEM das amostras A - $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ e B - $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$.

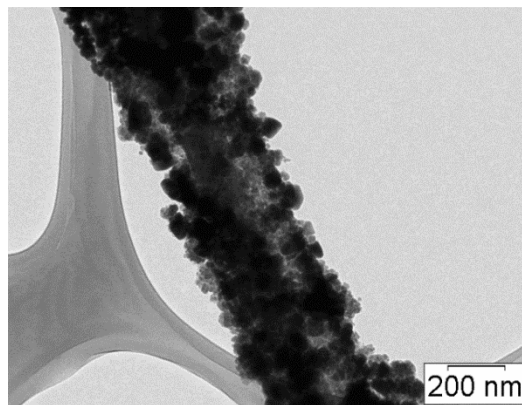


Figura 3.20 - Imagens TEM da amostra $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$.

Na imagem A apresentada na Figura 3.19, a amostra $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, onde se adicionaram os TNTs e os dois precursores dos semicondutores simultaneamente, é observável uma distribuição homogênea de ambas as nanopartículas, Ag_2S e ZnS , à superfície dos TNTs. Da mesma forma, em B - $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$, cuja decoração dos

TNTs se iniciou com a adição do precursor das nanopartículas de Ag_2S sendo posteriormente (uma hora depois do início do refluxo) adicionado o precursor das nanopartículas de ZnS , observa-se um segundo revestimento dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S , por nanopartículas de ZnS . Assim como na imagem B, na imagem apresentada na Figura 3.20, observa-se o mesmo efeito. No entanto invertem-se as posições das nanopartículas, isto é, observa-se uma decoração dos TNTs pelas nanopartículas de ZnS e à sua superfície, pelas nanopartículas de Ag_2S .

Em suma, as imagens TEM das amostras preparadas, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, mostram que as decorações foram conseguidas com sucesso. Observam-se diferentes morfologias associadas aos diferentes métodos de síntese utilizados. Apresentam-se, na Tabela 3.4, os tamanhos de partícula medidos para as amostras sintetizadas. Estes são congruentes com os valores reportados nos tópicos anteriores indicando que o processo de crescimento das nanopartículas de ZnS e Ag_2S são independentes, não se observando uma variação significativa na dimensão das partículas com a variação do tempo e da ordem de adição dos precursores de ambos os semicondutores.

Tabela 3.4 - Dimensões das nanopartículas de Ag_2S e ZnS das amostras $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$.

Amostra	Dimensão das nanopartículas Ag_2S / nm	Dimensão das nanopartículas ZnS / nm
$\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$	41 ± 14	7 ± 1.8
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$	38 ± 13	7 ± 2.1
$\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$	42 ± 15	7 ± 1.6

3.1.1.6 Caracterização ótica

Todas as amostras preparadas contendo Ag_2S apresentam uma coloração negra, nomeadamente $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$, $\text{nanoAg}_2\text{S}+\text{ZnS}$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$.

Na Tabela 3.5 apresentam-se os valores de energia de hiato ótico determinados para as amostras referenciadas na frase anterior.

Tabela 3.5 - Valores de hiato ótico para as amostras $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$, $\text{nanoAg}_2\text{S}+\text{ZnS}$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$.

Energia do hiato ótico / eV	
$\text{nano}(\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS})$	0.87
$\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$	0.85
$\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$	0.92
$\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$	0.99
$\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$	0.91
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$	0.98

Na Figura 3.21 são apresentadas as funções Kubelka-Munk em função do comprimento de onda para as amostras sintetizadas.

Assim como observado no tópico anterior, 3.1.1.4 – Caracterização ótica dos TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S , a banda de absorção característica destes materiais ocorre perto dos 1200 nm, motivo pelo qual estes materiais apresentam uma coloração negra. A análise de todos os espectros apresentados na Figura 3.21 permite concluir que a absorção das diferentes amostras é dominada pela absorção do Ag_2S . Desta forma, não é possível observar a energia de hiato ótico característico dos TNTs ou das nanopartículas de ZnS devido à coloração negra característica das nanopartículas de Ag_2S , sobrepondo-se à absorção destas espécies.

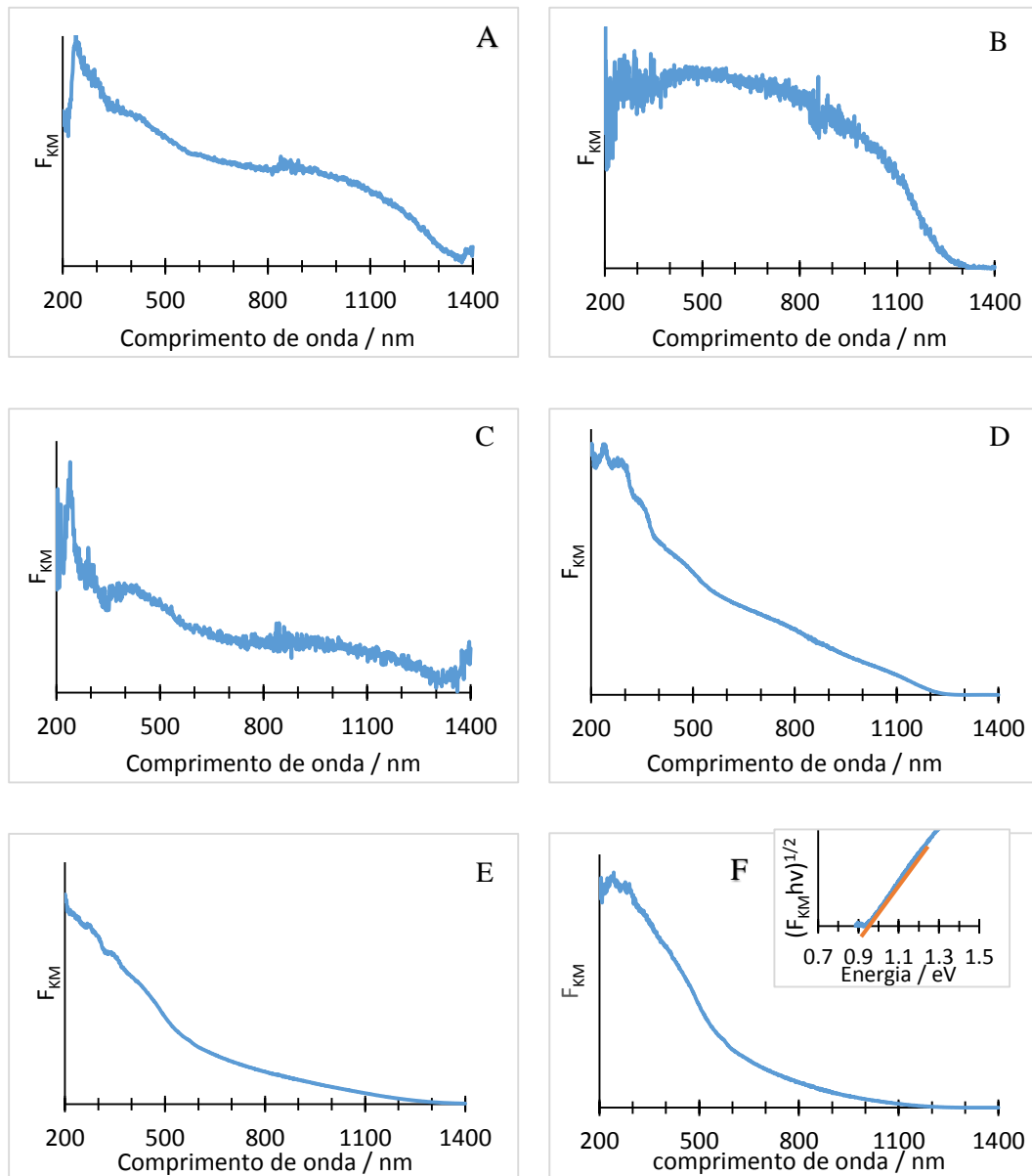


Figura 3.21 - Função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda das amostras nanoZnS(Ag₂S) - A, nanoAg₂S(ZnS) - B, nano(Ag₂S+ZnS) - C, ZnS(Ag₂S(TNT)) - D, Ag₂S(ZnS(TNT)) - E e Ag₂S+ZnS(TNT) - F e gráfico (f_{km}) vs $(h\nu)$ para a amostra Ag₂S+ZnS(TNT).

As energias de hiato ótico determinadas para todas as espécies estudadas neste tópico, considerando uma transição direta, estão de acordo com os valores reportados na literatura 0.9-1.05 eV [49].

Quando comparados os valores de energias de hiato ótico das nanopartículas nano($\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}$) e TNTs decorados - $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ é possível observar uma diferença de 0.02 eV entre os valores de energia de hiato ótico das amostras. Esta observação é justificada pela existência dos TNTs como suporte para crescimento de ambas as nanopartículas, resultando na formação de nanopartículas mais pequenas que apresentam um pequeno desvio no valor de energia de hiato ótico como justificado no tópico 3.1.1.1.

Por outro lado, quando comparados os valores de energia de hiato ótico das amostras $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, as diferenças são justificadas pela presença das nanopartículas de ZnS a cobrir as nanopartículas de Ag_2S . A diminuição das nanopartículas de Ag_2S pela existência dos TNTs como fator de nucleação e posterior decoração das mesmas com ZnS resulta num desvio para o azul na banda de absorção como observado anteriormente no tópico 3.1.1.4, confirmando também que os valores obtidos encontram-se de acordo com os tamanhos de partícula obtidos. As diferenças nas energias de hiato ótico das amostras $\text{nanoAg}_2\text{S}(\text{ZnS})$ e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ são idênticas as apresentadas na frase anterior, sendo desta forma, justificadas da mesma forma.

Em suma, estes resultados mostram que através do processo de decoração de TNTs com semicondutores nanocristalinos podem ser preparados novos materiais nanocompósitos inovadores, com propriedades óticas novas e/ou pré-definidas que apresentam absorção numa gama mais alargada do espectro eletromagnético.

Capítulo 4

Ensaaios de fotocatalise

Como descrito no tópico 2.3 – Ensaio de degradação fotocatalítica, todos os catalisadores utilizados durante os ensaios de fotocatalise foram mantidos em contacto com as soluções a degradar no escuro e em agitação constante. Este processo (adsorção) realizou-se durante um período de 30 ou 60 minutos iniciando-se posteriormente a degradação fotocatalítica do TA ou fenol, por incidência da radiação UV-vis.

O processo de adsorção foi realizado com o objetivo de se atingir um equilíbrio químico de adsorção entre os catalisadores e a solução a degradar. Este é apresentado graficamente, quando considerado conveniente, com a notação de -10 minutos.

4.1 Ácido tereftálico

Na Figura 4.1 relembra-se o mecanismo de degradação do TA. Este reage com os radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para produzir o ácido 2-hidroxitereftálico (2-HTA), um produto fluorescente.

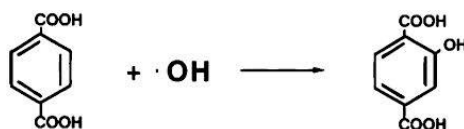


Figura 4.1 - Mecanismo de degradação do ácido tereftálico.

A degradação do TA foi realizada como meio de quantificação da eficiência fotocatalítica, por determinação da quantidade de radicais hidroxilo formados pelo catalisador em solução aquosa.

4.1.1 Fotólise

Para efeitos de comparação foi estudada a interação da radiação com uma solução de TA sem qualquer tipo de catalisador (fotólise). Na Figura 4.2 são apresentados os espectros de excitação e emissão do 2-HTA obtidos durante 30 minutos de irradiação.

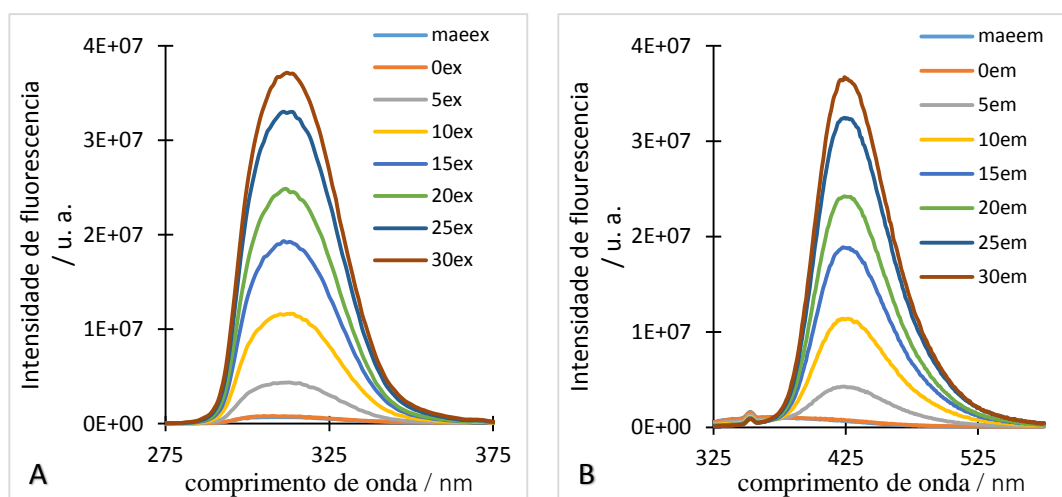


Figura 4.2 - Espectros de excitação e emissão (A e B respectivamente) da formação do 2-HTA proveniente da degradação do ácido tereftálico ao longo de 30 minutos de irradiação.

Os perfis dos espectros de excitação e emissão são idênticos variando apenas o comprimento de onda ao qual o composto absorve (315 nm) ou emite (425 nm) a radiação. O mesmo resultado foi observado para todas as fotocatalises realizadas variando apenas a intensidade de fluorescência.

Na Figura 4.3 apresenta-se o gráfico da cinética de formação do 2-HTA proveniente da degradação do TA ao longo do tempo na ausência de qualquer catalisador.

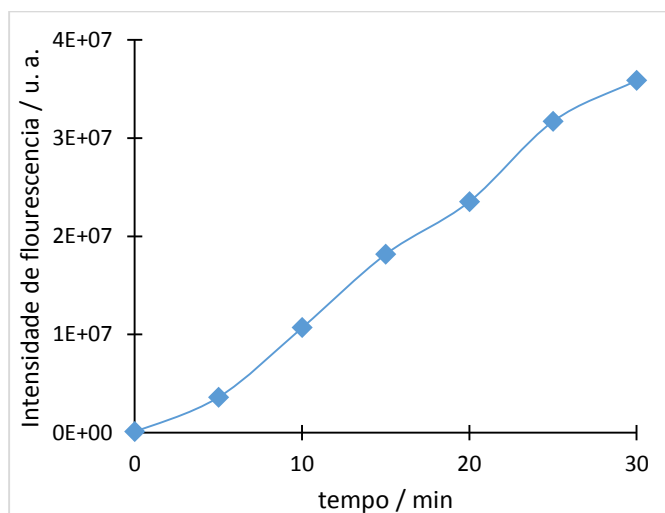


Figura 4.3 - Cinética de formação do 2-HTA proveniente da fotólise do ácido tereftálico durante 30 minutos.

A cinética de formação do 2-HTA relativa ao ensaio da fotólise, e de acordo com o reportado na literatura [53], evidencia que, mesmo sem qualquer tipo de catalisador, a radiação ultra violeta é suficientemente energética para promover a formação de radicais hidroxilo a partir das moléculas de água existentes no sistema reacional refletindo-se numa degradação do TA.

4.1.2 TNTs

Os TNTs preparados foram utilizados como catalisadores para promover a degradação do TA. Na Figura 4.4 apresentam-se as cinéticas de formação do 2-HTA, ao longo do tempo. Para efeitos de comparação, apresenta-se também os resultados obtidos na fotólise da mesma solução.

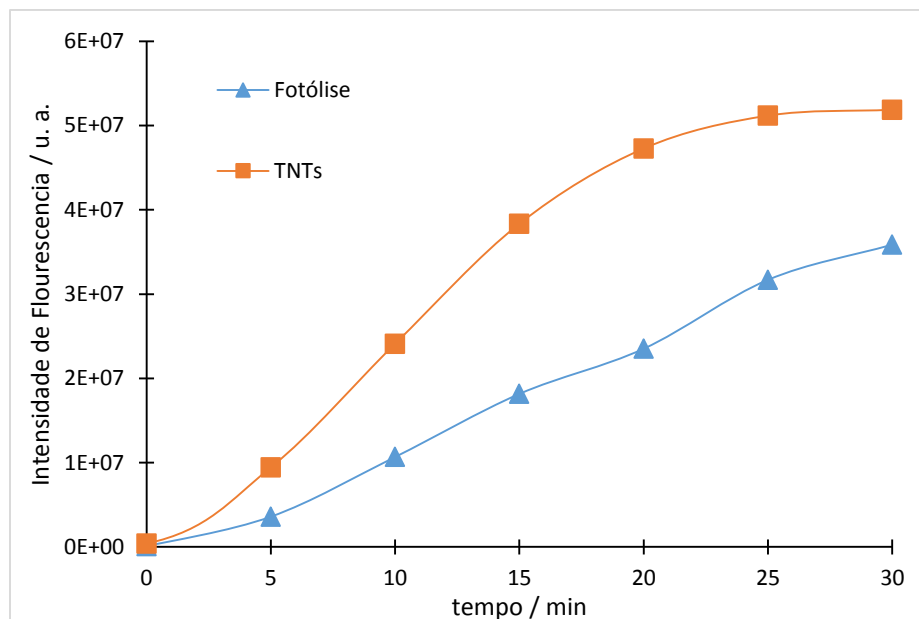


Figura 4.4 - Cinética de formação do 2-HTA utilizando como catalisador na amostra de TNTs sintetizado a uma temperatura de 200°C durante um período de 12 horas, assim como a fotólise.

Da análise deste gráfico é possível concluir que os TNTs demonstraram atividade catalítica durante o processo de fotodegradação do TA. Os resultados obtidos permitem concluir que os TNTs promovem a formação de um maior número de radicais hidroxilo observando-se um aumento de cerca de 45% da intensidade de radiação detetada por fluorescência ao fim de 30 minutos de irradiação, o que reflete uma aceleração significativa na degradação do TA quando comparada com a fotólise. Estes resultados permitem concluir que os TNTs apresentam atividade fotocatalítica. Durante este trabalho, estes serão considerados referência para os restantes catalisadores estudados.

4.1.3 TNTs decorados com nanopartículas de ZnS

Na Figura 4.5 apresenta-se a formação do composto 2-HTA durante a irradiação de uma solução de TA na presença dos fotocatalisadores nanoZnS, ZnS(TNT) e TNTs.

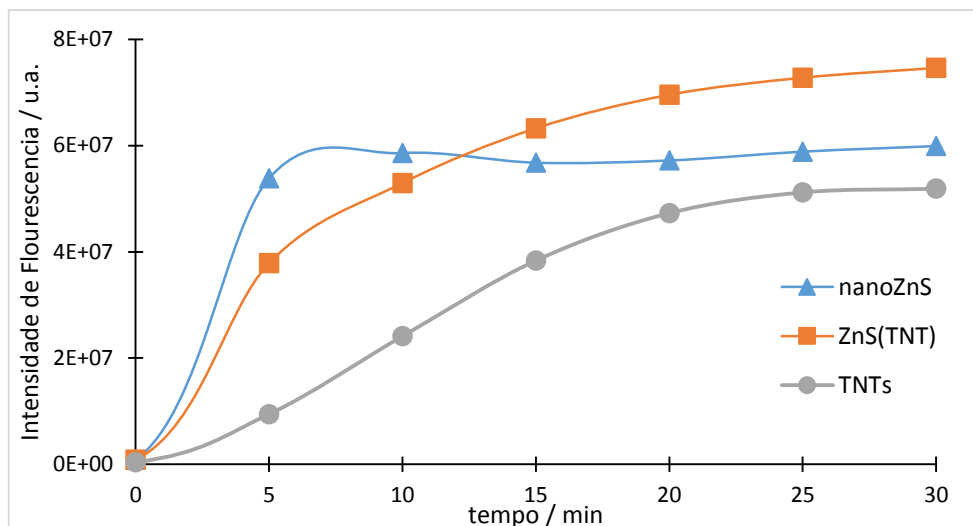


Figura 4.5 - Cinéticas de formação 2-HTA utilizando as amostras TNTs, nanoZnS e ZnS(TNT) como fotocatalisadores.

A análise do gráfico apresentado na Figura 4.5 permite concluir que tanto as nanopartículas de ZnS assim como os TNTs decorados com as mesmas demonstram uma atividade catalítica superior à apresentada pelos TNTs durante o processo de fotodegradação do TA.

Quando comparadas as cinéticas de formação do 2-HTA dos dois catalisadores referenciados na frase anterior com os TNTs, nomeadamente o nanoZnS e ZnS(TNT), evidencia-se um aumento de 12 e 42%, respetivamente, na intensidade de radiação detetada por fluorescência ao fim de 30 minutos de irradiação da solução.

Uma análise mais detalhada da Figura 4.5 evidencia, nos primeiros 5 minutos de irradiação da solução, uma clara diferença na quantidade de 2-HTA formado quando são utilizados os diferentes catalisadores. Esta observação permite concluir que quando são utilizadas as amostras nanoZnS e ZnS(TNT), amostras contendo ZnS, existe a formação de um maior número de radicais hidroxilo degradando mais rapidamente o TA.

Posterior ao momento referenciado no parágrafo anterior (5 minutos), a cinética de formação do 2-HTA quando utilizado o catalisador nanoZnS evidencia uma estabilização na intensidade de fluorescência ao longo do tempo. Esta observação sugere que a superfície do catalisador possa ter ficado indisponível para a reação, por exemplo por

envenenamento, refletindo-se na diminuição ou inibição da formação de radicais hidroxilo, inviabilizando a formação de 2-HTA.

Contrariamente, quando utilizado o catalisador ZnS(TNT), os resultados obtidos sugerem que a presença de nanopartículas de ZnS à superfície dos TNTs promove uma estabilização das cargas à superfície do fotocatalisador diminuindo a taxa de recombinação de cargas por introdução de níveis energéticos intermédio entre a BV e a BV, refletindo-se na formação de um maior número de radicais hidroxilo ao longo do tempo, tornando mais eficiente o processo de degradação fotocatalítico.

4.1.4 TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S

Na Figura 4.6 apresenta-se a formação do composto 2-HTA durante a irradiação de uma solução de TA na presença dos fotocatalisadores nano Ag_2S , Ag_2S (TNT) 10% e TNTs.

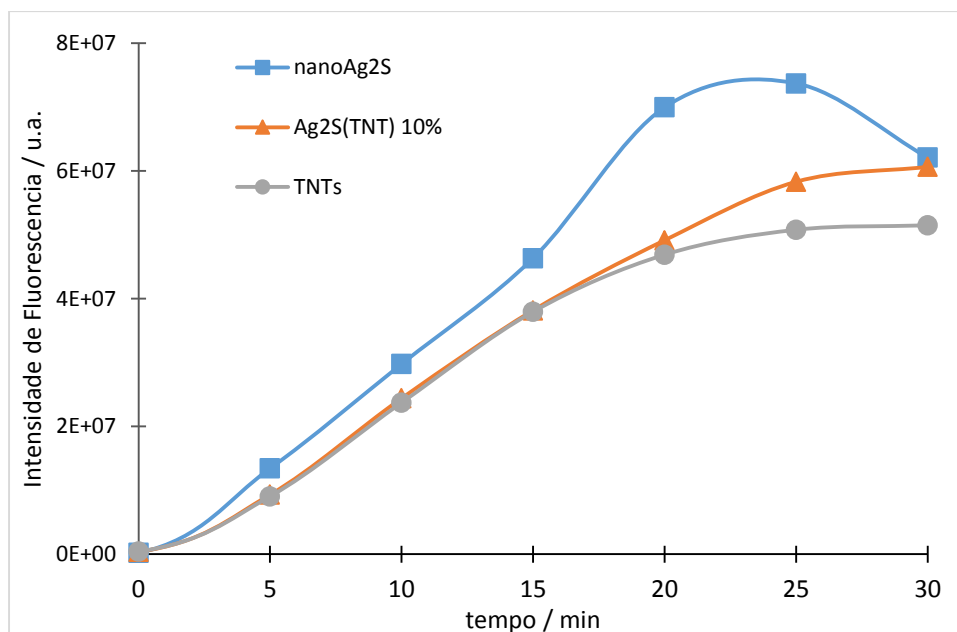


Figura 4.6 - Cinéticas de formação 2-HTA utilizando as amostras TNTs, Ag_2S (TNT) 10% e nano Ag_2S como fotocatalisadores.

A análise do gráfico apresentado na Figura 4.6 permite concluir que tanto as nanopartículas de Ag_2S como os TNTs decorados com as mesmas demonstram atividade catalítica durante o processo de fotodegradação do TA. Os perfis das cinéticas de formação de 2-HTA apresentam-se idênticos quando utilizados os fotocatalisadores TNTs, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% ou nanoAg_2S .

As cinéticas de formação do 2-HTA quando utilizados os catalisadores, nanoAg_2S e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ apresentam um aumento da intensidade da radiação fluorescente de 19 e 15% respetivamente, quando comparados com os resultados obtidos com os TNTs para um período de irradiação de 30 minutos. Os resultados sugerem que estes fotocatalisadores, nanoAg_2S e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%, aproveitam mais eficientemente a radiação (visível) devido à sua coloração negra dando origem a um maior número de radicais hidroxilo acelerando a conversão do TA em 2-HTA.

Analisando a cinética de formação do 2-HTA quando utilizado o nanoAg_2S como catalisador, evidencia-se um aumento da produção de radicais hidroxilo após os 15 mins de irradiação. No entanto é possível observar uma diminuição da concentração de 2-HTA após os 25 minutos de irradiação. Com o objetivo de explicar a diminuição na intensidade de fluorescência observada após os 25 minutos, sugere-se que o composto fluorescente 2-HTA é degradado noutro não fluorescente refletindo-se numa diminuição da concentração de 2-HTA, e como consequência, na intensidade de radiação fluorescente detetada. Outra possível explicação para o efeito observado será a adsorção do 2-HTA no catalisador observando-se o mesmo efeito sugerido anteriormente.

Na Figura 4.7 são apresentadas as variações ao longo do tempo da concentração do composto 2-HTA utilizando como catalisador as amostras $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 25%, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e nanoAg_2S . Este estudo foi realizado com o objetivo de estudar a atividade fotocatalítica destes fotocatalisadores quando se varia a concentração de nanopartículas de Ag_2S na superfície dos TNTs.

A análise do gráfico apresentado na Figura 4.7 e por comparação com os resultados apresentados na Figura 4.6, conclui-se que todos os fotocatalisadores estudados apresentam atividade fotocatalítica e perfis cinéticos de formação de 2-HTA semelhantes durante o processo de fotodegradação do TA.

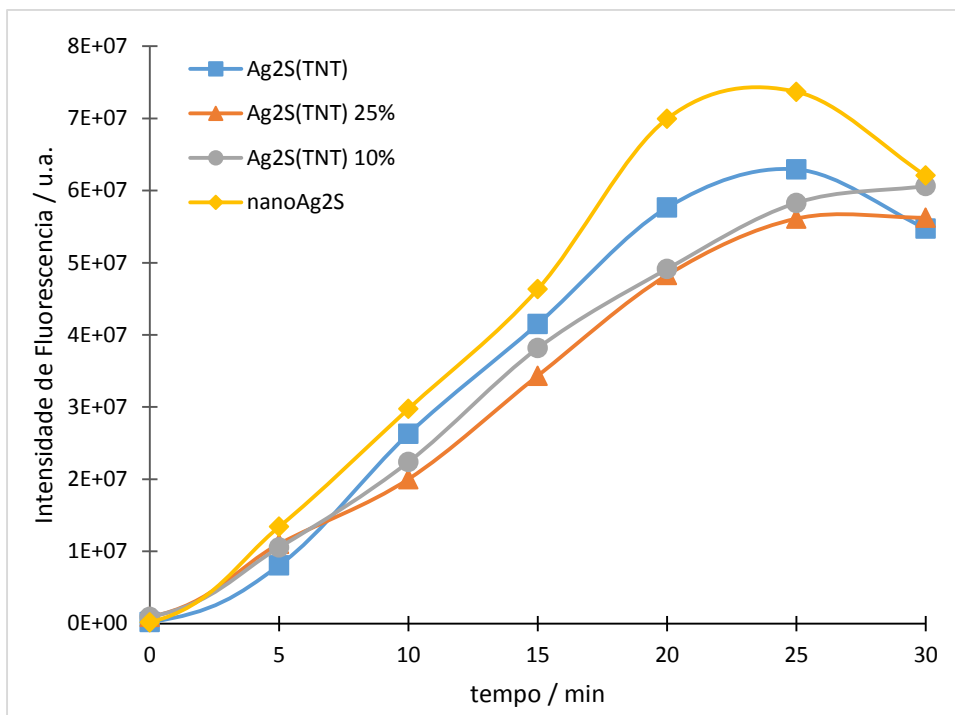


Figura 4.7 - Cinéticas de formação do composto 2-HTA utilizando como fotocatalisador o Ag₂S(TNT), Ag₂S(TNT) 25,10% e nanoAg₂S.

Uma análise mais detalhada da Figura 4.7 permite concluir que os perfis das cinéticas de formação de 2-HTA quando são utilizados os fotocatalisadores nanoAg₂S ou Ag₂S(TNT) são idênticos. Com o objetivo de justificar esta analogia recordam-se as imagens de TEM apresentadas no capítulo anterior. As nanopartículas de Ag₂S, Figura 3.8, apresentavam-se com uma forma arredondada com dimensões médias de 76 ± 12 nm. Por outro lado, o Ag₂S(TNT), Figura 3.9, apresentava-se como um nanotubo de titanato extremamente recoberto por uma camada densa de Ag₂S. A observação conjunta destas figuras sugere que o recobrimento excessivo dos TNTs mascara a atividade fotocatalítica dos mesmos. Desta forma é possível sugerir que a degradação do TA resulta maioritariamente da formação de radicais hidroxilo provenientes das nanopartículas de Ag₂S justificando a analogia dos perfis observados. Associado à morfologia observada nas imagens, estas sugerem uma diferença significativa nas áreas ativas para formação de radicais hidroxilo justificando desta forma a variação nas intensidades de fluorescência detetadas. Subramanian e colaboradores [54] estudaram este efeito com as nanopartículas de TiO₂

decoradas com nanopartículas de ouro evidenciando a importância da área ativa no processo fotocatalítico para formação de radicais hidroxilo.

Os perfis das cinéticas de formação de 2-HTA quando são utilizados os fotocatalisadores $\text{Ag}_2\text{S(TNT)}$ 10 e 25% são bastante semelhantes. A diferença de 7% nas intensidades de fluorescência observadas ao fim de 30 minutos de irradiação sugerem que a diminuição do tamanho de partícula do Ag_2S favorece o processo de formação de radicais hidroxilo justificado pelo mesmo estudo referenciado no parágrafo anterior [54].

É possível concluir que de entre as nanopartículas de Ag_2S e TNTs decorados com Ag_2S , o fotocatalisador que melhor atividade catalítica apresenta na reação em estudo é o $\text{Ag}_2\text{S(TNT)}$ 10%.

4.1.5 TNTs co-decorados com nanopartículas de Ag_2S e ZnS

De forma a estudar o efeito da presença simultânea de Ag_2S e ZnS , ambos na forma nanocristalina, na atividade fotocatalítica dos TNTs foram realizados ensaios de degradação do TA.

Na Figura 4.8 apresenta-se a formação do composto 2-HTA durante a irradiação de uma solução de TA na presença dos fotocatalisadores $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS(TNT)}$, $\text{Ag}_2\text{S(ZnS(TNT))}$ e $\text{ZnS(Ag}_2\text{S(TNT))}$.

Através da análise da Figura 4.8 é possível concluir que os 3 fotocatalisadores estudados apresentam atividade fotocatalítica. Apesar dos perfis cinéticos de formação do 2-HTA serem ligeiramente diferentes é observável que todos os catalisadores ao fim de algum tempo de incidência de radiação atingem um patamar não se verificando uma variação da intensidade de fluorescência posterior a esse momento. Quando utilizado o $\text{Ag}_2\text{S(ZnS(TNT))}$ como fotocatalisador observa-se uma variação muito elevada nos primeiros 5 minutos de irradiação na intensidade de fluorescência detectada. No restante tempo de irradiação não se observa qualquer variação na mesma.

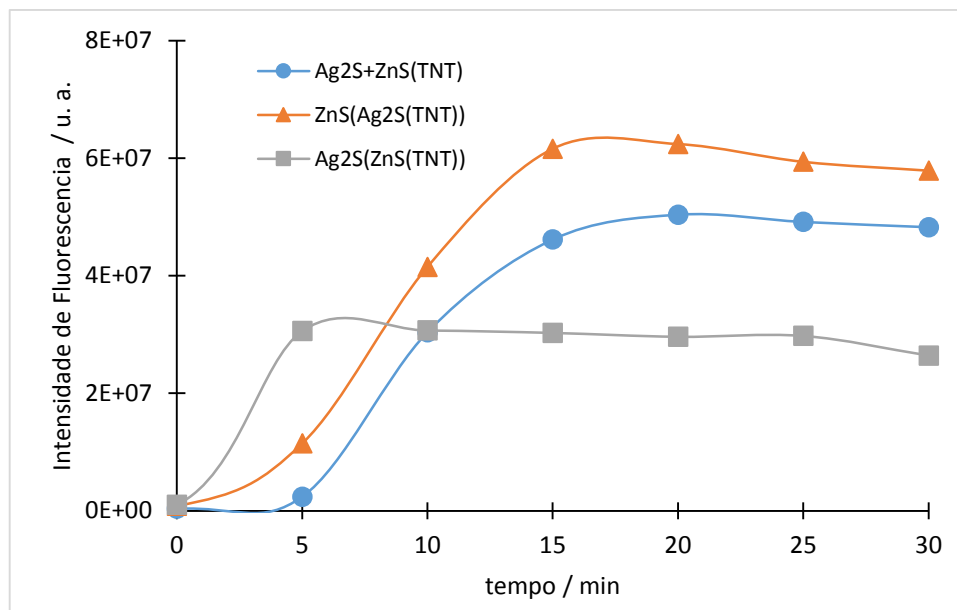


Figura 4.8 - Cinéticas de formação de 2-HTA quando utilizados os catalisadores Ag₂S+ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT)) e Ag₂S(ZnS(TNT)).

Através da análise da Figura 4.8 é possível concluir que os 3 fotocatalisadores estudados apresentam atividade fotocatalítica. Apesar dos perfis cinéticos de formação do 2-HTA serem ligeiramente diferentes é observável que todos os catalisadores ao fim de algum tempo de incidência de radiação atingem um patamar não se verificando uma variação da intensidade de fluorescência posterior a esse momento. Quando utilizado o Ag₂S(ZnS(TNT)) como fotocatalisador observa-se uma variação muito elevada nos primeiros 5 minutos de irradiação na intensidade de fluorescência detectada. No restante tempo de irradiação não se observa qualquer variação na mesma.

Por outro lado, quando utilizado o ZnS(Ag₂S(TNT)) como fotocatalisador observa-se uma variação crescente da intensidade de fluorescência nas tomas realizadas entre os 0 e 15 minutos de irradiação. Posteriormente, e assim como observado para o catalisador anterior, não se observa qualquer variação na intensidade de fluorescência.

Contrariamente aos fotocatalisadores anteriormente referenciados, quando é utilizado o fotocatalisador Ag₂S+ZnS(TNT) a cinética de formação de 2-HTA não apresenta uma variação significativa na intensidade de fluorescência quando comparados os valores

obtidos para o tempo 0 e 5 minutos. Posterior aos 5 minutos, o perfil da cinética de formação do 2-HTA é idêntica ao do ZnS(Ag₂S(TNT)).

Assim como fundamentado anteriormente para o nanoZnS no tópico 4.1.3 – TNTs decorados com nanopartículas de ZnS, este perfil sugere que a superfície do catalisador possa ter ficado indisponível para a reação refletindo-se na diminuição ou inibição da formação de radicais hidroxilo inviabilizando a formação de 2-HTA.

De entre os fotocatalisadores obtidos por co-decoração dos TNTs, o que mais eficientemente degradou o TA foi o ZnS(Ag₂S(TNT)).

4.2 Fenol

No decorrer deste trabalho experimental, a primeira tentativa de monitorização da variação da concentração de fenol ao longo do tempo foi realizada por espectroscopia de UV-vis.

No entanto, após registo do espectro UV-vis verificou-se que a solução de fenol apresentava bandas de absorção características de outros compostos para além deste. Os compostos detetados por espectroscopia UV-vis e posteriormente confirmado por GC-MS foram o fenol, benzoquinona, resorcinol, catecol e hidroquinona. Sendo estes últimos produtos resultantes da degradação do próprio fenol. Uma vez que se pretende degradar não só o fenol mas também os compostos provenientes da sua degradação decidiu-se utilizar a solução para estudar a atividade catalítica dos fotocatalisadores sintetizados.

Na Tabela 4.1 são apresentados os comprimentos de onda de absorção e tempos de retenção para a coluna TRB-5MS do fenol, benzoquinona, resorcinol, catecol e hidroquinona. Os tempos de retenção e comprimentos de onda foram obtidos a partir de soluções padrões dos compostos.

Tabela 4.1 - Comprimento de onda de absorção e tempos de retenção, para a coluna TRB-5MS, do fenol e compostos secundários.

Composto	λ / nm	T_r / mins
Fenol	270	5.5
Benzoquinona	246	4.3
Resorcinol	275	13.3
Catecol	277	11
Hidroquinona	290	13

Apesar de terem sido apenas estes os compostos monitorizados, não é de excluir a possibilidade de outros compostos de degradação existirem tais como ácido fórmico, glicerol, de entre outros.

4.2.1 Fotólise

Apresentam-se, na Figura 4.9, os espectros de absorção do fenol durante 60 minutos de irradiação da solução (0.2 mM).

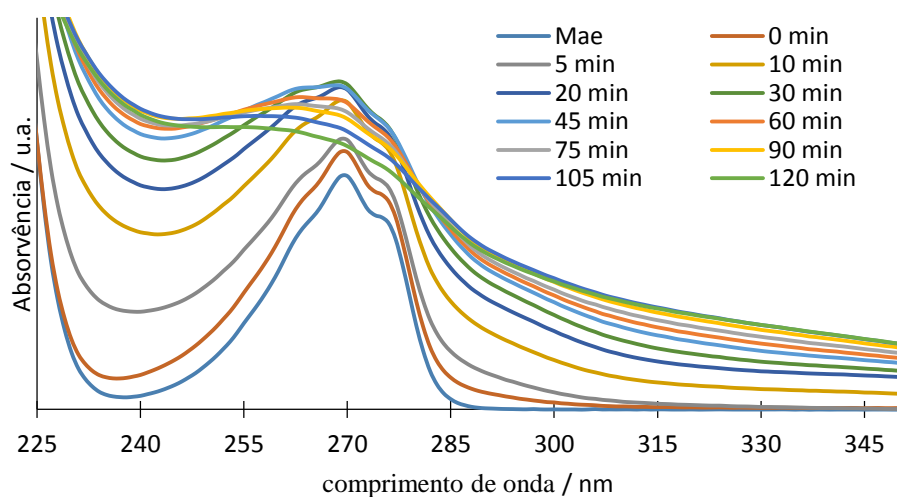


Figura 4.9 – Evolução no tempo dos espectros de absorção UV-vis de 150 mL de solução aquosa de fenol (0.2 mM) durante a fotólise.

Os espectros UV-vis apresentados na Figura 4.9 permitem observar um aumento nos valores de absorvência correspondentes à banda de absorção do fenol entre a solução mãe e a amostra retirada ao minuto 20. Posteriormente a esse momento, observa-se um decréscimo do valor de absorvência ao longo do restante tempo.

Uma vez que nas condições experimentais utilizadas durante o processo de fotólise não existem as condições necessárias para formação de fenol, concluir-se que o aumento da banda de absorção aos 270 nm observada na

Figura 4.9 resulta da convolução de bandas resultante da formação dos produtos de degradação do fenol descritos anteriormente. Uma vez que tal resultado é capcioso foi aplicada a técnica de separação analítica de cromatografia gasosa acoplada à técnica de quantificação, espectrometria de massa, monitorizando-se desta forma a variação da concentração dos compostos a degradar.

Com o objetivo de estudar com maior detalhe este processo fotocatalítico e ultrapassar a dificuldade observada quando utilizada a técnica de espectrometria de UV-vis, aquando da fotólise, analisaram-se as amostras por GC-MS.

Na Figura 4.10 são apresentadas as cinéticas de fotólise do fenol, hidroquinona, benzoquinona, resorcinol e catecol. Uma vez que o resorcinol e catecol apresentam tempos de retenção semelhantes decidiu-se que seria mais sensato realizar a integração da área ao tempo de retenção 13 minutos como correspondendo à variação da concentração dos dois compostos em simultâneo.

A cinética de degradação apresentada na Figura 4.10 - A permite observar um constante decréscimo da concentração de fenol ao longo do tempo, evidenciando que, mesmo sem qualquer tipo de catalisador, a radiação UV é suficientemente energética para promover a formação de radicais hidroxilo a partir das moléculas de água existentes no sistema reacional refletindo-se numa degradação do fenol.

Os perfis das cinéticas de formação dos compostos resultantes da degradação do fenol, apresentadas na Figura 4.10 – B, permitem sugerir que o fenol se degrada nos compostos sugeridos por Guo e colaboradores [14] não sendo, no entanto, possível confirmar o mecanismo proposto pelos mesmos.

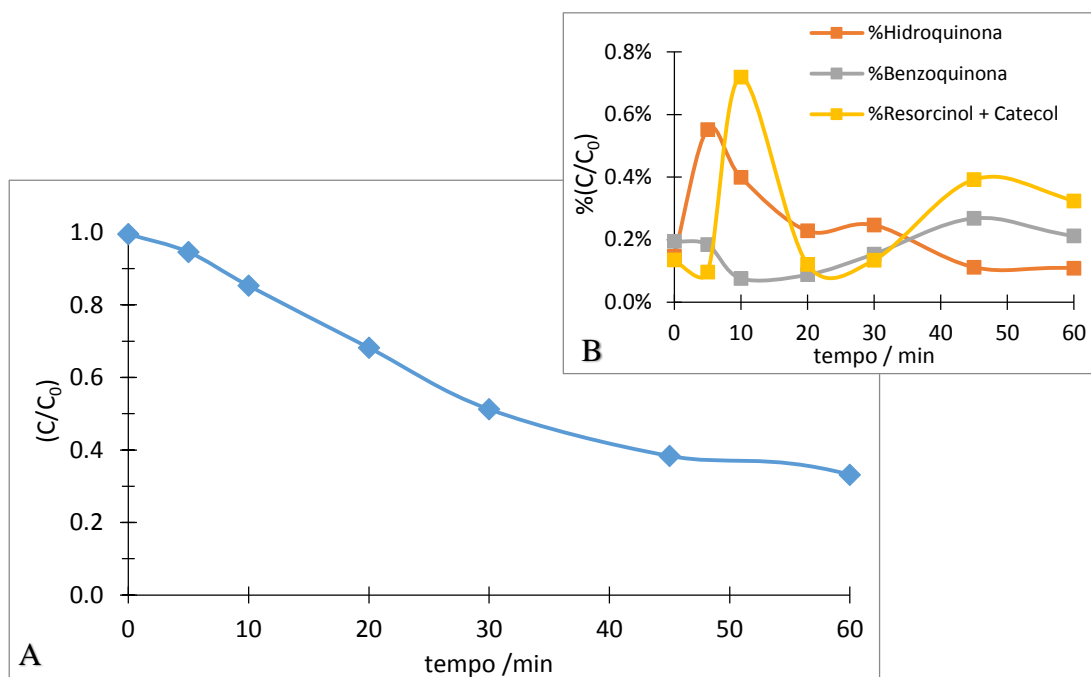


Figura 4.10 - Cinética de degradação do fenol ao longo do tempo – A. Cinéticas de formação e degradação da hidroquinona, benzoquinona, resorcinol e catecol ao longo do tempo – B.

A aplicação desta metodologia *versus* a utilização da espectroscopia UV-vis permitiu confirmar que não existe a formação de fenol e que o aumento da absorvência observada no espectro UV-vis resulta da convolução de bandas dos compostos de degradação do fenol. Este resultado está de acordo com os resultados anteriormente reportados por Neves e colaboradores [49].

4.2.2 TNTs

Na Figura 4.11 são apresentadas as cinéticas de degradação do fenol e produtos secundários quando são utilizados TNTs como fotocatalisador.

Da análise do gráfico apresentado na Figura 4.11 - A é possível concluir que os TNTs apresentam atividade fotocatalítica durante o processo de degradação do fenol. A

cinética de degradação do fenol quando utilizados os TNTs como fotocatalisadores evidenciam uma aceleração na degradação do fenol, quando comparados com a fotólise, observando-se uma variação de cerca de 7% na concentração de fenol em solução após 1 hora de irradiação com radiação UV-vis.

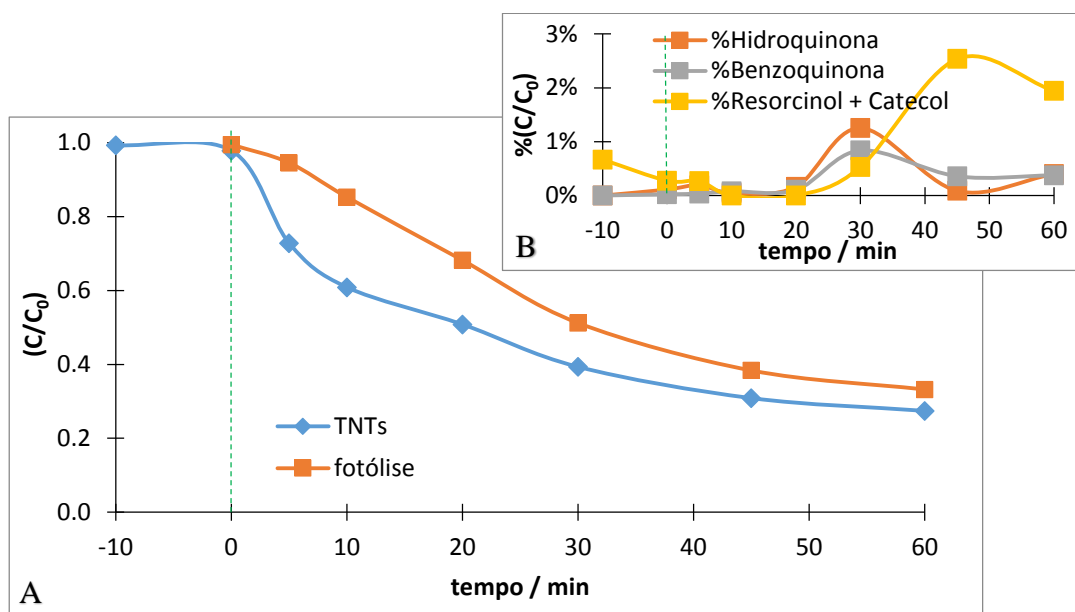


Figura 4.11 - Cinética de degradação da fotólise do fenol e por utilização dos TNTs como catalisador – A, e cinética de degradação dos produtos secundários por utilização dos TNTs como catalisador - B.

Analisando o processo de adsorção, estudo da variação da concentração da substância a degradar após uma hora em contacto com o catalisador sob agitação, conclui-se que os TNTs não adsorvem fenol não sendo evidente uma variação da concentração de fenol entre a solução mãe e a solução obtida antes de se iniciar a irradiação.

Assim como observado para a fotólise, os perfis das cinéticas de formação dos compostos resultantes da degradação do fenol apresentadas na Figura 4.11 – B, não permitem concluir acerca do mecanismo de degradação. No entanto é de realçar que os perfis das cinéticas apresentadas nas Figura 4.10 – B e Figura 4.11 – B são diferentes. Esta observação sugere que a presença do catalisador condiciona o mecanismo de degradação do fenol.

4.2.3 TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S

De todos os catalisadores sintetizados por decoração dos TNTs com nanopartículas de Ag_2S , aquele que melhor atividade fotocatalítica apresentou na formação do radical hidroxilo, foi o $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%. Neste tópico será estudada a atividade fotocatalítica deste material na degradação do fenol.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados das degradações do fenol utilizando como fotocatalisadores o nano Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e TNTs, assim como a fotólise.

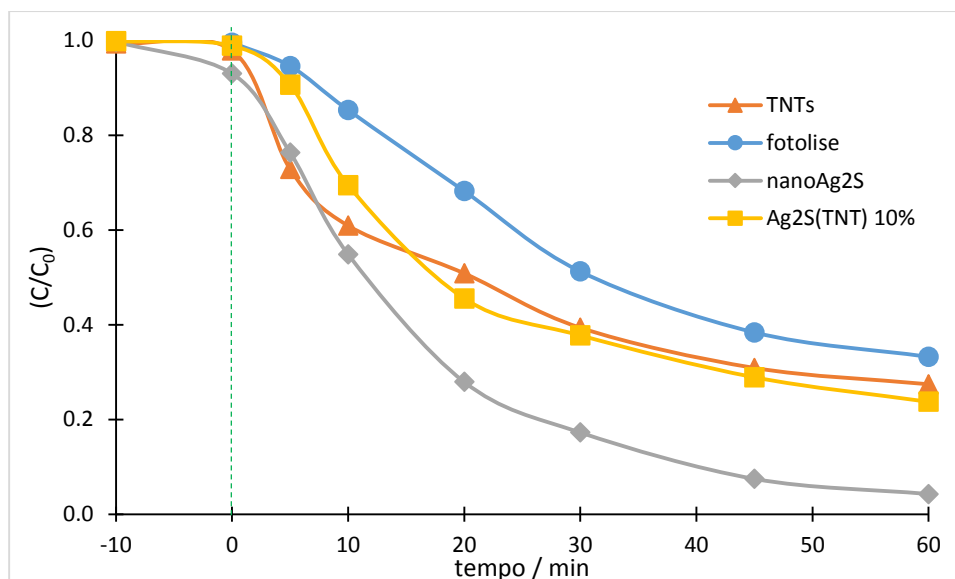


Figura 4.12 - Cinética de degradação do fenol utilizando como catalisadores os TNTs, nano Ag_2S e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%, assim como a fotólise.

As cinéticas de degradação do fenol apresentadas na Figura 4.12 evidenciam que os fotocatalisadores nano Ag_2S e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% apresentam atividade fotocatalítica durante o processo de fotodegradação. Em comparação com a fotólise, observa-se uma diminuição da concentração de fenol ao fim de 60 minutos de irradiação de 10 e 27% quando utilizados os catalisadores $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e nano Ag_2S respetivamente.

Comparadas as cinéticas de degradação do fenol quando utilizados os catalisadores $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e TNTs observa-se um aumento pontual na degradação do fenol (3%) quando utilizados os TNTs decorados ao fim de 60 minutos de irradiação da solução com radiação UV-vis. Este resultado permite concluir que do processo de decoração dos TNTs com nanopartículas de Ag_2S resultou um material com maior atividade fotocatalítica na degradação do fenol.

Quando utilizadas as nanopartículas de Ag_2S como fotocatalisador observou-se uma diminuição da concentração do fenol de 96% ao fim de 60 minutos de irradiação da solução com radiação UV-vis. Estes resultados permitem concluir que as nanopartículas sem os TNTs têm maior atividade fotocatalítica quando comparados com os resultados obtidos para os materiais TNTs e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%.

Uma análise da Figura 4.12 ao processo de adsorção permite concluir que, assim como observado para os TNTs, não são significativas as variações de concentração de fenol na solução a degradar após uma hora em contacto com os catalisadores nano Ag_2S e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10%.

No entanto e uma vez que a meta desta área de investigação será a aplicação tecnológica destes tipo de materiais, a utilização de nano Ag_2S como fotocatalisador a larga escala implicaria uma síntese dispendiosa deste material assim como um processo de remoção de catalisador por centrifugação *à posteriori* oneroso quando comparado com os TNTs decorados com nanopartículas de Ag_2S . Desta forma e apesar dos resultados fotocatalíticos obtidos, a utilização de nanopartículas como fotocatalisador neste processo não é uma realidade viável.

Na Figura 4.13 são apresentadas as cinéticas de degradação dos produtos secundários quando são utilizados os fotocatalisadores $\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT})$ 10% e nano Ag_2S .

Da análise da Figura 4.13 não é possível observar-se um padrão de degradação do fenol. A formação de hidroquinona, benzoquinona, catecol e resorcinol é diferente dependendo do catalisador utilizado. Comparando as cinéticas de formação da hidroquinona, Figura 4.13 – A, quando utilizados os catalisadores TNTs e nano Ag_2S , observa-se um máximo na concentração de hidroquinona formada ao minuto 30. Neste tempo, evi-

dencia-se uma maior concentração de hidroquinona na solução quando utilizado o nanoAg₂S em comparação com a concentração existente na solução obtida por utilização dos TNTs como fotocatalisador. Por outro lado, para o resorcinol e catecol, Figura 4.13 – C, observa-se o efeito contrário, ou seja, evidencia-se uma maior concentração de resorcinol e catecol quando utilizados os TNTs como catalisador em comparação com nanoAg₂S após 45 minutos de irradiação de solução.

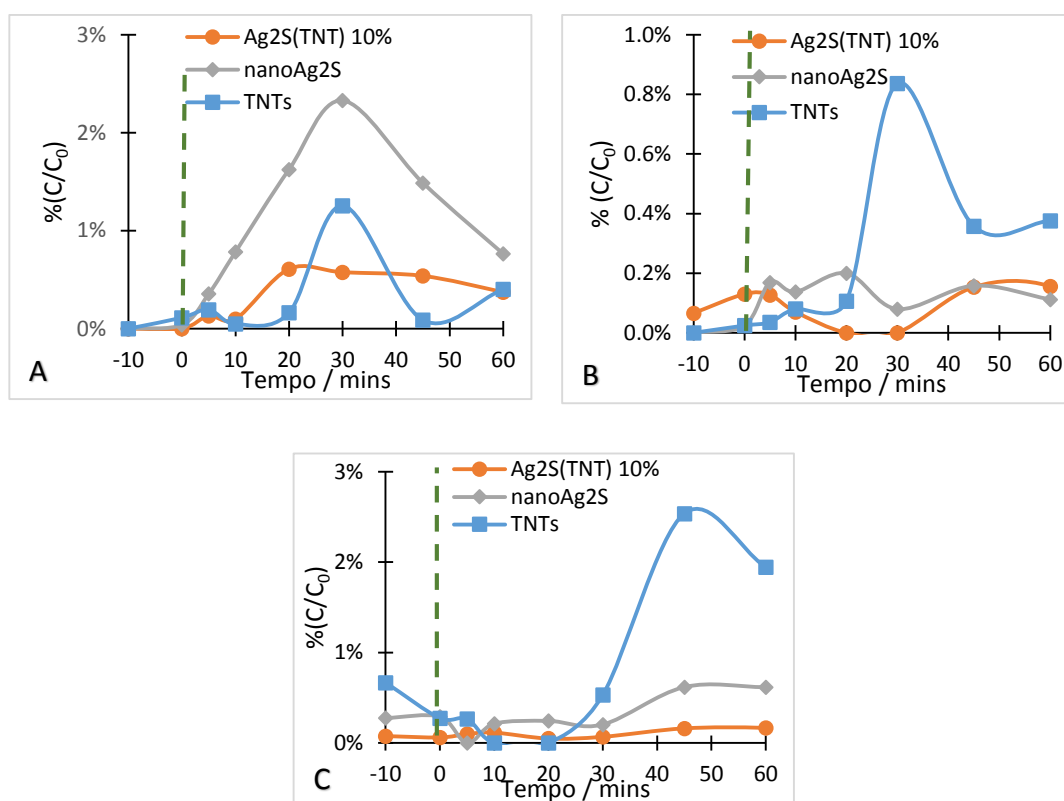


Figura 4.13 - Cinética de degradação dos produtos secundários de degradação do fenol, hidroquinona - A, benzoquinona - B, resorcinol e catecol - C, por utilização dos catalisadores nanoAg₂S, TNTs e Ag₂S(TNT) 10%.

Desta forma é possível sugerir a existência de diferentes mecanismos de degradação de acordo com o catalisador não sendo possível prever um mecanismo de degradação geral.

4.2.4 TNTs co-decorados com nanopartículas de Ag_2S e ZnS

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados da degradação do fenol utilizando como fotocatalisadores os compostos $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ assim como a fotólise.

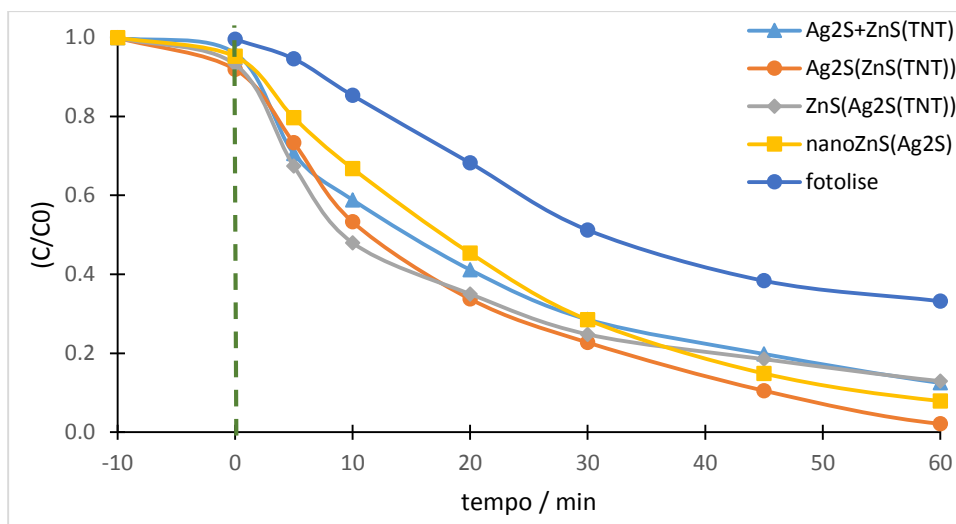


Figura 4.14 - Cinéticas de degradação do fenol (0.2 mM) utilizando como fotocatalisadores compostos $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$.

Da análise do gráfico apresentado na Figura 4.14 é possível concluir que todos os catalisadores estudados demonstraram atividade fotocatalítica durante o processo de degradação do fenol. É possível observar na Figura 4.14 que os quatro catalisadores estudados, $\text{nanoZnS}(\text{Ag}_2\text{S})$, $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ e $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$, apresentaram uma cinética de degradação do fenol idêntica e uma diminuição superior a 88% na concentração do fenol ao fim de 60 minutos de irradiação da solução com radiação UV-vis. Dos fotocatalisadores estudados, aquele que mais eficientemente degradou o fenol foi o $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ apresentando uma degradação praticamente completa do fenol existente na solução ao fim de 60 minutos de irradiação da solução.

Analisando o processo de adsorção, todos os catalisadores estudados neste tópico apresentaram adsorção entre 3 e 7% do fenol presente na solução de 0.2 mM. Desta forma,

pode-se concluir que não são significativas as variações de concentração do fenol em solução após uma hora em contacto com os diferentes catalisadores.

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados da formação e degradação dos compostos resultantes da degradação do fenol utilizando como fotocatalisadores os materiais nanoZnS(Ag₂S), Ag₂S+ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT)) e Ag₂S(ZnS(TNT)).

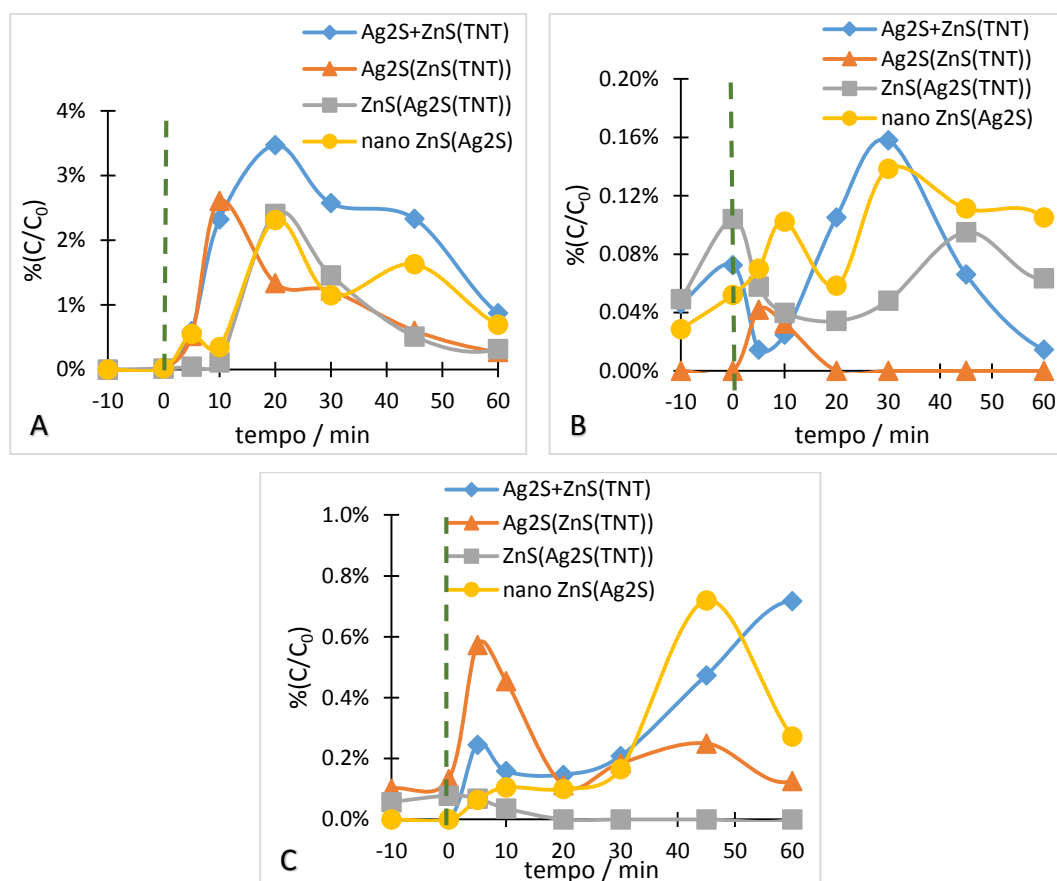


Figura 4.15 - Cinética de degradação dos produtos secundários de degradação do fenol: hidroquinona - A, benzoquinona -B, resorcinol e catecol -C, por utilização dos catalisadores nanoZnS(Ag₂S), Ag₂S+ZnS(TNT), ZnS(Ag₂S(TNT)) e Ag₂S(ZnS(TNT)).

Da análise da Figura 4.15 – A é possível observar que na presença de todos os catalisadores as cinéticas de formação da hidroquinona são semelhantes. Todos os catalisadores apresentam um máximo de hidroquinona aos 20 minutos salvo o Ag₂S(ZnS(TNT)) que apresenta máximo de concentração de hidroquinona em solução

aos 10 minutos. No caso da benzoquinona, Figura 4.15 – B, não se observa um padrão nas cinéticas de formação deste composto sendo cada um característica do catalisador utilizado.

As cinéticas de formação do catecol e resorcinol apresentados na Figura 4.15 – C evidenciam mecanismos diferentes de degradação do fenol promovido pelos catalisadores utilizados. Quando utilizado o ZnS(Ag₂S(TNT)), as cinéticas de formação destes compostos sugerem a presença de catecol ou resorcinol nos primeiros 10 minutos. Posteriormente a esse tempo, não foi possível observar a presença destes compostos sugerindo que se encontram em quantidades vestigiais ultrapassando os limites de deteção do equipamento. Para os restantes catalisadores, as cinéticas de formação são sempre diferentes observando-se os picos de maior concentração sempre a diferentes períodos, contrariamente ao observado na Figura 4.15 – A.

Desta forma, e como concluído no tópico anterior, não é possível sugerir um mecanismo de degradação do fenol uma vez que não existe um padrão de degradação nos perfis das cinéticas de formação dos produtos secundários sugerindo que o mecanismo de degradação é específico para cada catalisador. Desta forma mais estudos seriam necessários para se poder descrever os mecanismos em questão.

Em suma, é possível concluir que todos os catalisadores testados apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do fenol, evidenciando-se uma atividade catalítica elevada por parte dos catalisadores co-decorados com as nanopartículas de ZnS e Ag₂S, evidenciando-se o Ag₂S(ZnS(TNT)) devido ao facto de ser o material que demonstrou melhor atividade fotocatalítica.

Contrariamente ao observado na degradação do TA, cujos perfiz das cinéticas de formação de 2-HTA sugeriam uma indisponibilidade da superfície do catalisador para a formação de radicais hidroxilo, na degradação do fenol, os catalisadores co-decorados estudados (nanoZnS(Ag₂S), ZnS(Ag₂S(TNT)), Ag₂S(ZnS(TNT)) e Ag₂S+ZnS(TNT)) apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas degradando eficientemente e praticamente todo o fenol existente na solução.

Conclusões

No âmbito do trabalho experimental descrito neste manuscrito, foi conseguida com sucesso a síntese dos TNTs por via hidrotérmica alcalina, síntese de nanopartículas de Ag_2S e ZnS , decorações e co-decorações dos TNTs com as mesmas. Os TNTs foram sintetizados pela via hidrotérmica e apresentavam-se longos e bem definidos com diâmetros $\langle d \rangle = 169 \pm 35$ nm. As nanopartículas de Ag_2S e ZnS apresentavam uma forma esférica caracterizada por um diâmetro médio de 76 e 7 nm, respetivamente.

A decoração dos TNTs com as nanopartículas de Ag_2S foi conseguida com sucesso concluindo-se que, para 0.03g de TNTs a quantidade de precursor do semiconductor que apresenta a decoração mais homogénea e condições adequadas para uso posterior em fotocatalise é de 0.03 mM em dietilditiocarbamato de prata e 0.3 mM de dietilditiocarbamato de zinco para 0.03g de TNTs e 3 horas de tempo de preparação (refluxo). As imagens de TEM permitem concluir que ambas as nanopartículas de Ag_2S ou ZnS promovem uma decoração homogénea dos TNTs nas condições descritas.

Concluiu-se também que a variação do momento em que se colocam os precursores dos semicondutores, dietilditiocarbamato de prata e dietilditiocarbamato de zinco, originou diferentes morfologias quando se realizaram as co-decorações dos TNTs. Assim para a amostra $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ verificou-se uma distribuição uniforme à superfície dos TNTs observando-se um crescimento homogéneo dos dois tipos de nanopartículas. Para a amostra $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ observou-se um segundo revestimento dos TNTs decorados com nanopartículas de ZnS , pelas nanopartículas de Ag_2S . Para a amostra $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ observa-se o mesmo efeito observado para o material $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$ no entanto invertem-se as posições das nanopartículas, isto é, observa-se uma decoração dos TNTs pelas nanopartículas de Ag_2S e à sua superfície, pelas nanopartículas de Ag_2S .

O estudo do comportamento ótico dos semicondutores sintetizados permitiu estimar o E_g dos TNTs, nano Ag_2S e nano ZnS reportando-se os valores de 3.30, 0.89 e 2.99

eV respetivamente. Igualmente, foi possível estimar os valores de E_g para os semicondutores sintetizados por decoração e co-decorações dos TNTs com nanopartículas de ZnS e/ou nanopartículas de Ag_2S . Os valores reportados neste manuscrito foram de 3.01, 0.85, 0.85, 0.99 e 0.98 eV para os semicondutores ZnS(TNT), Ag_2S (TNT), Ag_2S+ZnS (TNT), ZnS(Ag_2S (TNT)) e Ag_2S (ZnS(TNT)) respetivamente. Estes resultados mostraram que a fotossensibilização dos TNTs por decoração permite obter novos materiais semicondutores com propriedades óticas novas e/ou pré-definidas numa gama alargada do espectro eletromagnético.

A monitorização da reação de fotodegradação do TA mostrou que a utilização de nanopartículas de ZnS para decorar os TNTs beneficia significativamente a formação de radicais hidroxilo, o que se refletiu num aumento aproximado de 108% na intensidade de radiação fluorescente detetada por fluorescência quando comparada com a fotólise e 42% quando comparado com os TNTs.

Assim como observado para o nanocompósito ZnS(TNT), as decorações dos TNTs com nanopartículas de Ag_2S também apresentaram atividade fotocatalítica na reação de degradação do TA observando-se um aumento de aproximadamente 70% na intensidade de radiação fluorescente detetada, indicativa da formação de radicais hidroxilo, quando comparada com a fotólise.

As co-decorações dos TNTs com ambas as nanopartículas (Ag_2S e ZnS), nomeadamente as amostras Ag_2S+ZnS (TNT) e ZnS(Ag_2S (TNT)) mostraram uma atividade fotocatalítica superior à fotólise (33 e 61%) na reação de degradação do TA. No entanto, o mesmo não se verificou para o catalisador Ag_2S (ZnS(TNT)), observando-se uma diminuição na intensidade da radiação fluorescente de 28% quando comparada com a fotólise.

De todos os catalisadores utilizados na degradação do TA os mais promissores foram as amostras Ag_2S (TNT) 10%, Ag_2S+ZnS (TNT), Ag_2S (ZnS(TNT)) e ZnS(Ag_2S (TNT)). Devido a este facto estes materiais posteriormente foram utilizados na degradação do fenol.

Todos os semicondutores testados na degradação do fenol apresentaram atividade fotocatalítica observando-se uma maior diminuição da concentração de fenol em solução ao fim de 60 minutos de irradiação de radiação UV-vis quando comparada com a fotólise.

Realçam-se os nanocompósitos semicondutores $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ZnS}(\text{TNT}))$, $\text{ZnS}(\text{Ag}_2\text{S}(\text{TNT}))$ e $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}(\text{TNT})$ que apresentaram uma diminuição da concentração de fenol em solução de 98, 88 e 87% respectivamente, quando se utiliza uma solução de fenol 0.2mM e 66.7mg de catalisador por litro de solução.

Trabalho Futuro

Cada vez mais associado à evolução tecnológica e à procura de novos materiais, surge a necessidade de olhar para a Ciência como uma área multidisciplinar. O desenvolvimento ou procura de novos nanomateriais baseados ou não em materiais já conhecidos pelo Homem tem sido uma das aproximações que a comunidade científica tem perseguido, colmatando a necessidade de diferentes propriedades e aplicabilidades que a evolução do Homem impõe a ciência *per se*.

No entanto, associado aos benefícios do desenvolvimento de novos materiais surgem diferentes propriedades, resultando em diferentes interações a nível molecular colocando em risco a saúde pública e ambiental. Questões importantes como: será que existem efeitos indesejados na utilização destes novos materiais? Qual será a sua bioacumulação? De que forma estes materiais poderão alterar o metabolismo a médio/longo prazo? São perguntas para as quais só agora começa a haver resposta. Um estudo da toxicidade e bioacumulação será, no futuro, um tema que deverá ser realizado com os nanomateriais desenvolvidos durante este trabalho.

Para além da vertente ambiental e de segurança, o desenvolvimento e pesquisa de novas metodologias de síntese das nanopartículas de Ag_2S e ZnS e variação das quantidades relativas com o objetivo de melhorar a atividade fotocatalítica será um tema que não se encontra esgotado e por isso interessante para estudar no futuro.

Para além da decoração dos TNTs estudada neste trabalho, a dopagem e co-dopagem dos TNTs é outra metodologia que pode ser utilizada com o objetivo de melhorar a atividade fotocatalítica. A tentativa de introdução de centros metálicos prata e zinco nos interstícios da estrutura cristalina dos TNTs poderia melhorar a atividade fotocatalítica e até resultar no desvio do hiato ótico para comprimentos de onda característicos da radiação visível. A pesquisa de uma correlação entre as decorações e dopagens será uma possível “área de estudo” no futuro.

Para além dos estudos de atividade fotocatalítica com radiação UV-vis, testar a atividade fotocatalítica dos semicondutores com nanopartículas de Ag_2S na degradação de fenol deverá ser estendido à radiação visível devido as propriedades óticas que estes semicondutores apresentam.

Por fim mas não menos importante, estudar a estabilidade das propriedades destes materiais quando sujeitos à exposição prolongada da radiação UV-vis será um estudo necessário com o objetivo da aplicação prática destes materiais.

Bibliografia

- (1) Abellán, M. N.; Bayarri, B.; Giménez, J.; Costa, J. Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Aqueous Suspension of TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *74*, 233–241.
- (2) Elmolla, E. S.; Chaudhuri, M. Photocatalytic Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis. *Desalination* **2010**, *252*, 46–52.
- (3) Naeem, K.; Ouyang, F. Influence of Supports on Photocatalytic Degradation of Phenol and 4-Chlorophenol in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 399–404.
- (4) Lin, H.; Niu, J.; Xu, J.; Li, Y.; Pan, Y. Electrochemical Mineralization of Sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ Anode: Kinetics, Reaction Pathways, and Energy Cost Evolution. *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 167–174.
- (5) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997–3027.
- (6) Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Res.* **2002**, *36*, 1034–1042.
- (7) Herrmann, J. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, *53*, 115–129.
- (8) Obuchi, E.; Sakamoto, T.; Nakano, K.; Shiraishi, F. Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ Catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 1525–1530.
- (9) Kaneko, Masao; Okura, I. *Photocatalysis: Science and Technology*; Kodansha, Ed.; Springer, 2002; p. 356.
- (10) Gupta, S. M.; Tripathi, M. A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1639–1657.
- (11) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.

-
- (12) Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Detection of Active Oxidative Species in TiO₂ Photocatalysis Using the Fluorescence Technique. *Electrochem. commun.* **2000**, *2*, 207–210.
- (13) Shafaei, A.; Nikazar, M.; Arami, M. Photocatalytic Degradation of Terephthalic Acid Using Titania and Zinc Oxide Photocatalysts: Comparative Study. *Desalination* **2010**, *252*, 8–16.
- (14) Guo, Z.; Ma, R.; Li, G. Degradation of Phenol by Nanomaterial TiO₂ in Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2006**, *119*, 55–59.
- (15) Nunes, M. R.; Monteiro, O. C.; Castro, A. L.; Vasconcelos, D. A.; Silvestre, A. J. A New Chemical Route to Synthesise TM-Doped (TM = Co, Fe) TiO₂ Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 961–965.
- (16) Boppana, V. B. R.; Lobo, R. F. Photocatalytic Degradation of Organic Molecules on Mesoporous Visible-Light-Active Sn(II)-Doped Titania. *J. Catal.* **2011**, *281*, 156–168.
- (17) Shang, X.; Li, B.; Zhang, T.; Li, C.; Wang, X. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO₂. *Procedia Environ. Sci.* **2013**, *18*, 478–485.
- (18) Colmenares, J. C.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Different Metal-Doped Titania Systems. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *306*, 120–127.
- (19) Luís, A. M.; Neves, M. C.; Mendonça, M. H.; Monteiro, O. C. Influence of Calcination Parameters on the TiO₂ Photocatalytic Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 20–25.
- (20) Tsai, C.-C.; Teng, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 367–373.
- (21) Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. Effect of Crystallinity of TiO₂ on Its Photocatalytic Action. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 73–76.
- (22) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
- (23) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21.
- (24) Wang, Y.; Ouyang, G.; Wang, L. L.; Tang, L. M.; Tang, D. S.; Sun, C. Q. Size- and Composition-Induced Band-Gap Change of Nanostructured Compound of II–VI Semiconductors. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 383–386.

-
- (25) Zaleska, A. Doped-TiO₂ : A Review. **2008**, 157–164.
- (26) Devi, L. G.; 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.* **2013**, 140-141, 559–587.
- (27) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- (28) Shi, H.; Magaye, R.; Castranova, V.; Zhao, J. Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review of Current Toxicological Data. *Part. Fibre Toxicol.* **2013**, 10, 15.
- (29) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1307–1311.
- (30) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, 14, 3160–3163.
- (31) Gao, T.; Fjellvåg, H.; Norby, P. Raman Scattering Properties of a Protonic Titanate H_xTi_{2-x/4}□_{x/4}O₄.H₂O (□, Vacancy; x=0.7) with Lepidocrocite-Type Layered Structure. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9400–9405.
- (32) Wang, Y. M.; Liu, H. Preparation and Characterizations of Na₂Ti₃O₇, H₂Ti₃O₇ and TiO₂ Nanobelts. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 306-307, 1233–1237.
- (33) Nakata, K.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, 13, 169–189.
- (34) Bavykin, D. V.; Walsh, F. C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 977–997.
- (35) Ou, H.; Lo, S. Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 58, 179–191.
- (36) Brunatova, T.; Popelkova, D.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Danis, S.; Zou, X.; Kuzel, R. Study of Titanate Nanotubes by X-Ray and Electron Diffraction and Electron Microscopy. *Mater. Charact.* **2014**, 87, 166–171.
- (37) Chatterjee, S.; Bhattacharyya, K.; Ayyub, P.; Tyagi, A. K. Photocatalytic Properties of One-Dimensional Nanostructured Titanates. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9424–9430.
- (38) Crystalline titania having nanotube crystal shape and process for producing the same Patent (Patent # 6,537,517 issued March 25, 2003) - Justia Patents Database <http://patents.justia.com/patent/6537517> (accessed Jun 5, 2014).

-
- (39) Zhang, S.; Peng, L.M.; Chen, Q.; Du, G.; Dawson, G.; Zhou, W. Formation Mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 256103.
- (40) Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, J. W. A Review on TiO_2 -Based Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications. *Catal. Today* **2014**, *225*, 34–51.
- (41) Kijima, T. *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications (Google eBook)*; Springer, 2010; p. 310.
- (42) Ferreira, V. C.; Monteiro, O. C. Synthesis and Properties of Polythionine/Co-Doped Titanate Nanotubes Hybrid Materials. *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 817–824.
- (43) Zhu, J.; Yang, D.; Geng, J.; Chen, D.; Jiang, Z. Synthesis and Characterization of Bamboo-like CdS/TiO_2 Nanotubes Composites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *10*, 729–736.
- (44) Ylhäinen, E. K.; Nunes, M. R.; Silvestre, A. J.; Monteiro, O. C. Synthesis of Titanate Nanostructures Using Amorphous Precursor Material and Their Adsorption/photocatalytic Properties. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 4305–4312.
- (45) Bem, V.; Neves, M. C.; Nunes, M. R.; Silvestre, A. J.; Monteiro, O. C. Influence of the Sodium/proton Replacement on the Structural, Morphological and Photocatalytic Properties of Titanate Nanotubes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *232*, 50–56.
- (46) Matsui, K.; Karasaki, M.; Segawa, M.; Hwang, S. Y.; Tanaka, T.; Ogino, C.; Kondo, A. Biofunctional TiO_2 Nanoparticle-Mediated Photokilling of Cancer Cells Using UV Irradiation. *Medchemcomm* **2010**, *1*, 209.
- (47) Ao, C. H.; Lee, S. C. Indoor Air Purification by Photocatalyst TiO_2 Immobilized on an Activated Carbon Filter Installed in an Air Cleaner. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 103–109.
- (48) Monteiro, R. A. R.; Lopes, F. V. S.; Silva, A. M. T.; Ângelo, J.; Silva, G. V.; Mendes, A. M.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Are TiO_2 -Based Exterior Paints Useful Catalysts for Gas-Phase Photooxidation Processes? A Case Study on N-Decane Abatement for Air Detoxification. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 988–999.
- (49) Neves, M. C.; Nogueira, J. M. F.; Trindade, T.; Mendonça, M. H.; Pereira, M. I.; Monteiro, O. C. Photosensitization of TiO_2 by Ag_2S and Its Catalytic Activity on Phenol Photodegradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *204*, 168–173.
- (50) Esparza, P.; Hernández, T.; Borges, M. E.; Álvarez-Galván, M. C.; Ruiz-Morales, J. C.; Fierro, J. L. G. TiO_2 Modifications by Hydrothermal Treatment and Doping

- to Improve Its Photocatalytic Behaviour under Visible Light. *Catal. Today* **2013**, *210*, 135–141.
- (51) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (52) Monteiro, O. C.; Neves, M. C.; Trindade, T. Zinc Sulfide Nanocoating of Silica Submicron Spheres Using a Single-Source Method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* *4*, 146–150.
- (53) Xiao, Q.; Si, Z.; Zhang, J.; Xiao, C.; Tan, X. Photoinduced Hydroxyl Radical and Photocatalytic Activity of Samarium-Doped TiO₂ Nanocrystalline. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150*, 62–67.
- (54) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. Catalysis with TiO₂/gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943–4950.

Anexos

Anexo 1

Fichas ICDD-JCPDS

- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ n° 31.1329

Pattern : 31-1329		Radiation = 1.540598				
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$		2th	l	h	k	i
Sodium Titanium Oxide		9.875	7	1	0	0
		10.523	100	0	0	1
		12.932	4	-1	0	1
		15.841	30	1	0	1
		19.846	7	2	0	0
		21.192	2	0	0	2
		21.499	5	-1	0	2
		24.353	2	2	0	1
		25.172	1	1	0	2
		25.697	35	0	1	1
		26.018	5	-2	0	2
		28.383	18	1	1	1
		29.706	7	-3	0	1
		29.940	20	3	0	0
		30.840	6	-2	1	0
		31.294	7	-2	1	1
		31.739	8	0	1	2
		31.948	12	-1	1	2
		32.043	7	2	0	2
		33.166	5	-3	0	2
		33.863	8	3	0	1
		33.995	9	2	1	1
		34.223	16	-2	0	3
		34.632	7	1	1	2
		35.265	6	-2	1	2
		35.496	6	1	0	3
		38.134	3	-3	1	1
		38.337	4	-3	1	0
		39.456	1	-3	0	3
		39.600	1	-1	1	3
		40.022	1	2	1	2
		40.302	2	4	0	0
		41.544	2	3	1	1
		41.826	1	-2	1	3
		42.931	3	1	1	3
		43.103	4	0	0	4
		43.827	35	-2	0	4
		43.917	40	4	0	1
		46.384	6	-3	1	3
		47.124	2	4	1	0
		47.254	1	3	1	2
		47.808	20	0	2	0
		48.902	2	3	0	3
		49.071	3	0	2	1
		49.903	2	4	0	2
		50.226	10	-2	1	4
		50.345	7	4	1	1
		50.680	2	1	2	1
		51.690	1	2	0	4
		52.771	1	-4	1	3
		52.949	1	-1	2	2
		53.480	1	-1	0	5
		54.529	1	5	0	1
		54.879	1	3	1	3
		55.069	3	-5	0	3
		55.811	7	-5	1	1
		57.121	2	-5	1	2
		57.281	3	-3	2	1
		57.441	5	-3	2	0
		57.701	2	4	0	3
		58.369	1	-1	2	3
		59.129	5	-1	1	5
		59.970	6	-2	1	5
		60.120	6	5	1	1
		60.921	4	1	2	3
		61.689	2	-6	0	2
		62.102	1	-4	0	5
		62.250	1	6	0	0
		62.922	4	2	0	5
		63.108	6	4	1	3
		64.628	6	-6	0	3
		65.407	2	-1	0	6
		66.139	5	-5	1	4
		66.871	14	0	0	6
		66.931	14	4	2	1
		67.450	1	6	1	0
		68.091	6	2	1	5
		68.820	2	1	2	4
		69.542	1	3	0	5
Lattice : Monoclinic		Mol. weight = 301.68				
S.G. : P21/m (11)		Volume [CD] = 291.16				
a = 9.12790		Beta = 101.60				
b = 3.80320		Z = 2				
c = 8.56210		Dx = 3.441				
a/b = 2.40006						
c/b = 2.25129						
<p>COLOR : Colorless</p> <p>SAMPLE PREPARATION : The sample was prepared by dry heating $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO_2.</p> <p>TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern at 25 C.</p> <p>ADDITIONAL PATTERN : To replace 14-85.</p> <p>ADDITIONAL DIFFRACTION LINE(S) : Plus 2 reflections to 1.3347.</p>						
*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1979) primary reference :						
Radiation : CuK α 1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given				
SS/FOM : F30= 95(0.0087,36)		Internal standard : W				

- ZnS n° 10.0434

Pattern : 10-434		Radiation = 1.540598				
Zn S		2θ	I	h	k	l
Wurtzite-2H, syn / Zinc Sulfide		26.914	95	1	0	0
		28.494	50	0	0	2
		30.538	100	1	0	1
		39.619	40	1	0	2
		47.543	65	1	1	0
		51.784	60	1	0	3
		55.514	13	2	0	0
		56.403	45	1	1	2
		57.598	20	2	0	1
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 97.44				
S.G. : P63mc (186)		Volume [CD] = 79.11				
a = 3.82000	Z = 2	Dx = 4.091				
c = 6.26000						
<p>GENERAL COMMENTS : The diffractometer intensities of card 5-492 (Swanson and Fuyat) differ from the relative intensities usually observed in powder photographs.</p> <p>GENERAL COMMENTS : The presence of partially disordered material and of cubic ZnS may explain the discrepancy, or the different recording techniques may be responsible.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Also known as alpha form.</p> <p>DELETED AND REJECTED BY : Deleted by 5-492.</p> <p>GENERAL COMMENTS : Form 2H.</p>						
<p>*Acta Crystallogr., volume 8, page 733, (1955) primary reference : Short, Steward.</p> <p>*Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 2, page 14, (1953) unit cell data : Swanson, Fuyat.</p>						
Radiation : CuK α		Filter : Beta				
Lambda : 1.54180		d-sp : Other				
SS/FOM : F9= 81(0.0123,9)						

- Ag₂S n° 14.0072

Acanthite **Monoclinic**

d (Å)	2θ		Int.	Radiação	CuKα1
3,96	22,4328	400	10	Lambda	1.54056
3,571	24,9137	240	6		
3,437	25,90157	1400	35		
3,383	26,32239	800	20		
3,08	28,96578	2400	60		
2,836	31,51994	2800	70		
2,664	33,61345	1800	45		
2,606	34,38457	4000	100		
2,583	34,70041	2800	70		
2,456	36,55649	2800	70		
2,44	36,80477	3200	80		
2,421	37,1041	2400	60		
2,383	37,71791	3000	75		
2,213	40,73869	1800	45		
2,093	43,18795	640	16		
2,083	43,40577	1800	45		
2,072	43,648	640	16		
2,047	44,209	640	16		
1,995	45,42475	640	16		
1,963	46,20776	800	20		
1,935	46,9161	160	4		
1,918	47,35721	160	4		
1,903	47,75361	560	14		
1,866	48,76137	640	16		
1,816	50,19539	160	4		
1,798	50,73331	160	4		
1,733	52,77986	480	12		
1,718	53,27684	800	20		
1,691	54,19647	240	6		
1,61	57,16645	160	4		
1,587	58,07325	560	14		
1,579	58,39581	400	10		
1,554	59,42863	320	8		
1,54	60,02406	320	8		
1,513	61,20883	480	12		
1,483	62,58491	400	10		
1,47	63,2019	400	10		
1,459	63,73419	560	14		
1,379	67,91512	240	6		

Anexo 2

Determinação da energia do hiato ótico – transição direta ou indireta

A estrutura de bandas de um material cristalino é descrita pela reação entre a energia (E) e o vetor de onda (k). Os estados de energia mínima da BC e de energia máxima da BV são caracterizados por um determinado valor de energia e vetor de onda. Num semiconductor cuja transição seja direta, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem ao mesmo vetor de onda. Nestes casos a absorção da energia do fóton é transmitida diretamente ao elétron da banda de valência que passa para a banda de condução com o mesmo momento linear. Num semiconductor cuja transição seja indireta, o máximo da BV e o mínimo da BC ocorre para vetores de onda diferentes e, por isso, dão-se sem conservação do momento linear. Apresenta-se na Figura uma representação esquemática do processo descrito anteriormente.

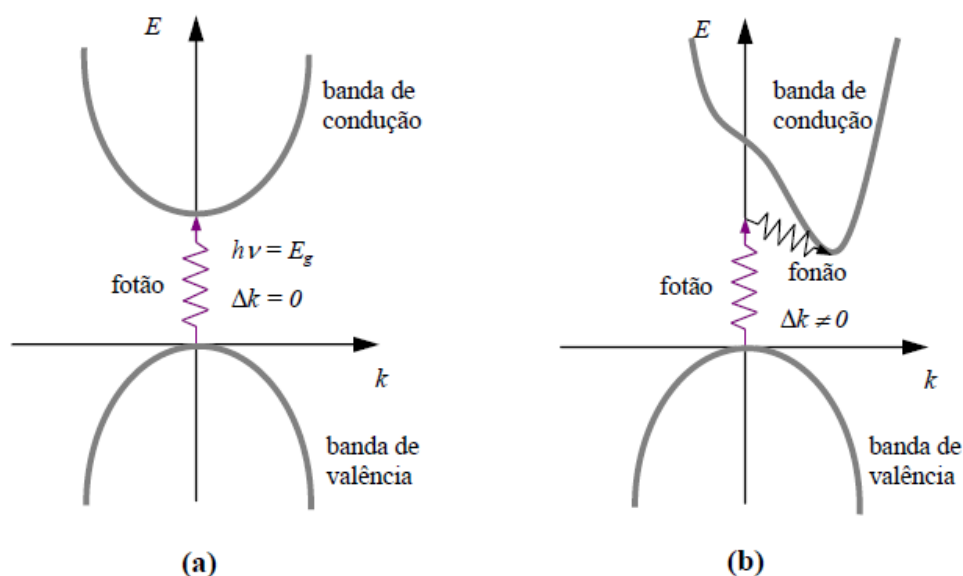


Figura A1.1 - Representação esquemática dos processos de excitação por absorção fotônica da BV para a BC segundo a) um processo de transição direta e b) um processo de transição indireta.

A energia de hiato ótico é calculada considerando a transição direta ou indireta. Caso a transição for direta, considera-se o índice n da equação da função de Kubelka Munk, F_{KM} , como 2. Caso a transição for indireta considera-se o índice n como $\frac{1}{2}$.

Exemplo de cálculo:

Experimentalmente, os dados obtidos por aplicação da espectroscopia UV-vis de refletância difusa apresentam-se em percentagem de refletância, %R, em função do comprimento de onda, λ .

- 1) O tratamento de resultados inicia-se pela divisão da %R por 100.

$$\frac{\%R}{100} = R$$

- 2) Determinação do valor da função Kubelka Munk, F_{KM} , para cada valor de R

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

- 3) Transformação do λ (nm) em $h\nu$ (eV) por aplicação da fórmula de conversão

$$\frac{1240}{\lambda} = h\nu \text{ eV}$$

Por exemplo, para um comprimento de onda de 200 nm,

$$\frac{1240}{200} = 6.2 \text{ eV}$$

- 4) Determinação da função Kubelka Munk, f_{KM} , considerando uma transição direta ($n=2$) ou indireta ($n=1/2$)

$$f_{KM} = (F_{KM} \cdot h\nu)^n$$

De modo a obter representações gráficas para determinação da energia de hiato ótico apresentados neste manuscrito traçam-se os gráficos da F_{KM} vs. λ ou f_{KM} vs. $h\nu$. Para obtenção do valor de energia do hiato ótico determinada ao longo do manuscrito traçou-se uma reta com declive igual ao declive da variação abrupta da linha apresentada e determinada a ordenada na origem. Este valor, em eV, corresponde à energia de hiato ótico.

Anexo 3

Espectros de refletância difusas

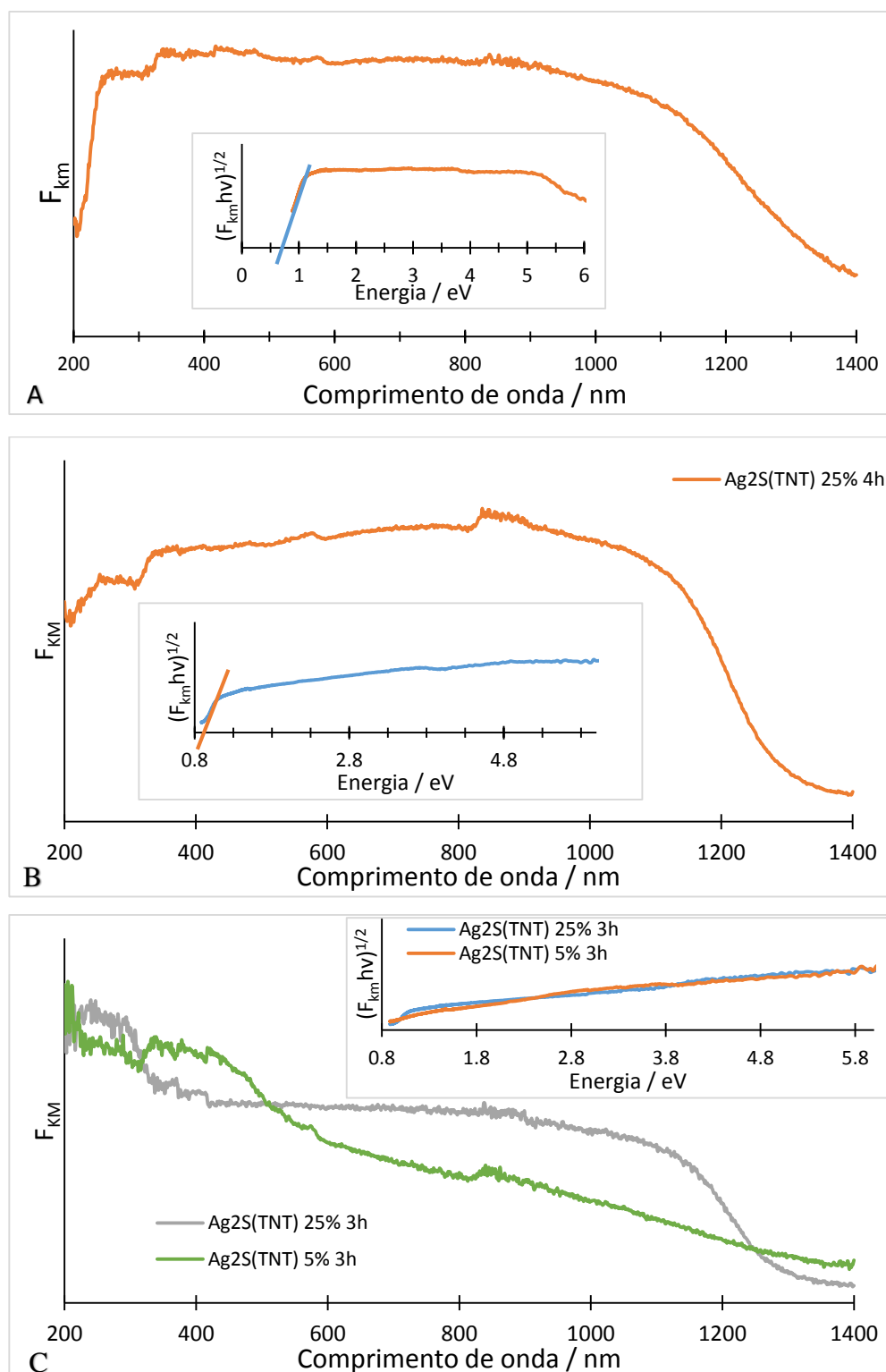


Figura A2.1 - Representação gráfica da função de absorção Kubelka-Munk em função do comprimento de onda da amostra nanoAg₂S – A, Ag₂S(TNT) 25% 4h –B, Ag₂S(TNT) 25% 3h e Ag₂S(TNT) 5% 3h –C s e detalhe: (f_{km}) vs. (hv)