



GUSTAVO HENRIQUE PEREIRA LUZ

**DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE
DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES EM
FOTOCATALISADORES À BASE DE TiO_2 : UM
ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

**LAVRAS - MG
2011**

GUSTAVO HENRIQUE PEREIRA LUZ

**DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES
EM FOTOCATALISADORES À BASE DE TiO₂: UM ESTUDO
TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientador:

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

**LAVRAS - MG
2011**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Luz, Gustavo Henrique Pereira.

Determinação do perfil de distribuição de dopantes em fotocatalizadores a base de TiO_2 : um estudo teórico e experimental / Gustavo Henrique Pereira Luz. – Lavras : UFLA, 2011.

75 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Difusão. 3. Cálculos teóricos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.35

GUSTAVO HENRIQUE PEREIRA LUZ

**DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES
EM FOTOCATALISADORES À BASE DE TiO₂: UM ESTUDO
TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11 de Julho de 2011

Prof. Mário César Guerreiro	DQI/UFLA
Prof. Matheus Puggina de Freitas	DQI/UFLA
Prof. Kátia Júlia de Almeida	DQI/UFLA

Prof. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

**LAVRAS MG
2011**

RESUMO

Nesse trabalho, foram estudados fotocatalisadores à base de TiO_2 dopados com cromo. Foram preparados filmes de dióxido de titânio dopados com cromo, onde realizaram um tratamento térmico para haver conversão de fase do TiO_2 para a forma anatásio, e também para que houvesse uma migração do dopante para o interior dos filmes. Caracterizou-se a profundidade de penetração dos dopantes através da técnica fluorescência de raios-x em incidência rasante (GIXRF) e também realizaram-se testes de atividade fotocatalítica dos filmes para degradação do composto modelo azul de metileno. Foram realizados também cálculos teóricos, a fim de compreender como ocorre o processo de difusão dos para o interior dos filmes de TiO_2 . Os resultados sugerem uma melhoria na atividade fotocatalítica para os filmes dopados com cromo que receberam tratamento térmico, e que também devem haver regiões preferenciais no interior dos filmes onde os átomos dopantes são encontrados, quando esses átomos se difundem para o interior dos filmes.

Palavras-Chave: Fotocatálise. Difusão. Cálculos teóricos.

ABSTRACT

In this work, we studied based on TiO₂ photocatalysts doped with chromium. We prepared films of titanium dioxide doped with chromium, there have been heat treated to there be conversion to the phase of TiO₂ anatase form and also that there was migration of the chromium doping into the interior of the films. Characterized the depth of penetration of doping by the technique grazing incidence x-ray fluorescence (GIXRF) and also evaluated to determine the photocatalytic activity of films of model compound for degradation of methylene blue. There were also theoretical calculations, in order to understand how it occurs the diffusion of dopant atoms within the TiO₂ films. From the results, it appears an improvement in catalytic activity of chromium-doped films that received heat treatment, and that there should also be preferred in the interior regions of the films where the dopant atoms are found, when it diffuse to the interior of the films.

Keywords: Photocatalysis, diffusion, theoretical calculations.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Modo de ação do fotocatalisador. BV: banda de valência; BC: Banda de condução..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2 Cella unitária do anatásio..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 3 Diagrama das instalações de um síncrotron.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4 Modo de preparo dos filmes **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5 Visão superior do sítio 1. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6 Visão superior do sítio 2. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7 Visão superior do sítio3. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8 Visão superior do sítio 4. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9 Visão superior do sítio Ti..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10 Visão lateral do sítio 1..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 11 Visão lateral do sítio 2. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 12 Variação de energia do sítio 1 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 13 Visão do cromo a 1Å do sítio 1..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 14 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 1.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 15 Variação de energia do sítio 2 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 16 Visão do cromo a 1Å do sítio 2..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 17 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 1.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 18 Variação de energia do sítio 3 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 19 Visão do cromo a 1Å do sítio 3..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 20 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 3.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 21 Variação de energia do sítio Ti em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 22 Visão do cromo a 1\AA do sítio Ti. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 23 Visão lateral do cromo a 1\AA do sítio Ti.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 24 Variação de energia do sítio 4 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 25 Visão do cromo a 1\AA do sítio 4..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 26 Visão lateral do cromo a 1\AA do sítio 4.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 27 Visão do cromo a 5\AA do sítio 4..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 28 Visão lateral do cromo a 1\AA do sítio 4.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 29 Variação de energia do sítio 1 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 30 Visão do cobre a 1\AA do sítio 1. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 31 Visão lateral do cobre a 1\AA do sítio 1.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 32 Variação de energia do sítio 2 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 33 Visão do cobre a 1\AA do sítio 2. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 34 Visão lateral do cobre a 1\AA do sítio 2.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 35 Variação de energia do sítio 3 em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 36 Visão do cobre a 1\AA do sítio 3. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 37 Visão lateral do cobre a 1\AA do sítio 3.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 38 Variação de energia do sítio Ti em função da distância do dopante..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 39 Visão do cobre a 1\AA do sítio Ti..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 40 Visão lateral do cobre a 1\AA do sítio Ti.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 41 Variação de energia do sítio 4 em função da distância do contaminante. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 42 Visão do cobre a 1\AA do sítio 4. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 43 Visão lateral do cobre a 1\AA do sítio 4.**Erro! Indicador não definido.**

- Figura 44 Visão do cobre a 5Å do sítio 4. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 45 Visão lateral do cobre a 5Å do sítio 4. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 46 Dimensão da cela unitária do anatásio. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 47 Espectro de absorção e UV-vis para os filmes dopados com cromo..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 48 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme sem tratamento térmico **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 49 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme tratado a 100°C **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 50 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme tratado a 400°C. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 51 Concentração de azul de metileno em função do tempo, utilizando cromo como dopante do filme **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 1, utilizando o cobre como dopante.....	57
Tabela 2	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 2, utilizando o cobre como dopante.....	57
Tabela 3	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 3, utilizando o cobre como dopante.....	58
Tabela 4	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 4, utilizando o cobre como dopante.....	58
Tabela 5	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio ti, utilizando o cobre como dopante.....	58
Tabela 6	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 1, utilizando o cromo como dopante	60
Tabela 7	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 2, utilizando o cromo como dopante	60
Tabela 8	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 3, utilizando o cromo como dopante	61
Tabela 9	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 4, utilizando o cromo como dopante	61
Tabela 10	Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio Ti, utilizando o cromo como dopante	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	Erro! Indicador não definido.
2	OBJETIVOS.....	Erro! Indicador não definido.
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	Erro! Indicador não definido.
3.1	Fotocatálise.....	Erro! Indicador não definido.
3.2	Técnicas de caracterização.....	Erro! Indicador não definido.
3.3	Técnica computacional.....	Erro! Indicador não definido.
4	MATERIAL E MÉTODOS	Erro! Indicador não definido.
4.1	Preparo da amostra.....	Erro! Indicador não definido.
4.2	Caracterização dos materiais.....	Erro! Indicador não definido.
4.3	Medidas de atividade catalítica	Erro! Indicador não definido.
4.4	Cálculos teóricos.....	Erro! Indicador não definido.
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	Erro! Indicador não definido.
5.1	Resultados de difusão dos contaminantes nos filmes	Erro! Indicador não definido.
5.1.1	Filmes dopados com cromo	Erro! Indicador não definido.
5.1.2	Filmes dopados com cobre	Erro! Indicador não definido.
5.2	Resultados de energias dos orbitais .	Erro! Indicador não definido.
5.2.1	Filmes dopados com cobre	Erro! Indicador não definido.
5.2.2	Filmes dopados com cromo	Erro! Indicador não definido.
5.3	Resultados de GIXRF.....	Erro! Indicador não definido.
5.3.1	Filmes dopados com cobre	Erro! Indicador não definido.
5.3.2	Filmes dopados com cromo	Erro! Indicador não definido.
5.4	Resultados de fotocatalise	Erro! Indicador não definido.
6	CONCLUSÕES	Erro! Indicador não definido.
	REFERÊNCIAS	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a alta contaminação de rios e lagos devido a despejo direto de dejetos industriais sugerem a necessidade de novas técnicas para o tratamento de águas residuárias. A fotocatalise heterogênea tem se mostrado uma importante alternativa para o tratamento de águas residuárias. Ela visa à produção de radicais hidroxila, espécies altamente reativas que mineralizam os poluentes orgânicos. Estudos em busca de fotocatalisadores mais eficientes e com modo de ação mais barato têm se mostrado importante devido à grande atenção ao tema nos últimos anos. Neste trabalho, estudaram-se fotocatalisadores à base de TiO_2 dopados com cromo. Prepararam-se filmes de dióxido de titânio dopados com cromo, realizaram-se tratamento térmico para haver conversão de fase do TiO_2 para a forma anatásio e também para que houvesse migração do dopante cromo para o interior dos filmes. Caracterizaram-se a profundidade de penetração dos dopantes pela técnica fluorescência de raios-x em incidência rasante (GIXRF) e também avaliaram-se a atividade fotocatalítica desses filmes para degradação do composto modelo azul de metileno. Realizaram-se também cálculos teóricos, a fim de entender de que forma ocorre a difusão dos átomos dopantes no interior dos filmes de TiO_2 . Pelos resultados, infere-se uma melhoria na atividade catalítica dos filmes dopados com cromo que receberam tratamento térmico, e que também deve haver regiões preferenciais no interior dos filmes onde os átomos dopantes se encontram, quando se difundem para o interior dos filmes.

Palavras-Chave: Fotocatálise. Difusão. Cálculos teóricos.

2 OBJETIVOS

No intuito de estudar novos fotocatalisadores, este trabalho objetiva-se:

- a) Preparar e caracterizar a superfície e interior de filmes finos de fotocatalisadores à base de TiO_2 dopados com Cr, mediante a técnica de GIXRF;
- b) Avaliar a atividade fotocatalítica desses filmes para a degradação de compostos modelo.
- c) Realizar um estudo teórico, visando compreender o processo de difusão dos dopantes na rede cristalina, bem como avaliar a variação de energia com o dopante em diferentes profundidades.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fotocatálise

A indústria têxtil está entre os mais importantes setores de atividade industrial. O impacto ambiental causado por essa indústria se deve à grande produção de águas residuais que contêm contaminantes orgânicos. Estes compostos mudam o ciclo biológico, em particular o processo de fotossíntese (BROWN; DEVITO, 1993).

Uma das mais promissoras técnicas para se eliminar poluentes é a mineralização oxidativa completa por fotocatálise heterogênea, que envolve a utilização de semicondutores (geralmente óxidos metálicos), como um catalisador para a reação. O processo é foto induzido e exige a irradiação por luz UV-vis para a ativação do catalisador. Fotocatálise heterogênea é parte de uma família de técnicas chamadas de processos oxidativos avançados (POA), que também incluem ozonização, reações Fenton, e irradiação direta da solução. O catalisador mais comum é o dióxido de titânio, que é um eficiente catalisador para a oxidação de muitos compostos, em combinação com a luz ultravioleta (UV) (BEN-MOSHE; DROR; BERKOWITZ, 2009).

Processos oxidativos avançados têm sido uma importante alternativa no tratamento de águas residuais, os quais se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies que são capazes de provocar degradação dos compostos orgânicos. Os radicais hidroxila podem ser produzidos por vários materiais semicondutores com irradiação de luz ultravioleta, mediante decomposição de molécula peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (PERA-TITUS et al., 2004).

A preparação de óxidos semicondutores (TiO_2 , ZnO , SnO_2) e estudos sobre sua eficiência fotocatalítica representam uma importante possibilidade para o aproveitamento da energia solar (MÉNESI et al., 2009).

Semicondutores, como TiO_2 , têm atraído muita atenção devido ao seu potencial como fotocatalisador, material de sensores e eletrodo de célula voltaica (LI et al., 2008). O TiO_2 é amplamente usado como fotocatalisador porque é fotoquimicamente estável, não tóxico, de baixo custo e os produtos estruturalmente simples do processo são geralmente atóxicos (LEE; CHEN; HUANG, 2008; XIN et al., 2008). Devido à sua estrutura eletrônica (uma banda de condução cheia e uma banda de valência vazia), podem agir como sensibilizadores de processos redox foto induzidos. Nos processos fotocatalíticos convencionais, TiO_2 em pó foi usado como um fotocatalisador para destruição de compostos orgânicos e inorgânicos. No entanto, dois grandes problemas estão envolvidos com partículas suspensas: a dispersão das partículas pela luz ultravioleta e a dificuldade de reciclagem do fotocatalisador. Ao longo das duas últimas décadas, o interesse em sistemas baseados em TiO_2 suportado como um fotocatalisador para tratamento de água tem crescido consideravelmente (BEHNAJADY et al., 2008).

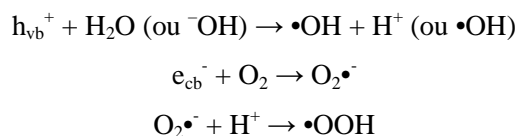
No entanto, a aplicação do TiO_2 puro é limitada, porque requer ativação com luz ultravioleta. Com TiO_2 puro, menos de 5% da radiação solar que atinge a superfície da Terra pode ser utilizada; conseqüentemente (YANG et al., 2008) apenas fótons na região do UV (comprimentos de onda menores que 380 nm) são capazes de excitá-lo, o que limita sua prática aplicação em luz solar ou recintos fechados, onde a iluminação artificial é geralmente necessária e, conseqüentemente, todo o potencial da fotocatalise como uma tecnologia limpa e barata não está completamente realizado (PORTELA et al., 2008). Uma das promissoras estratégias para superar essa desvantagem é o acoplamento de TiO_2 com outros semicondutores de *band gap* (diferença de energia entre a banda de

valência e a banda de condução) estreito, capaz de recolher fótons no intervalo de luz visível (GAO et al., 2008).

Sabe-se que primeiramente o fotocatalisador TiO_2 é excitado por luz UV ($h\nu$) e, em seguida, inicia o processo de fotodegradação. As partículas de TiO_2 absorvem a luz para gerar o par elétron/buraco ($\text{TiO}_2(e_{cb}^- + h_{vb}^+)$), segundo a reação:



Esses buracos na banda de valência, posteriormente, capturam íons hidroxila (^-OH) ou moléculas de água (H_2O) para produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), enquanto os elétrons na banda de condução são capturados por moléculas de O_2 pré-adsorvidas para produzir superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), espécies que podem reagir com prótons para gerar radicais hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$), segundo as reações:



O buraco, o radical hidroxila e o radical hidroperóxido têm alta atividade oxidativa. Eles podem oxidar e mineralizar completamente quase todos os compostos orgânicos (Figura 1) (HARIR et al., 2008).

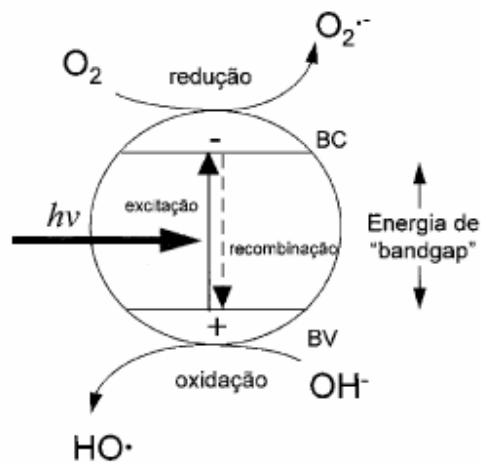


Figura 1 Modo de ação do fotocatalisador. BV: banda de valência; BC: Banda de condução
 Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

Embora o dióxido de titânio seja um material promissor para a fotocatalise, os seguintes inconvenientes tendem a diminuir a sua eficácia fotocatalítica e evitar a sua aplicação prática à indústria para o tratamento de águas residuárias:

- a) A difícil separação do fino material semicondutor da água tratada.
- b) A alta taxa de recombinação dos pares elétron/buraco, resultando em um baixo rendimento quântico.
- c) O *band gap* alto, que limita sua aplicação utilizando energia solar (CHOI; TERMIN; HOFFMANN, 2002).

O TiO_2 cristaliza-se em diferentes estruturas, como anatásio e rutilo, além de poder ser encontrado em uma estrutura amorfa. Entre essas estruturas, anatásio (Figura 2) é conhecido pela sua maior atividade fotocatalítica (TAKAOKA; NOSE; KAWASHITA, 2009). A modificação do TiO_2 por

dopagem de metais ou outros semicondutores pode influenciar significativamente os processos de degradação fotossensibilizados (ZHAO et al., 2008).

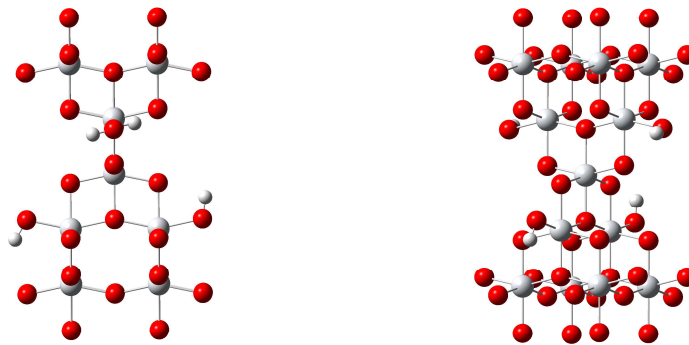


Figura 2 Cella unitária do anatásio
Fonte: (HOWARD; SABINE; DICKSON, 1991)

Vários esforços têm revelado que, devidamente modificados, materiais de dióxido de titânio têm eficácia consideravelmente superior às amostras puras (LI et al., 2008).

Há vários estudos na literatura que descrevem que a absorção de fótons na superfície do fotocatalisador pode ser aumentada, mesmo na faixa visível, pela incorporação de íons metálicos de transição no interior do catalisador ou no interior do suporte (a chamada segunda geração de fotocatalisadores). Os metais podem ser capazes de impedir a recombinação de pares elétron/buraco e, assim, aumentar consideravelmente a eficiência catalítica (MÉNESI et al., 2009). Alguns estudos têm sugerido que melhorias observadas nas taxas de degradação fotocatalítica de amostras de TiO_2 dopadas com cobre deveram-se à captura de elétrons pelos íons de cobre, que conduzem à prevenção de recombinação dos pares elétron/buraco (XIN et al., 2008).

Apesar de um grande número de estudos realizados sobre sistemas Cu-TiO₂, muitos aspectos no que diz respeito ao papel das espécies cobre na atividade fotocatalítica permanecem obscuros (XIN et al., 2008).

A incorporação de metais em filmes de óxido de titânio pode prolongar significativamente a absorção de luz na região do visível. No entanto, a atividade fotocatalítica dos preparados de metal TiO₂ dopados depende fortemente da espécie e da concentração do íon dopante (LEE; CHEN; HUANG, 2008).

Nesse cenário, o cromo (Cr) é comumente usado como dopante para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂. O TiO₂ dopado com Cr sintetizado por uma técnica sol-gel exibiu uma mudança na banda de absorção para a região da luz visível (CHAN et al., 2007). Filmes finos de TiO₂ dopados com Cr são adequados para uso como fotoanodos por causa de seu *band gap* pequeno (menor que 3 eV), o que lhe permite absorver a maioria dos fótons do espectro solar. A atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ dopados com cromo pode resolver alguns dos problemas que cercam fotocatalisadores de TiO₂ em pó, como por exemplo a separação do fotocatalisador da suspensão após a reação, dificuldade de aplicação em sistemas de fluxo contínuo e a necessidade de agitação contínua, para garantir uma boa dispersão do pó (TSAI; TENG, 2008).

3.2 Técnicas de caracterização

O controle da quantidade de metais é parte fundamental do processo de produção dos materiais semicondutores. Tal controle tem sido tradicionalmente realizado por técnicas como absorção atômica com atomização em forno de grafite (AAS) ou espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Tais técnicas são amplamente disseminadas, porém, apresentam a desvantagem de serem destrutivas (SHIMAZAKI et al., 2006).

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios-x (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios-x característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Essa técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. A análise por fluorescência de raios-x é um método qualitativo e quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-x detectados por unidade de tempo) dos raios-x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios-x emitidos por tubos de raios-x, raios-x ou gama por uma fonte radioativa, ou por uma fonte de síncrotron, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (JENKINS et al., 1991).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, ele tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disso, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher o buraco. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e essa energia é emitida na forma de um fóton de raio-x, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-x consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-x característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-x (BOUMANS; KLOCKENKÄMPER, 1989).

Deve ser lembrado que na XRF tradicional, a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência é da ordem de 45° (AIGINGER; WOBRAUSCHEK, 1974). Uma outra alternativa que vem conquistando espaço na determinação de metais é a técnica de fluorescência de raios-x no regime de

reflexão total (TXRF) (HELLIN et al., 2006), a qual vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (KOOPMANN; PRANGE, 1991).

A técnica de fluorescência de raios-x por reflexão total (TXRF) pode ser vista como um caso especial da fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) que consiste, basicamente, na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora, de modo a se obter reflexão total. A TXRF trata-se de um caso especial da técnica de fluorescência de raios-x em incidência rasante (GIXRF). A sutil diferença entre essas técnicas reside no fato de, na TXRF, o ângulo de incidência do feixe de raios-x ser fixo, ao passo que na GIXRF, o ângulo de incidência do feixe de raios é variado em torno do ângulo crítico de reflexão total do substrato. Essa varredura em torno do ângulo crítico de reflexão total acarreta uma série de vantagens. Na literatura, porém, a separação entre GIXRF e TXRF não é muito clara, uma vez que se observam ambas as técnicas sendo tratadas como homônimas denominadas TXRF (CARVALHO et al., 2007).

Outra característica também utilizada na reflexão é a profundidade de penetração. Essa característica de penetrabilidade da radiação em função do ângulo de incidência tem despertado bastante interesse na indústria de semicondutores, pela possibilidade de se analisar camadas superficiais de “*wafers*” semicondutoras de Si e Ge, com limites de detecção da ordem de 10^{11} átomos.cm⁻² (AIGINGER; WOBRAUSCHEK, 1974).

A técnica de TXRF apresenta uma série de vantagens, das quais se pode destacar o fato de a TXRF não ser destrutível e seus baixos limites de detecção, quando comparados a técnicas como absorção atômica com atomização em forno de grafite (AAS), ou espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (SHIMAZAKI et al., 2006).

A TXRF estabeleceu-se durante a década de 1990 como uma importante ferramenta na determinação de dopantes em semicondutores. Tal técnica tem sido empregada com excelentes resultados na determinação de dopantes tanto superficiais quanto no teor de resíduos implantados (ILTGEN et al., 1999).

Além da determinação de contaminantes superficiais, a técnica de GIXRF tem sido relatada em muitos trabalhos, visando a estudar o interior de substratos.

A técnica de fluorescência de raios-x pode ser facilmente encontrada em laboratórios que fazem uso de radiação síncrotron.

Um laboratório de luz síncrotron produz luz monocromática de alta intensidade, polarizada e sintonizável, cujo comprimento de onda pode ser variado continuamente em uma ampla faixa espectral (COUTO, 2008).

Para produção de luz síncrotron, elétrons são produzidos por um canhão de elétrons, pré-acelerados por um acelerador linear (LINAC), acelerados ainda mais por um minissíncrotron (*Booster*), e são injetados no anel de armazenamento, onde são acelerados para velocidades próximas à velocidade da luz, com energias da ordem de GeV. Os principais elementos de um síncrotron são mostrados na Figura 3 (COUTO, 2008).

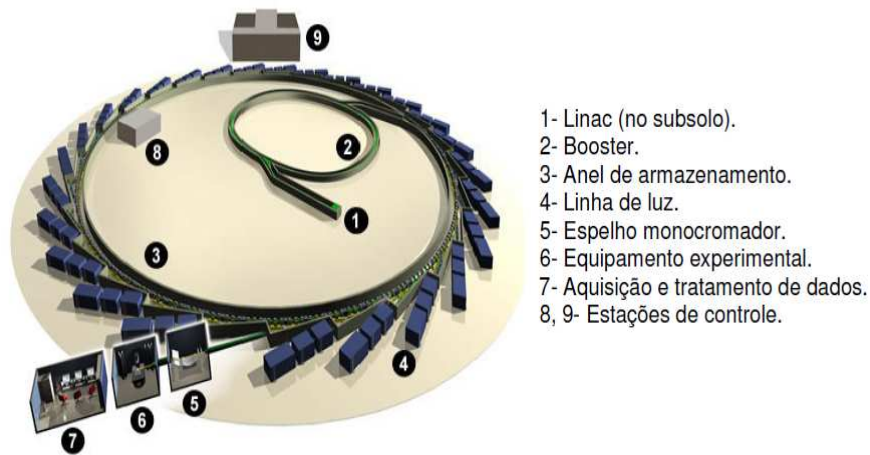


Figura 3 Diagrama das instalações de um síncrotron
 Fonte: (COUTO, 2008)

A produção da luz síncrotron ocorre em função de os elétrons serem submetidos à ação de um campo magnético perpendicular à sua velocidade, sofrendo, assim, uma aceleração perpendicular ao plano definido pelas direções da velocidade e do campo magnético. A aceleração provocada pelos campos magnéticos sobre os elétrons provoca a emissão de uma radiação tangencial, e essa radiação é canalizada através de um tubo provido de diversos elementos ópticos, para direcionamento e monocromatização do feixe de luz obtido. É nas extremidades desses tubos, denominados linhas de luz, que são instalados equipamentos experimentais que fazem uso da luz síncrotron (COUTO, 2008).

No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), a luz é produzida por 3 estágios: um acelerador linear de elétrons (LINAC) de 120MeV, um *booster* que acelera os elétrons até a energia de injeção de 500MeV e o anel de armazenamento, que opera com energia inicial nominal de 1,37GeV (COUTO, 2008).

3.3 Técnica computacional

Outra ferramenta importante para o estudo de materiais, que tem crescido consideravelmente nos últimos anos é a química computacional. Com esse tipo de recurso, pode-se entender melhor alguns processos em nível molecular.

Devido ao grande número de átomos na superfície de TiO_2 e ao fato de reações envolverem a quebra e formação de ligações químicas, a modelagem da superfície e estudos sobre catálise são um grande desafio para a química computacional (BORMAN, 2004). Métodos Quântico-mecânicos de alto nível teórico são limitados à aplicação em sistemas com número relativamente pequeno de átomos. A combinação dos métodos Quântico-mecânicos e de Mecânica molecular (QM/MM) excede o domínio dos cálculos QM a macromoléculas. A estratégia básica nessa metodologia primeiramente introduzida por Levitt e colaboradores (WARSHEL; LEVITT, 1976), pode ser descrita da seguinte forma: assume-se que o sistema molecular pode ser dividido em dois subsistemas, as regiões QM e MM. As regiões QM e MM contêm todos os átomos que são tratados explicitamente no cálculo. Na região QM, os átomos são representados por núcleos e elétrons e a superfície potencial é construída dentro da aproximação Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996).

Um método para se obter os resultados de QM é o de funcional de densidade (Density Functional Theory, DFT). A formulação do método ficou a cargo de Hohenberg, Kohn e Sham (KOHN; HOLTHAUSEN, 2001). Segundo Ziegler (1991) “A noção básica em DFT, de que a energia de determinado sistema eletrônico possa ser expressa em função de sua densidade, é quase tão antiga quanto a própria mecânica quântica [...]”. Hohenberg e Kohn mostraram também que a energia, função de onda e outras propriedades moleculares são univocamente determinadas por essa densidade de probabilidade eletrônica

$\rho[x,y,z]$ (primeiro teorema de Hohenberg-Kohn), ou seja, a densidade eletrônica e o Hamiltoniano têm uma relação funcional que permite a computação de todas as propriedades moleculares no estado fundamental sem uma função de onda. Mas esses teoremas não mencionam como encontrar a energia do estado fundamental a partir de ρ ou a partir de Ψ . Esse problema foi contornado por Kohn e Sham na década de 60, quando eles propuseram que a energia puramente eletrônica de uma molécula com muitos elétrons no estado fundamental seria (Eq.4):

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} d\nu_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 + E_{xc}[\rho]$$

Em que $\Psi_i(1)$, $i=1, 2, \dots, n$ são os orbitais Kohn-Sham, e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação. Kohn e Sham também mostraram que “ ρ ” exato para o estado fundamental pode ser determinado pelos orbitais Ψ_i (Eq.5):

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2.$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que $E_0[\rho] < E_0[\rho']$, em que ρ é a densidade exata e ρ' , a densidade aproximada pela expansão (Eq.5) para “ n ” finito. Esse teorema é equivalente ao teorema variacional de Hartree-Fock.

Os orbitais Kohn-Sham podem ser determinados pela expressão:

$$\hat{F}_{KS}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_{i,KS}\psi_i(1),$$

Em que \hat{F}_{KS} é o operador de Kohn-Sham apresentado pela equação (Eq.7):

$$\hat{F}_{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n \hat{J}_j(1) + V_{xc}(1),$$

Em que o potencial V_{xc} é a principal diferença entre os métodos Hartree-Fock e DFT (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

Dessa forma, pode-se minimizar a energia em relação à densidade por meio das condições de contorno:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \tilde{\rho}} = 0,$$

Sendo a integral $\rho' dr = N$, em que N é o número de elétrons do sistema.

O principal problema do método é a falta de um processo sistemático para determinar $Exc[\rho]$; assim, vários tipos de funcionais já foram propostos (Levine, 1991). Esse funcional é na realidade, dividido em duas partes: uma de troca e outra de correlação. Um dos funcionais de troca mais utilizados é o B3 proposto por Becke em 1993 (BECKE, 1993):

$$E_x = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88}$$

Para correlação, um dos funcionais mais utilizados é o funcional proposto por Lee, Yang e Parr (1988) (Eq.10):

$$E_c = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{1/3}} \{ \rho + b\rho^{-2/3} [C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\nabla^2\rho\right)] \exp(-c\rho^{-1/3}) \} dr$$

Em nosso trabalho, foi utilizado o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PEWDER; BURKE; ERNZERHOF, 1996) (eq.11), pois ele descreve de forma melhor o sistema que está sendo estudado. Alguns autores como Montanari e Harrison (2002) e Valentin, Pacchioni e Selloni (2005), também fizeram uso desse funcional em sistemas à base de dióxido de titânio.

$$E^{KS}[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} V^{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E^{\text{Hartree}}[n] + E^{\text{xc}}[n]$$

A partir daí, conceitos importantes na descrição teórica das reações químicas, tais como potencial químico e conceito de dureza e moleza (*hardness* e *softness*) são incorporados na DFT, uma vez que $\rho(\mathbf{r})$ e o número de elétrons N podem ser relacionados mais facilmente do que funções de onda de muitos elétrons e a estrutura estudada.

Em nosso trabalho, a parte MM será utilizada na região mais exterior da superfície, que fica mais longe de onde os metais dopantes interagirão com a superfície, a fim de se estudar o fenômeno de difusão. A parte QM será utilizada na região mais próxima da superfície onde o metal se difundirá, devido ao fato de essas interações serem mais significativas, por isso, será utilizado um método de cálculo mais acurado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparo da amostra

Na primeira etapa do processo de preparação da amostra, mostrado na Figura 3, filmes de TiO_2 de 200 nm de espessura foram depositados sobre substratos de vidro (2 cm x 2 cm, de borossilicato, *Corning 7070*) por DC *sputtering* (*Balzers BA510*). A pressão-base principal da câmara foi mantida em 2×10^{-7} Mbar; Ti (99,999%) foi utilizado como alvo e também uma reativa mistura gasosa constituída de O_2 (99,99%) e Ar (99,99%). Em seguida, foi realizado um tratamento térmico para haver conversão do TiO_2 para a fase anatásio. Na camada superior do filme de TiO_2 , uma camada de cromo 5nm de espessura foi depositada por DC *sputtering*, utilizando um alvo de Cr (99,999%) e Ar (99,99%). Em ambas as deposições, o poder ajustado foi de 800 W. Os materiais fotocatalisadores foram obtidos por difusão induzida termicamente de átomos de Cr em filmes de TiO_2 . Para esse efeito, as amostras foram submetidas a tratamento térmico por 1 s, 100°C e 400°C em atmosfera de argônio, usando um processamento térmico rápido, sistema (*RTAAG Heat Pulse 410*). Um conjunto de amostras não tratado termicamente foi utilizado como referência. Após o tratamento térmico, os filmes de Cr foram removidos por ataque químico (10 ml de peróxido de hidrogênio (30% v/v), 50 ml de ácido sulfúrico e 440 ml de água; taxa de corrosão de $1 \mu\text{mmin}^{-1}$), deixando apenas o cromo dopando a região superficial do TiO_2 .

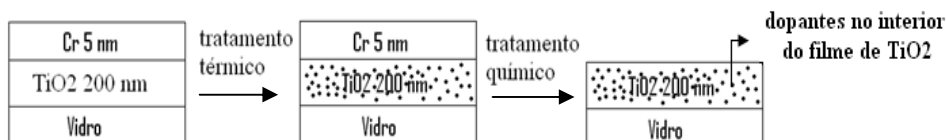


Figura 4 Modo de preparo dos filmes

4.2 Caracterização dos materiais

Medições de fluorescência de raios-x em incidência rasante foram realizadas na linha de luz XRF no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Brasil. A radiação síncrotron, produzido pelo ímã de flexão DO9B (15°) do anel de armazenamento, era monocromática, com um duplo "*cut-canal*", equipado com um cristal monocromador de Si (1 1 1). A intensidade do feixe foi controlada por meio de uma câmara de ionização. A fluorescência de raios-x e a radiação espalhada que vêm da amostra foi detectada por um detector de estado sólido Ultra-LEGE. As amostras foram colocadas em um suporte especial anexado a um goniômetro de alta resolução (0.001° de resolução angular). O feixe monocromático foi colimado com fendas ortogonais de 4 mm × 0.2 mm em direção horizontal e vertical, respectivamente. A energia do feixe selecionados foi de 8,0 keV, valor ligeiramente acima da borda de absorção K para o Cr. A dependência angular do sinal de fluorescência foi medida acima e abaixo do ângulo crítico de reflexão externa total da incidência de raios-x, cobrindo uma variação angular entre 0° e 1°.

4.3 Medidas de atividade catalítica

As medições foram realizadas com azul de metileno 5 ml (30 mg/L) (Petroquímios). A degradação da solução de azul de metileno foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (Philips 20W) a 25°C. Foram coletadas amostras em intervalos de 10, 25, 45 e 120 minutos, e a fotodegradação do corante foi monitorada por medidas de absorbância a 665 nm usando um espectrofotômetro UV-1600 vis (UVPC Shimadzu).

4.4 Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados com o programa *Gaussian-03*. Primeiramente, foi construída a rede cristalina de dióxido de titânio a partir de uma cela unitária do TiO_2 na forma anatásio (HOWARD; SABINE; DICKSON, 1991). A partir da cela unitária, com auxílio do cristal editor no pacote *Gaussian-03*, a cela unitária foi replicada, a fim de se obter um *cluster* 3x3 da cela unitária. Em seguida, foram escolhidos os possíveis sítios de difusão para o dopante. Escolhidos esses sítios, o dopante foi incluído no sistema a uma distância de 10\AA do sítio e foi-se variando essa distância de 0,5 em $0,5\text{\AA}$, até uma distância final de 1\AA do sítio. A cada um desses passos foi, calculada a energia total do sistema. Foram realizados também cálculos de energia de orbitais do sistema com o dopante nas posições de 1, 2,5, 5, 7,5 e 10\AA do sítio envolvido, a fim de se verificar a variação de energia dos orbitais *HOMO* e *LUMO*. Devido ao grande tamanho do sistema, foram realizados cálculos do tipo “*ONIOM*”, em que a grande região externa foi tratada com a metodologia de mecânica molecular, utilizando o campo de forças UFF, e a região mais interna, onde ocorre a difusão do dopante nos sítios de difusão escolhidos, foi tratado com metodologia DFT, utilizando o funcional PBE-PBE, sendo para os átomos de titânio e cromo utilizada a função de base lanl2dz e, para os átomos de oxigênio, foi utilizada a função de base 6-31g. Os cálculos de energia do sistema foram *single-point* e os cálculos de energia dos orbitais foram com o comando *pop=full*, no pacote *Gaussian-03*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados de difusão dos contaminantes nos filmes

5.1.1 Filmes dopados com cromo

Foram realizados cálculos teóricos a fim de se compreender o mecanismo de difusão dos dopantes no interior dos filmes, bem como encontrar possíveis regiões preferenciais para os dopantes estarem alocados no interior dos filmes.

Construíram-se redes cristalinas a partir da cela unitária do dióxido de titânio na fase anatásio, que é a fase em que o dióxido de titânio se encontra nos filmes estudados, com a intenção de simular os filmes de dióxido de titânio. Colocou-se átomo do dopante a uma distância inicial da rede de 10Å e foi deslocado de $0,5$ em $0,5\text{Å}$, até a distância final de $1,0\text{Å}$ da superfície. Na rede construída, escolheram-se possíveis regiões preferenciais para que ocorra a difusão do dopante na rede, onde realizaram-se cálculos de energia total do sistema com intenção de investigar as possíveis regiões na rede onde o dopante está mais estável. Escolheram-se 5 possíveis regiões, onde denominou-se de sítio1, sítio 2, sítio 3, sítio 4 e sítio Ti. As regiões escolhidas são mostradas nas Figuras abaixo (Figuras 5, 6, 7, 8 e 9).

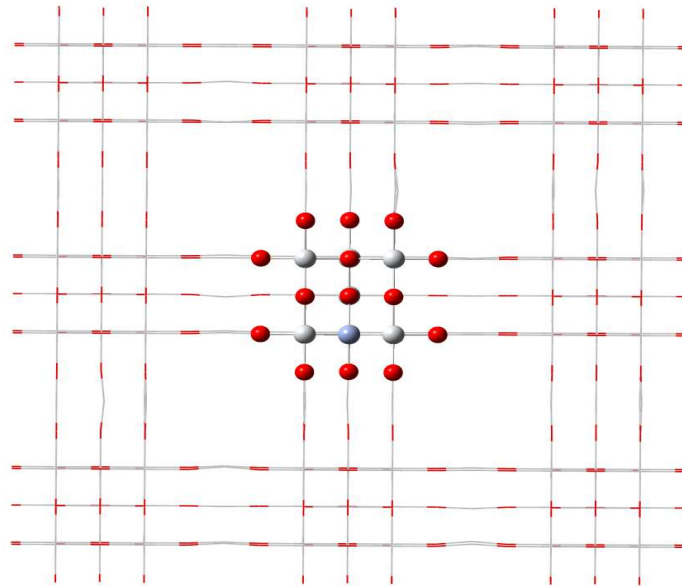


Figura 5 Visão superior do sítio 1

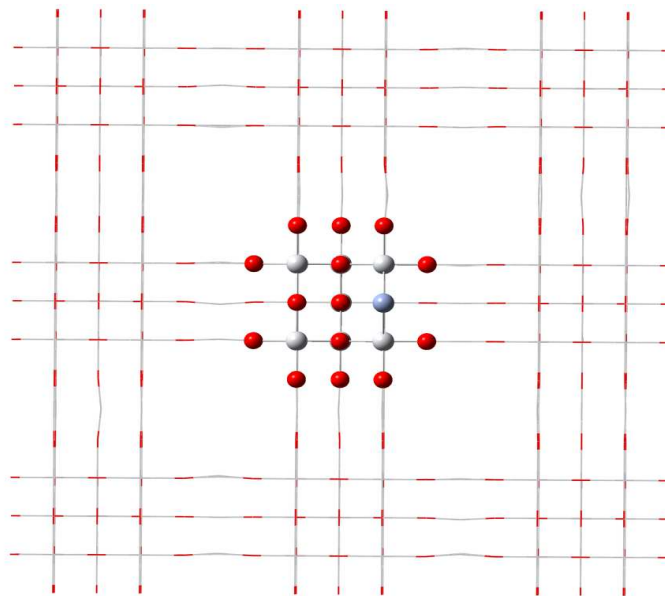


Figura 6 Visão superior do sítio 2

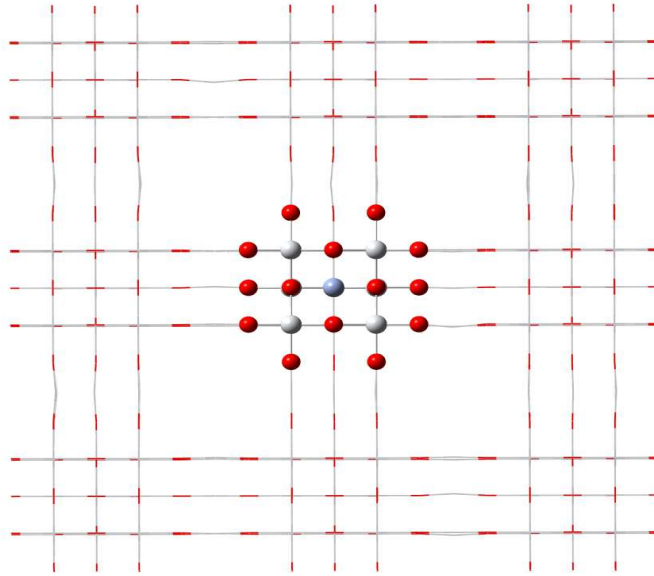


Figura 7 Visão superior do sítio3

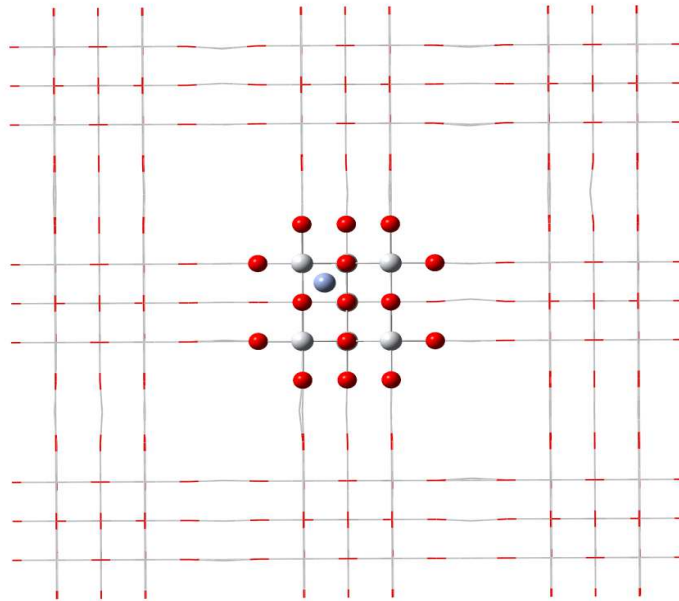


Figura 8 Visão superior do sítio 4

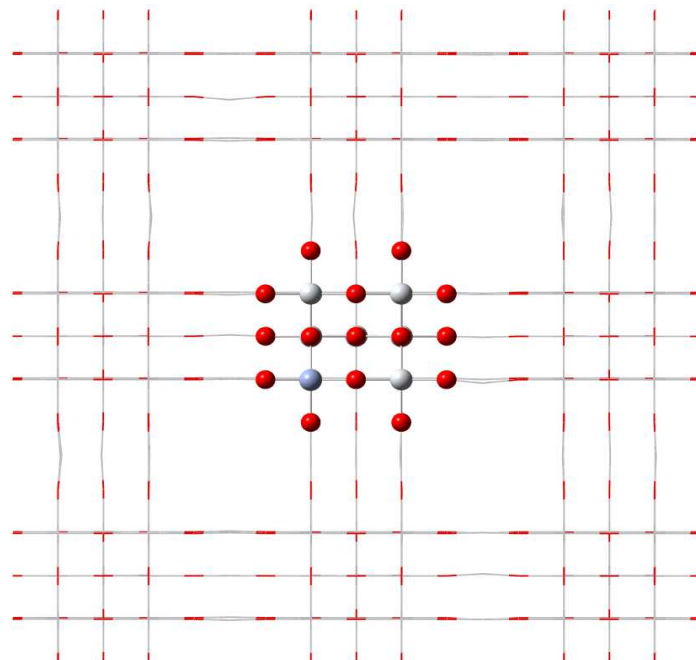


Figura 9 Visão superior do sítio Ti

A diferença entre o sítio 1 e o sítio 2 é que no sítio 1 o átomo de oxigênio está voltado para baixo, ao passo que no sítio 2, o átomo de oxigênio está voltado para cima, como se pode ver nas Figuras 10 e 11.

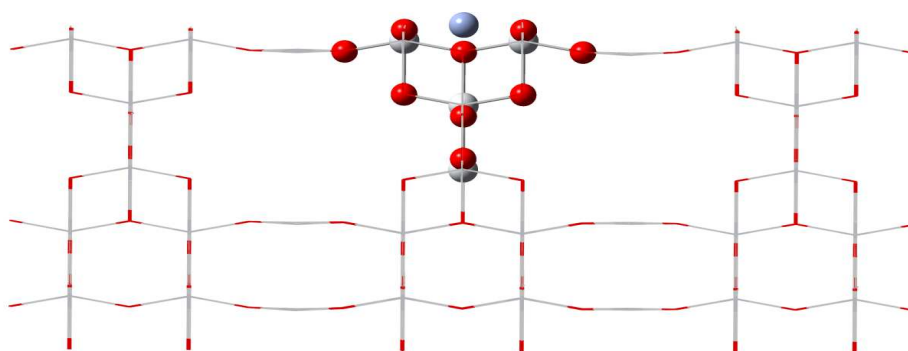


Figura 10 Visão lateral do sítio 1

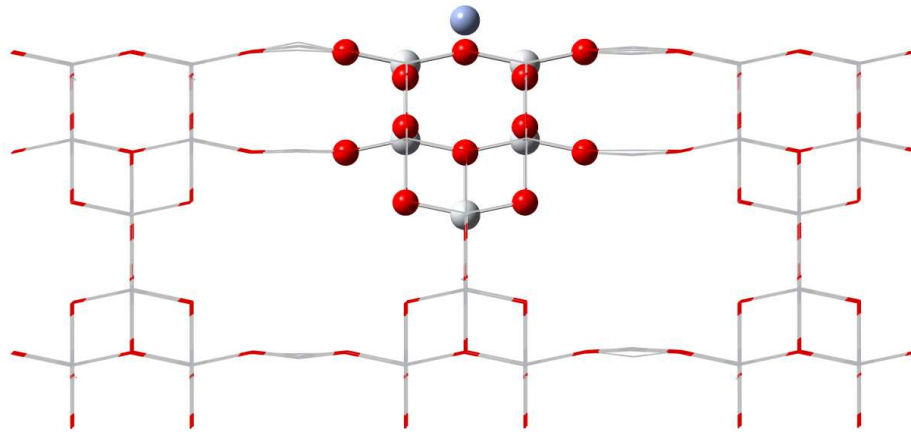


Figura 11 Visão lateral do sítio 2

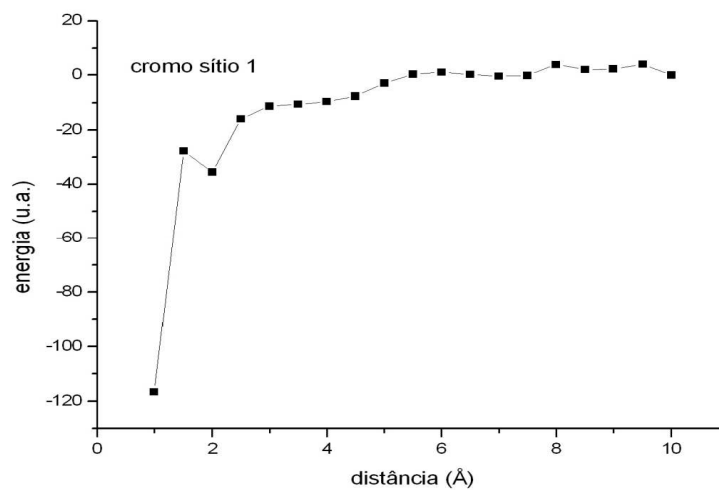


Figura 12 Variação de energia do sítio 1 em função da distância do dopante

A Figura 12 mostra a variação de energia sítio 1 em função da distância do dopante para a superfície da rede. Analisando a Figura 12, é possível observar que a região de menor energia foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nessa posição. Essa posição é mostrada nas figuras 13 e 14. É possível observar que a energia total do sistema diminui à medida que o dopante se

aproxima da superfície. Isso pode ser devido às interações que o dopante realiza com os átomos da superfície do filme, contribuindo para um decréscimo na energia total do sistema.

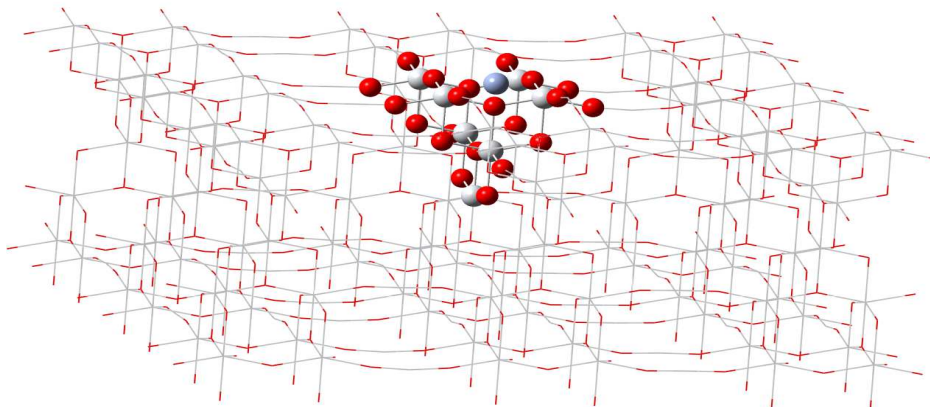


Figura 13 Visão do cromo a 1Å do sítio 1

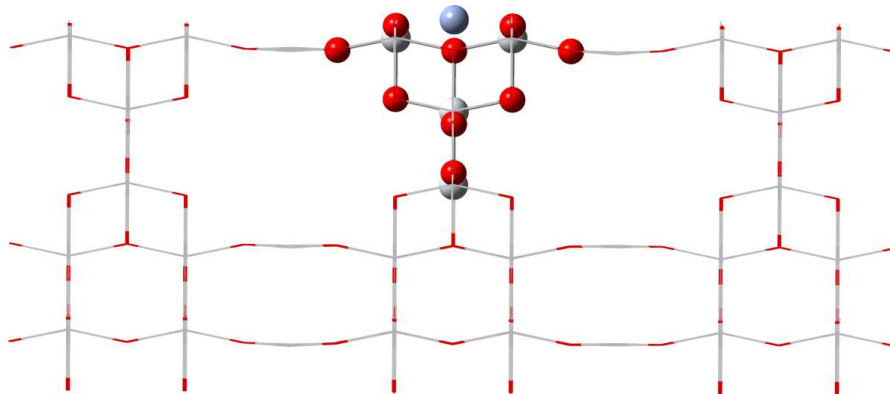


Figura 14 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 1

Na Figura 15 verificam-se os resultados de energia obtidos para o sítio 2.

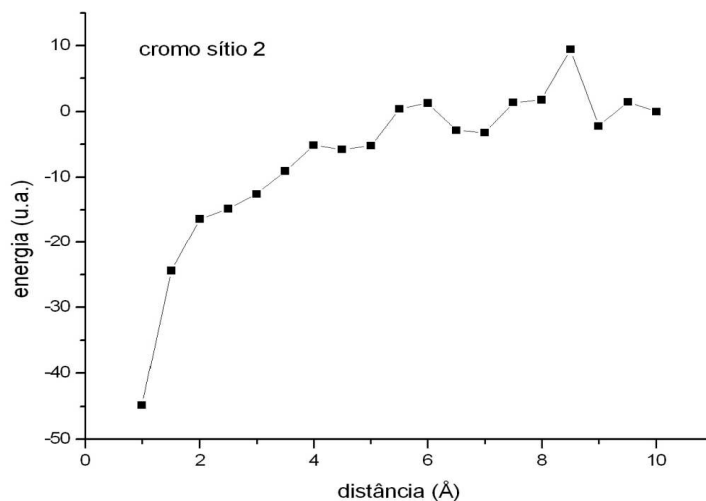


Figura 15 Variação de energia do sítio 2 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 15, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas figuras 16 e 17, mas com uma energia superior em relação à mesma distância, se comparar com o sítio 1. Esses resultados sugerem que o sítio 1 mostra-se mais energeticamente favorável que o sítio 2. Uma explicação para esse fato pode ser que no sítio 1 o átomo de oxigênio está voltado para baixo, ao passo que no sítio 2, o átomo de oxigênio está voltado para cima. Com isso, no sítio 1, o dopante penetra rasamente na superfície da rede, logo, ele realiza mais interações com átomos da superfície da rede que o dopante no sítio 2, por isso, sua menor energia em relação ao sítio 2.

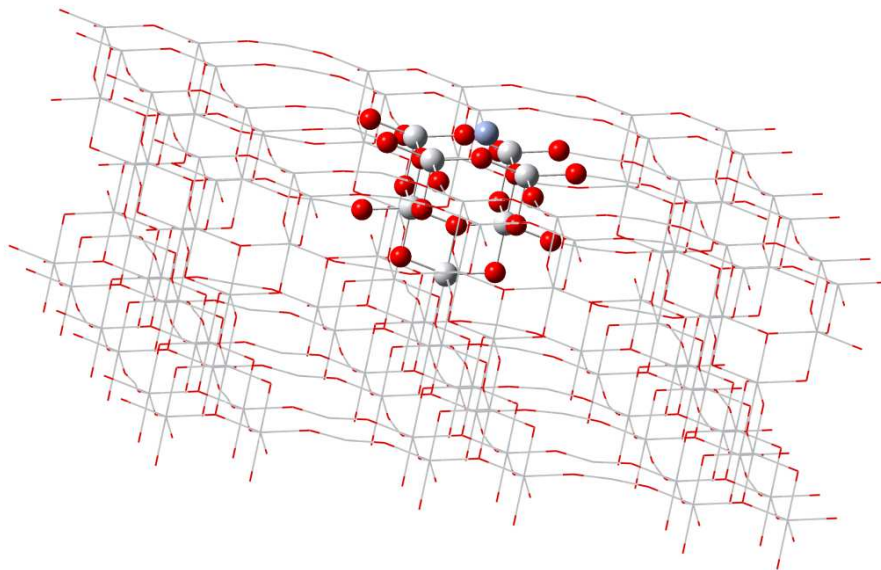


Figura 16 Visão do cromo a 1Å do sítio 2

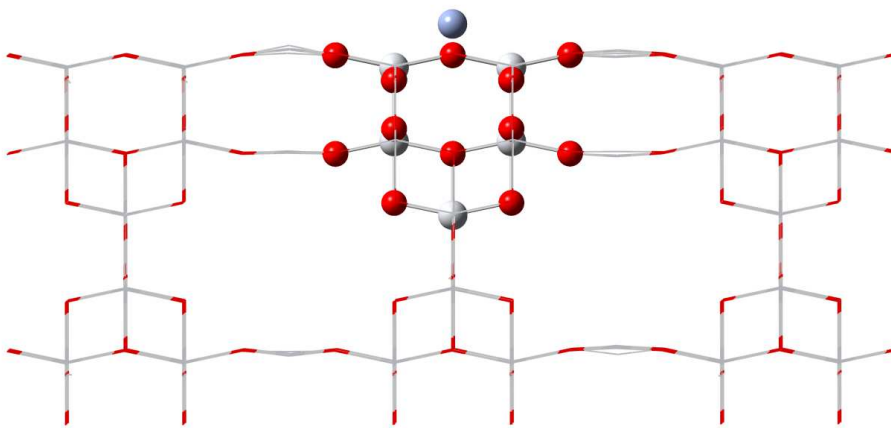


Figura 17 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 1

Na Figura 18 verificam-se os resultados de energia obtidos para o sítio 3.

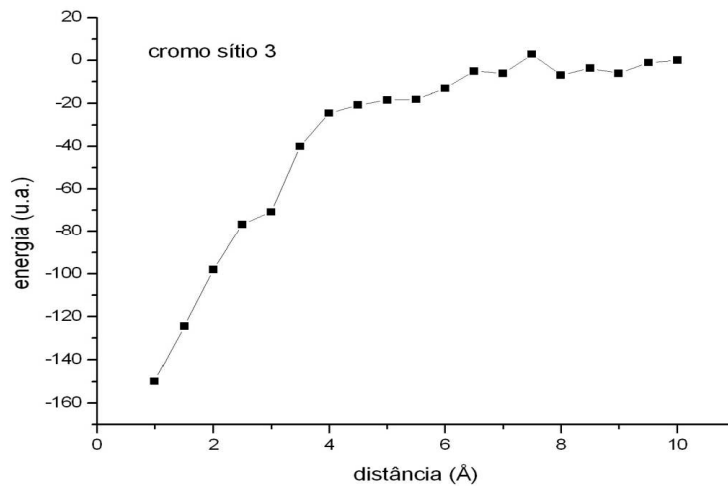


Figura 18 Variação de energia do sítio 3 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 18, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas figuras 19 e 20. Esse sítio mostrou-se mais estável em relação aos sítios 1 e 2. Uma explicação para isso pode ser pelo fato que o dopante na posição de 1 Å nesse sítio ser mais profunda em relação à superfície que nos sítios 1 e 2, realizando, assim, interações com mais átomos no interior da rede, o que não ocorria nos sítios 1 e 2, pois neles o dopante não chegava a penetrar no interior dos filmes - ele somente chegava até a superfície.

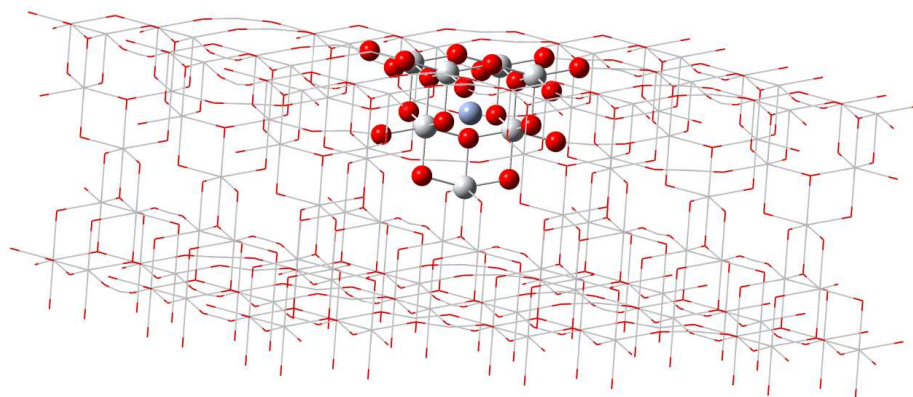


Figura 19 Visão do cromo a 1Å do sítio 3

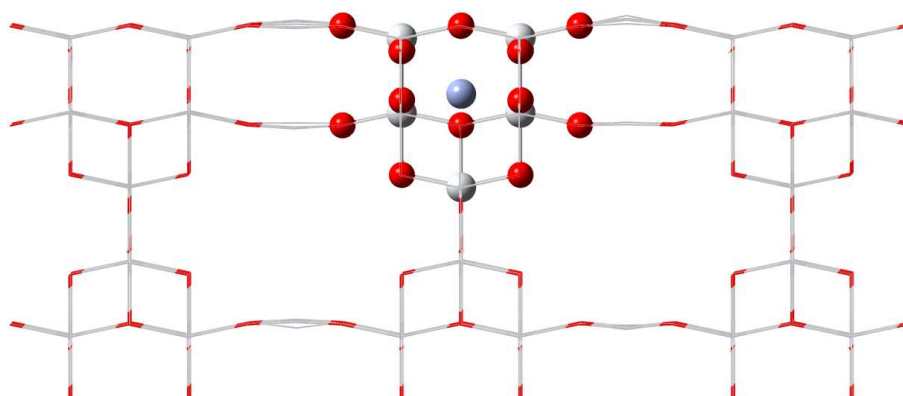


Figura 20 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 3

Na Figura 21 verificam-se os resultados de energia obtidos para o sítio Ti.

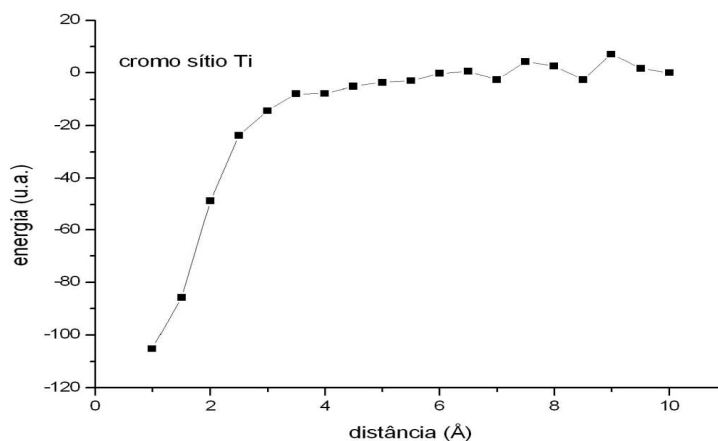


Figura 21 Variação de energia do sítio Ti em função da distância do dopante

Analisando a Figura 21, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas figuras 22 e 23. Esse sítio mostrou-se mais estável que o sítio 2, mesmo com o dopante aproximando-se de um átomo de titânio na superfície da rede, fato esse que não ocorria nos sítios anteriores, já que o dopante aproximava-se de um átomo de oxigênio na superfície da rede. Em relação aos sítios 1 e 3, esses sítios mostraram-se mais estáveis que o sítio em que o dopante se aproxima do titânio. Esse resultado não era esperado, pois como o titânio e o dopante são metais, era esperada uma repulsão eletrostática entre esses átomos. Por outro lado, apenas o átomo de titânio na rede possui uma carga diferente de zero, pois está ligado a átomos de oxigênio na rede, mas o dopante não está carregado; portanto, pode haver uma polarização por indução no dopante quando esse se aproxima do átomo de titânio, deixando o átomo de titânio com uma carga induzida negativa, diminuindo, assim, a energia total do sistema quando o

átomo de titânio se aproxima da rede. Isso explicaria a diminuição na energia quando o titânio se aproxima da rede.

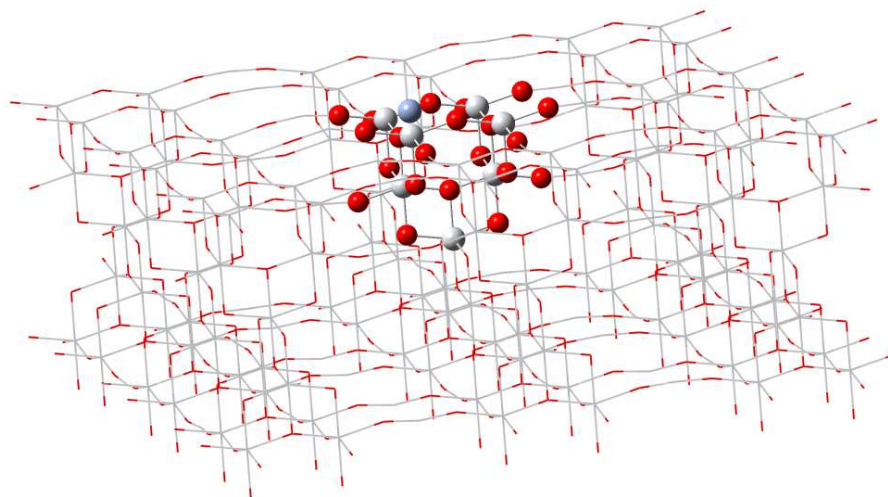


Figura 22 Visão do cromo a 1Å do sítio Ti

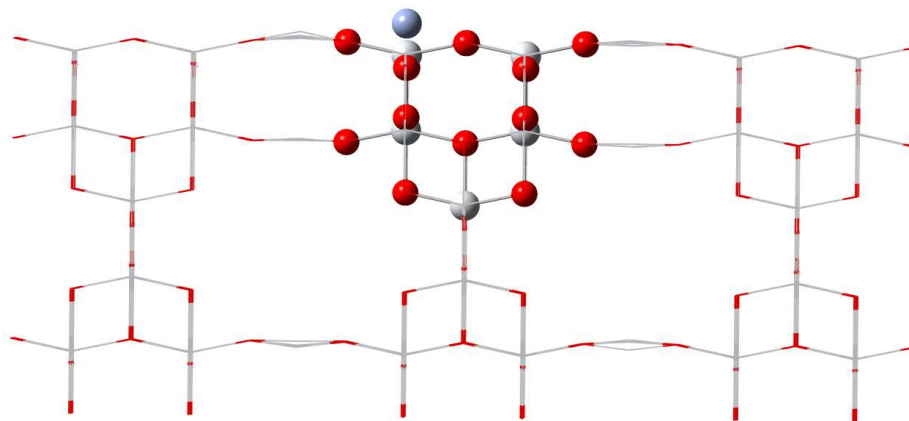


Figura 23 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio Ti

Na Figura 24 verificam-se os resultados de energia obtidos para o sítio 4.

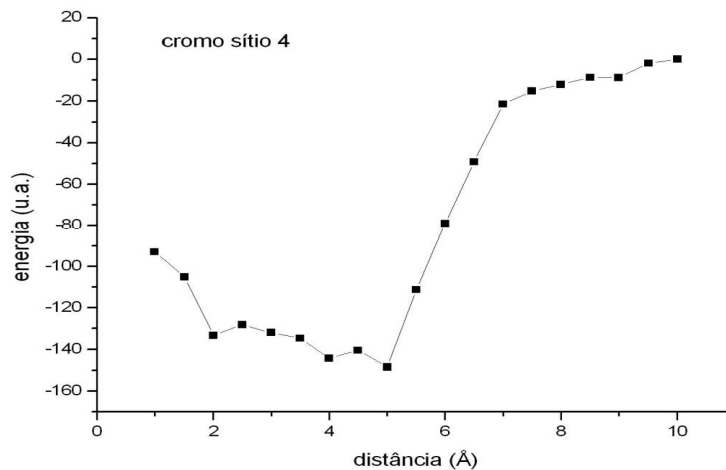


Figura 24 Variação de energia do sítio 4 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 24, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 5 Å da região onde se considera como interior da rede nesse sítio, mostrado nas figuras 25 e 26. Esse sítio foi o mais estável entre as possíveis regiões de difusão que foram propostas. Esse sítio foi proposto como uma região onde o dopante poderia penetrar mais profundamente na rede, podendo ser estudadas em quais profundidades no interior da rede o dopante se encontraria mais estável. Essa região encontrada foi bastante próxima da superfície, mas em um local onde o dopante se encontra entre dois átomos de oxigênio. Quando o dopante penetra na rede além dessa posição, há um aumento na energia total do sistema, como pode ser visto na Figura 24, mas ainda menor que em relação à energia quando o dopante não se encontrava no interior da rede. Isso não quer dizer que os dopantes se encontram apenas penetrados a poucos angstroms, mas sim que eles podem procurar preferencialmente uma região no interior onde eles se acomodem entre dois

átomos de oxigênio, como mostra as Figura 27 e 28, oferecendo-lhes, assim, uma maior estabilidade.

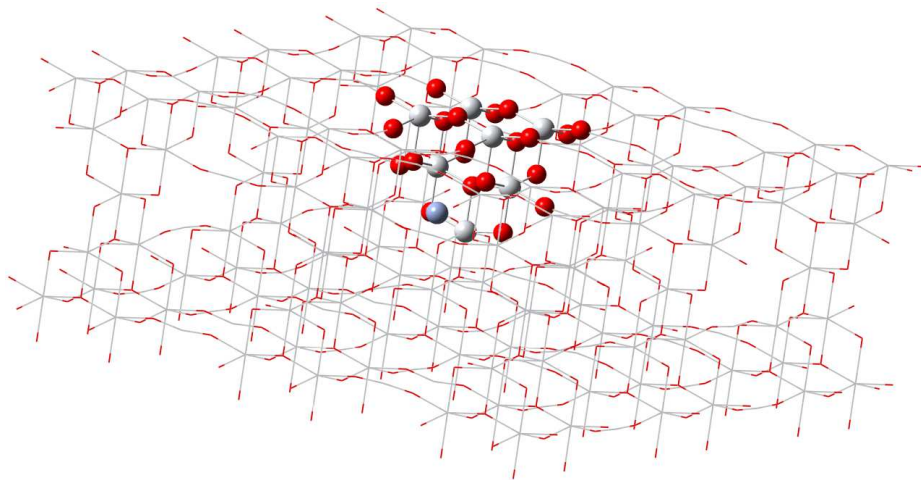


Figura 25 Visão do cromo a 1Å do sítio 4

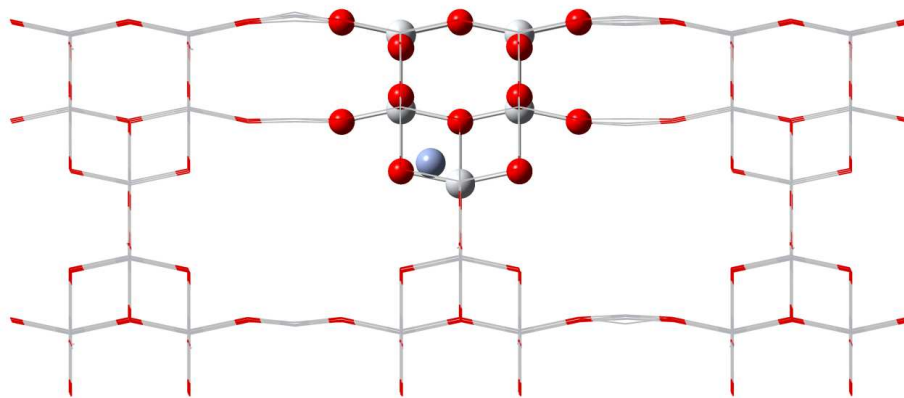


Figura 26 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 4

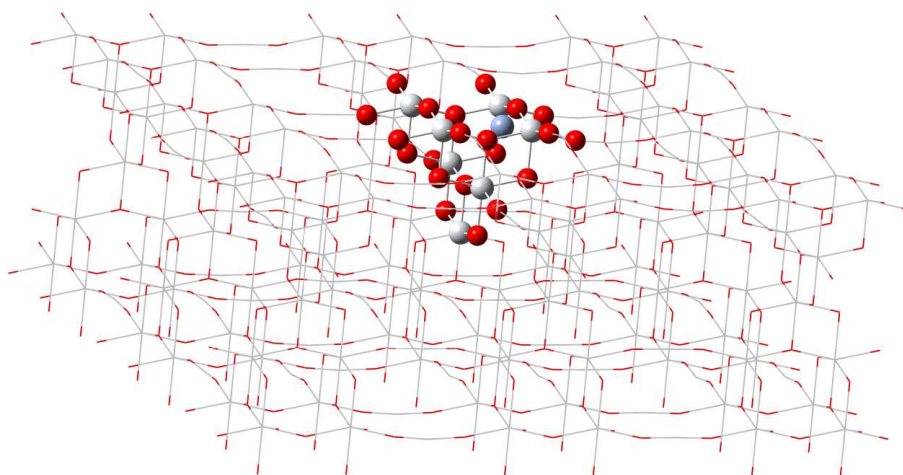


Figura 27 Visão do cromo a 5Å do sítio 4

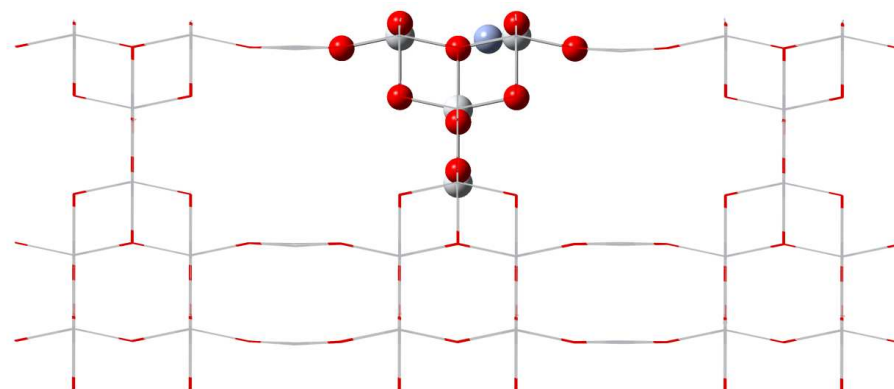


Figura 28 Visão lateral do cromo a 1Å do sítio 4

Realizaram-se também cálculos teóricos utilizando átomos de cobre como dopante, com intenção de verificar se esses átomos reproduzem resultados similares, evidenciando que essas regiões podem ser realmente preferenciais. Esses resultados são reportados na próxima seção.

5.1.2 Filmes dopados com cobre

Realizaram-se cálculos teóricos utilizando o cobre agora como dopante, nas mesmas condições em que foram realizados os cálculos para o cromo, para verificar se há uma correspondência nos resultados. Na Figura 29 vêem-se os resultados de energia obtidos para o sítio 1.

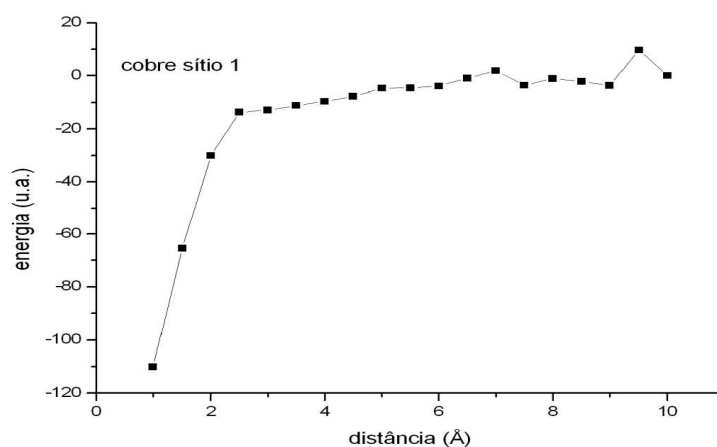


Figura 29 Variação de energia do sítio 1 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 29, é possível observar que a região de menor energia foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nessa posição. Essa posição é mostrada nas Figuras 30 e 31. Esse resultado é bastante similar ao encontrado para o mesmo sítio, em que o dopante era um átomo de cromo. É possível observar que a energia total do sistema diminui à medida que o dopante se aproxima da superfície. Isso pode ser devido às interações que o dopante realiza com os átomos da superfície do filme, contribuindo para um decréscimo na energia total do sistema. A diferença de energia entre a menor distância e a maior distância é bem parecida para os dois átomos dopantes estudados.

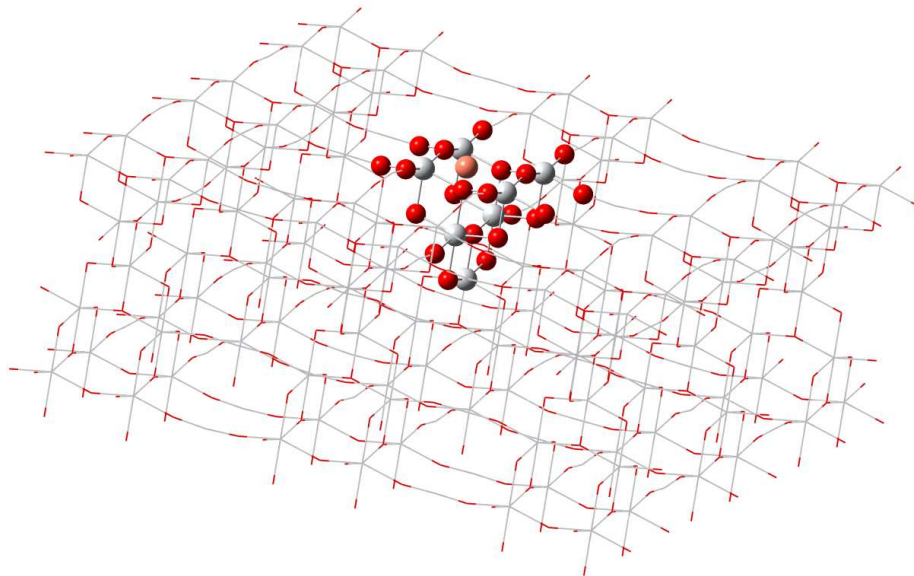


Figura 30 Visão do cobre a 1Å do sítio 1

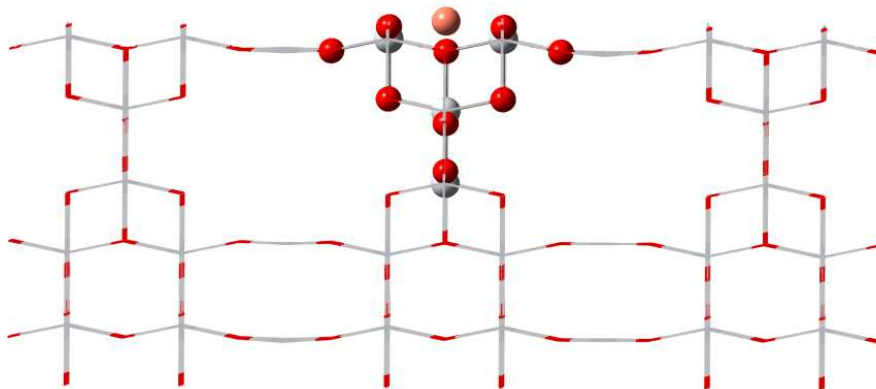


Figura 31 Visão lateral do cobre a 1Å do sítio 1

Na Figura 32 verificam-se os resultados de energia obtidos para o sítio

2.

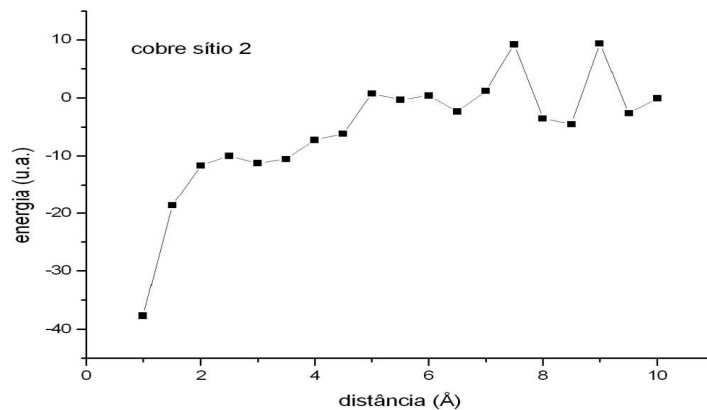


Figura 32 Variação de energia do sítio 2 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 32, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas Figuras 33 e 34, mas com uma energia superior em relação à mesma distância, se comparar com o sítio 1. Com esses resultados, infere-se que o sítio 1 se mostra mais energeticamente favorável que o sítio 2. Como mencionou-se anteriormente, uma explicação para esse fato pode ser que no sítio 1, o átomo de oxigênio está voltado para baixo, ao passo que, no sítio 2, o átomo de oxigênio está voltado para cima. Com isso, no sítio 1, o dopante penetra rasamente na superfície da rede, logo, ele realiza mais interações com átomos da superfície da rede que o dopante no sítio 2; por isso, sua menor energia em relação ao sítio 2.

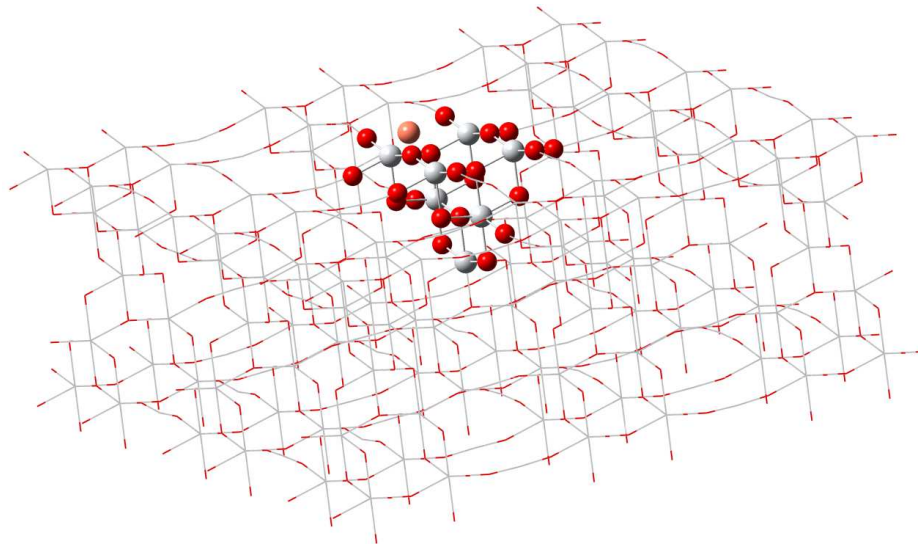


Figura 33 Visão do cobre a 1Å do sítio 2

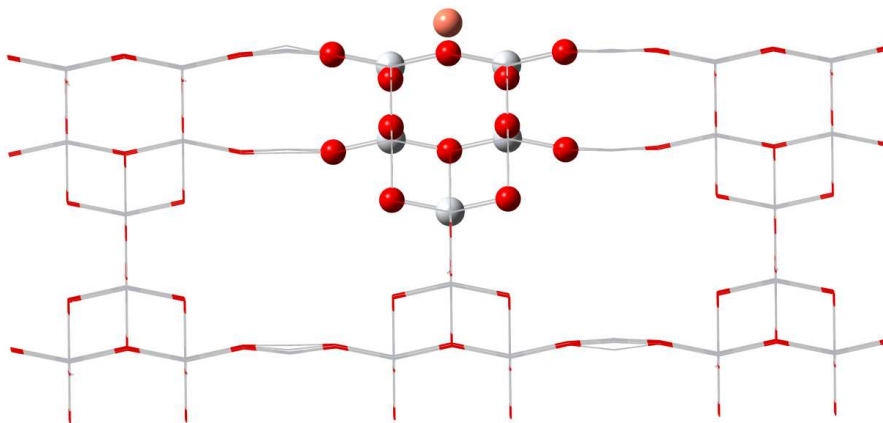


Figura 34 Visão lateral do cobre a 1Å do sítio 2

Pode-se ver novamente que os resultados obtidos para esse sítio são bastante similares aos encontrados para o mesmo sítio, quando se utiliza o cromo como dopante. Na Figura 35 verifica-se os resultados de energia obtidos para o sítio 3.

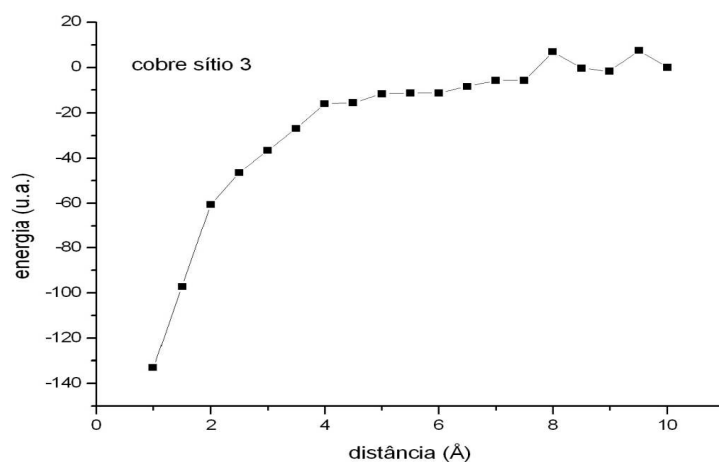


Figura 35 Variação de energia do sítio 3 em função da distância do dopante

Analisando a Figura 35, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas figuras 36 e 37. Esse sítio se mostrou mais estável em relação aos sítios 1 e 2. Como já discutiu-se anteriormente, uma explicação para isso pode ser devido ao fato de que a posição de 1 Å nesse sítio é mais profunda em relação à superfície que nos sítios um e dois, realizando, assim, interações com mais átomos no interior da rede, o que não ocorria nos sítios 1 e 2, pois neles o dopante não chegava a penetrar no interior dos filmes, ele somente chegava até a superfície.

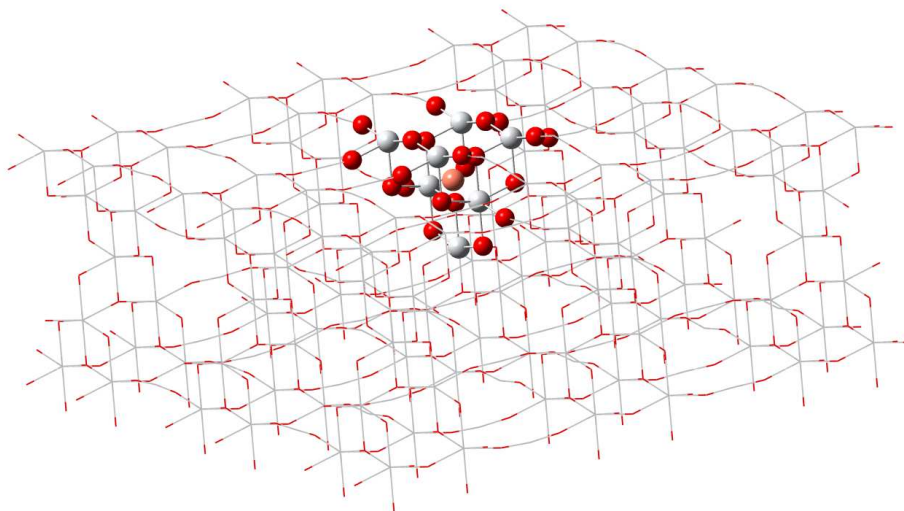


Figura 36 Visão do cobre a 1Å do sítio 3

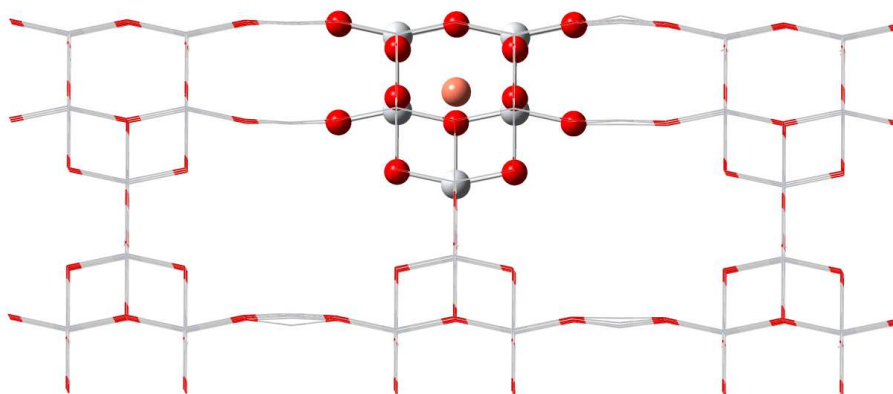


Figura 37 Visão lateral do cobre a 1Å do sítio 3

Novamente, comparando-se os resultados obtidos para o sítio 3 utilizando os dopantes cromo e cobre, pode-se ver que estes resultados são bastante similares.

Na Figura 38 verifica-se os resultados de energia obtidos para o sítio Ti.

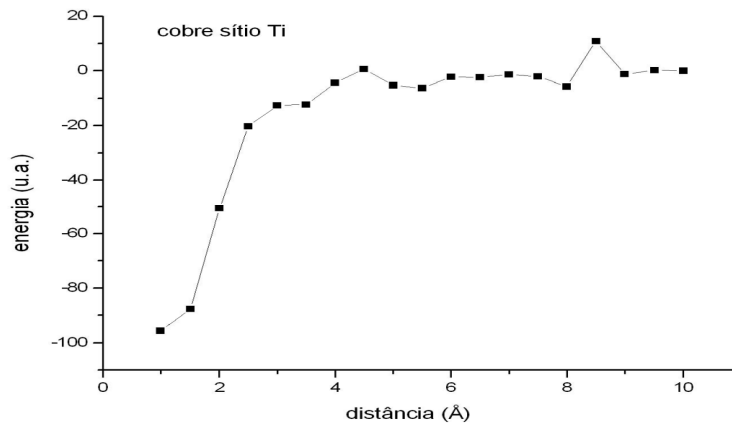


Figura 38 Variação de energia do sítio Ti em função da distância do dopante

Analisando a Figura 38, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 1 Å da superfície nesse sítio, mostrado nas figuras 39 e 40. Esse sítio mostrou-se mais estável que o sítio 2, mesmo com, nesse caso, o dopante aproximando-se de um átomo de titânio na superfície da rede, fato esse que não ocorria nos sítios anteriores, já que o dopante aproximava-se de um átomo de oxigênio na superfície da rede. Em relação aos sítios 1 e 3, esses sítios mostraram-se mais estáveis que o sítio em que o dopante se aproxima do titânio, fato esse que pode ser explicado pelo fato de os sítios 1 e 3 serem sítios em que o átomo de oxigênio se encontra mais interno à rede cristalina. O resultado encontrado para esse sítio em relação ao sítio 2 não era esperado, pois como o titânio e o dopante são metais, era esperada uma repulsão eletrostática entre esses átomos. Por outro lado, apenas o átomo de titânio na rede possui uma carga diferente de zero, pois está ligado a átomos de oxigênio na rede, mas o dopante não está carregado; portanto, pode haver uma polarização por indução no dopante quando ele se aproxima do átomo de titânio, deixando o átomo de titânio com uma carga induzida negativa, diminuindo,

assim, a energia total do sistema quando o átomo de cobre se aproxima da rede. Isso explicaria a diminuição na energia quando o cobre se aproxima da rede.

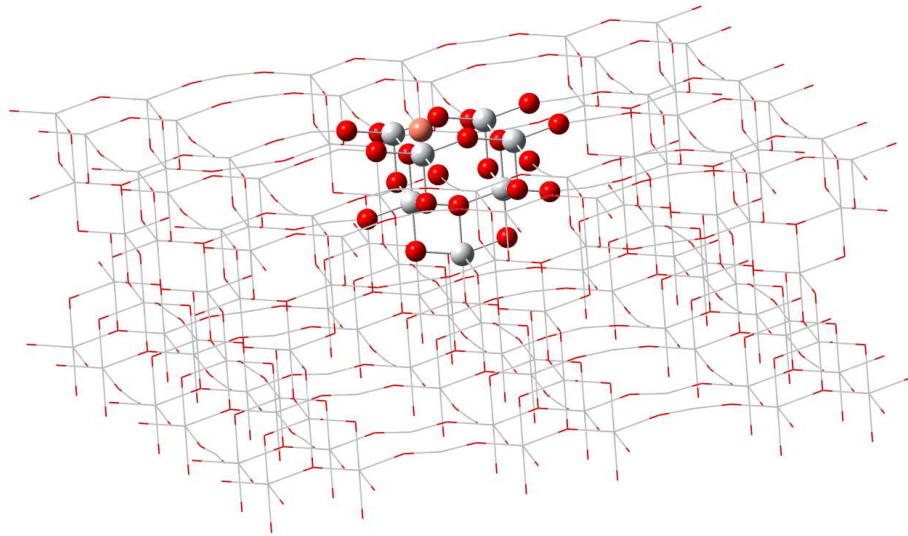


Figura 39 Visão do cobre a 1Å do sítio Ti

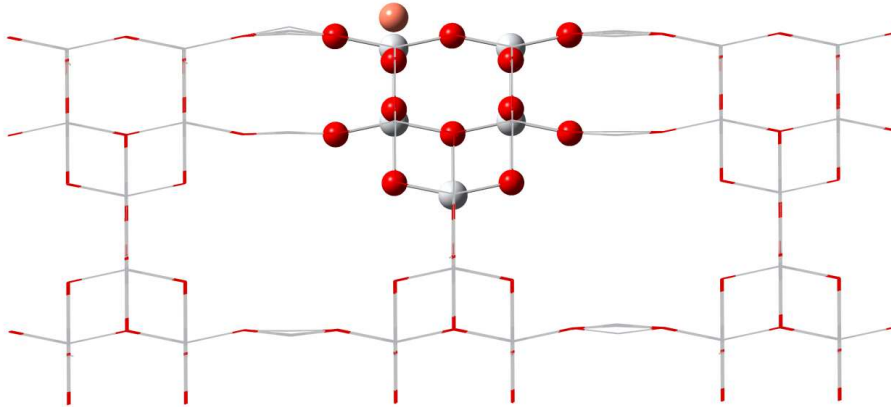


Figura 40 Visão lateral do cobre a 1Å do sítio Ti

Na Figura 41 verifica-se os resultados de energia obtidos para o sítio 4.

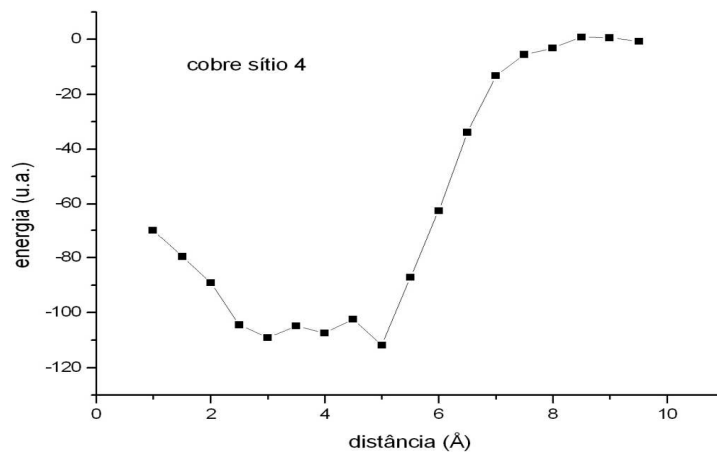


Figura 41 Variação de energia do sítio 4 em função da distância do contaminante

Analisando a Figura 41, é possível observar que a posição mais estável para o dopante foi encontrada a uma distância de 5Å da região onde considerou-se como interior da rede nesse sítio, mostrado nas figuras 42 e 43. Semelhante aos resultados obtidos para o cromo como dopante, esse sítio foi o mais estável entre as possíveis regiões de difusão que foram propostas. Observando-se as Figuras 44 e 45, pode-se ver que essa posição se encontra a poucos angstroms no interior da rede. Infere-se com esse resultado que os dopantes estão mais estáveis em regiões próximas à superfície da rede, penetrados a pequenas profundidades. Novamente, os resultados encontrados para este sítio são bastante semelhantes aos encontrados para o mesmo sítio utilizando o cromo como dopante, mas, nesse sítio, encontrou-se que a posição mais estável é um pouco menos estável do que quando se utiliza o cromo como dopante. Contudo, vale ressaltar que isso não quer dizer que os dopantes se encontrem apenas a poucos angstroms, mas sim que eles podem procurar preferencialmente uma região no interior onde se acomodem entre dois átomos de oxigênio, como

mostram as Figuras 44 e 45, oferecendo-lhes, assim, uma maior estabilidade. Isso porque cada cela unitária da rede possui uma profundidade de aproximadamente 10\AA , o que equivale a 1 nm, e como os filmes utilizados no trabalho possuíam uma profundidade de 200 nm; então, a cada 1 nm que o dopante penetra para o interior do filme, ele novamente se depara com essas posições mais estáveis sugeridas pelos sítios 3 e 4. Por isso, acredita-se que realmente os dopantes possam penetrar para o interior do filme de TiO_2 , sempre encontrando essas posições de estabilidade a cada 1 nm de profundidade. Essa idéia é ilustrada na Figura 46.

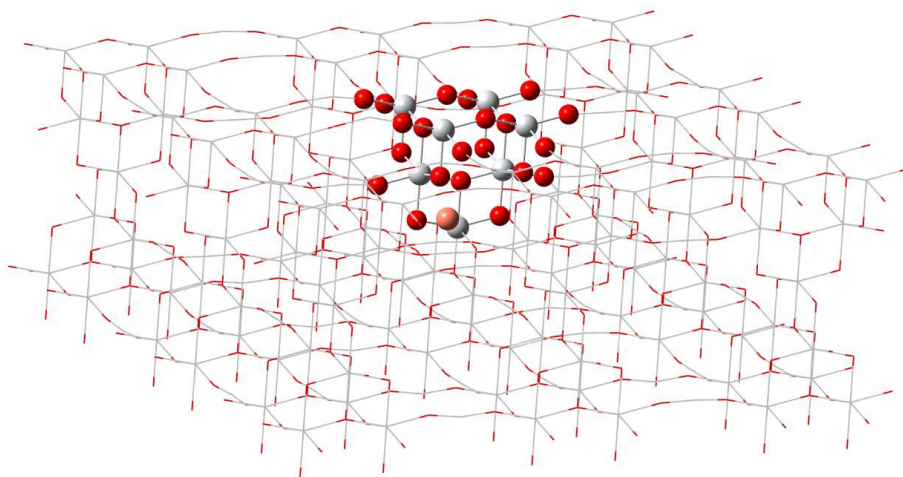


Figura 42 Visão do cobre a 1\AA do sítio 4

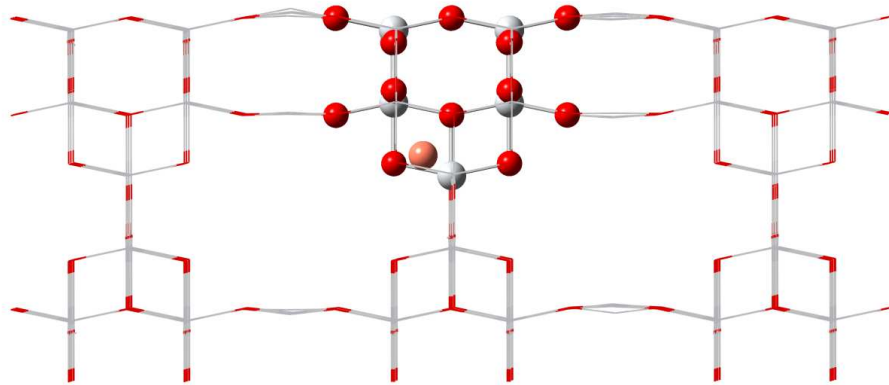


Figura 43 Visão lateral do cobre a 1Å do sítio 4

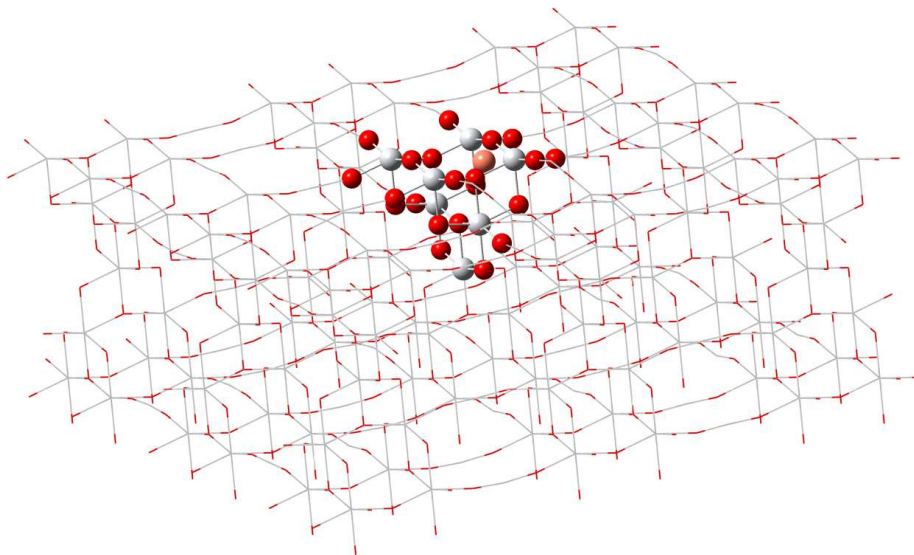


Figura 44 Visão do cobre a 5Å do sítio 4

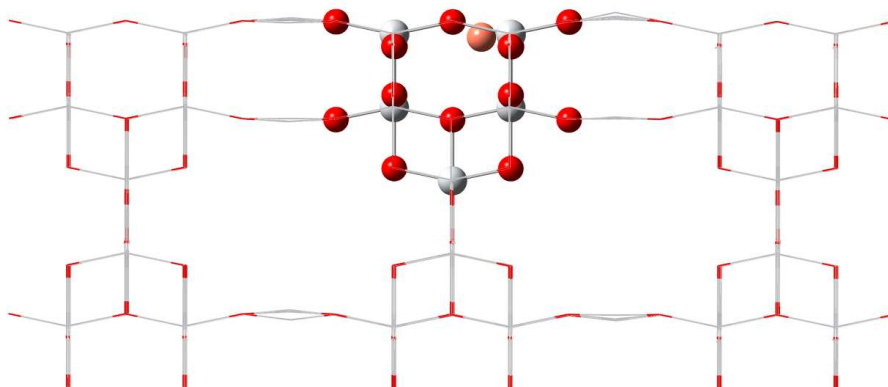


Figura 45 Visão lateral do cobre a 5Å do sítio 4

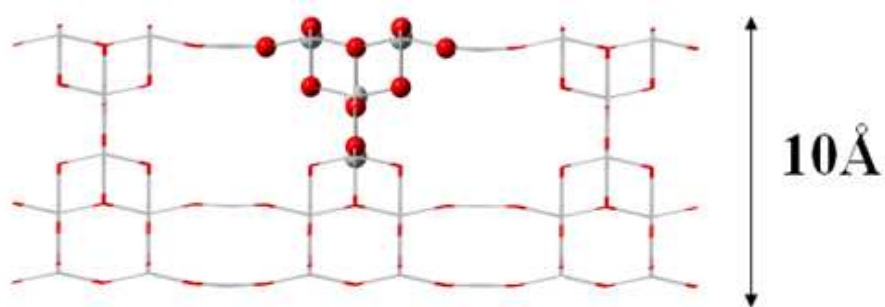


Figura 46 Dimensão da cela unitária do anatásio

Comparando-se os resultados encontrados entre esses dois dopantes devido à grande semelhança encontrada nos dados, pode-se propor que o sítio 4 é a região mais provável para o dopante se difundir, sendo a posição mais estável penetrada a poucos angstroms no interior da rede; o sítio 3 também é bastante estável para o dopante.

5.2 Resultados de energias dos orbitais

5.2.1 Filmes dopados com cobre

Foram realizados também cálculos teóricos a fim se verificar as energias dos orbitais moleculares quando se variavam as distâncias do dopante para a superfície da rede cristalina. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

Tabela 1 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 1, utilizando o cobre como dopante

Cobre sítio 1			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,185	0,124	0,309
2,5	-0,141	0,017	0,158
5,0	-0,100	0,006	0,106
7,5	-0,126	0,182	0,308
10,0	-0,087	0,138	0,225

Tabela 2 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 2, utilizando o cobre como dopante

Cobre sítio 2			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,018	0,129	0,147
2,5	-0,061	0,148	0,209
5,0	-0,057	0,107	0,164
7,5	-0,058	0,196	0,254
10,0	-0,061	0,113	0,174

Tabela 3 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 3, utilizando o cobre como dopante

Cobre sítio 3			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,095	0,023	0,118
2,5	-0,206	0,048	0,254
5,0	-0,089	0,186	0,275
7,5	-0,081	0,076	0,157
10,0	-0,104	0,164	0,268

Tabela 4 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 4, utilizando o cobre como dopante

Cobre sítio 4			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,022	0,021	0,043
2,5	-0,088	0,001	0,089
5,0	-0,014	0,062	0,076
7,5	-0,034	0,044	0,078
10,0	-0,019	0,082	0,101

Tabela 5 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio ti, utilizando o cobre como dopante

Cobre sítio Ti			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,022	0,197	0,219
2,5	-0,124	0,073	0,197
5,0	-0,144	0,085	0,229
7,5	-0,060	0,179	0,239
10,0	-0,099	0,094	0,193

Para a rede de dióxido de titânio pura, sem nenhum átomo dopante junto, encontraram-se os seguintes valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO:

$$\text{HOMO} = -0,086 \text{ eV}$$

$$\text{LUMO} = 0,012 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 0,098 \text{ eV}$$

Comparando-se os resultados de energia dos orbitais obtidos para os cinco sítios estudados (Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5), é possível observar que o sítio 4 apresenta valores de diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO menores, sugerindo que os dopantes nessas posições podem favorecer a formação de pares elétron/buraco. Outro fato interessante de se observar é que a menor diferença de energia foi encontrada na posição 1 Å, que não é a posição de menor energia para o dopante nesse sítio. Entretanto, observando-se a posição 5 Å, que é a posição energeticamente mais favorável para o dopante, ela possui uma diferença de energia intermediária nesse sítio, o que é vantajoso se tratando de fotocatalise, pois se a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO for muito grande, é necessária uma grande quantidade de energia para se gerar os pares elétron/buraco. Se a diferença de energia é muito pequena, o tempo médio de vida dos pares elétron/buraco tornam-se muito pequenos, pois há uma grande taxa de recombinação desses pares; com isso, é interessante que haja uma diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO média, como acontece na posição 5 Å do sítio 4.

Observando-se as diferenças de energia dos outros sítios, todos apresentam energias bastante elevadas, não se mostrando favoráveis para fotocatalise, mas a posição 1 Å do sítio 3, que é uma posição também energeticamente favorável para o dopante, apresenta uma diferença de energia intermediária, mostrando-se uma possível posição favorável para fins de atividade fotocatalítica.

As demais posições não parecem ser posições favoráveis para o dopante para fins fotocatalíticos.

Como no sítio 4 e no sítio 3 o dopante penetra na rede cristalina, é possível que pelo fato de ele estar na presença de outros átomos, as interações realizadas entre o dopante e os átomos da rede provoquem essa diminuição na diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

5.2.2 Filmes dopados com cromo

Nas tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 verificam-se os resultados de energia dos orbitais moleculares utilizando o cromo como dopante.

Tabela 6 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 1, utilizando o cromo como dopante

Cromo sítio 1			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,102	0,119	0,221
2,5	-0,149	0,019	0,168
5,0	-0,090	0,006	0,096
7,5	-0,039	0,015	0,054
10,0	-0,012	0,018	0,030

Tabela 7 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 2, utilizando o cromo como dopante

Cromo sítio 2			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,031	0,048	0,079
2,5	-0,106	0,035	0,141
5,0	-0,033	0,029	0,062
7,5	-0,128	0,081	0,209
10,0	-0,077	0,059	0,136

Tabela 8 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 3, utilizando o cromo como dopante

Cromo sítio 3			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,031	0,048	0,079
2,5	-0,106	0,035	0,141
5,0	-0,033	0,029	0,062
7,5	-0,128	0,081	0,209
10,0	-0,077	0,059	0,136

Tabela 9 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio 4, utilizando o cromo como dopante

Cromo sítio 4			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,012	0,108	0,120
2,5	-0,028	0,101	0,129
5,0	-0,035	0,035	0,070
7,5	-0,015	0,135	0,150
10,0	-0,019	0,104	0,123

Tabela 10 Resultados de energia dos orbitais em diferentes distâncias para o sítio Ti, utilizando o cromo como dopante

Cromo sítio Ti			
Distância (Å)	Energia HOMO (eV)	Energia LUMO (eV)	ΔE (eV)
1,0	-0,054	0,036	0,090
2,5	-0,009	0,072	0,081
5,0	-0,060	0,007	0,067
7,5	-0,092	0,011	0,103
10,0	-0,244	0,023	0,267

Analisando as Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10, pode-se ver que os sítios 3 e 4, que são os sítios energeticamente mais favoráveis, apresentam diferenças de energia intermediárias aos demais sítios, mostrando-se mais favoráveis para fenômenos de fotocatalise, com diferenças de energia nem tão altas, para que seja necessária

grande quantidade de energia para excitação eletrônica e nem tão baixas para que haja recombinação dos pares elétron/buraco.

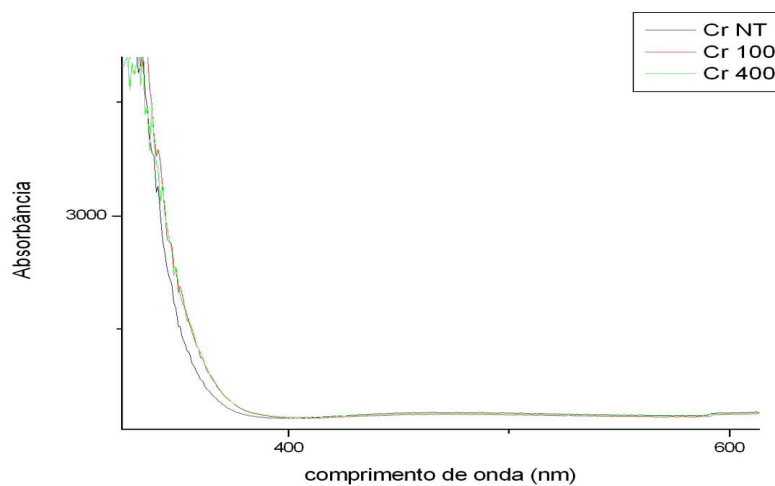


Figura 47 Espectro de absorção e UV-vis para os filmes dopados com cromo

Analisando a Figura 47, observa-se que os filmes que receberam tratamento térmico obtiveram um pequeno desvio de absorção para a região do vermelho (efeito batocrômico), sugerindo, assim, uma pequena diminuição na diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO nos filmes dopados com cromo.

5.3 Resultados de GIXRF

5.3.1 Filmes dopados com cobre

Segundo Carvalho et al. (2010), em filmes de dióxido de titânio dopados com cobre, para os filmes sem tratamento térmico, os átomos de cobre difundiram até uma profundidade de aproximadamente 70 a 90 Å. Para filmes

com tratamento térmico a 100°C, eles obtiveram uma profundidade de difusão de aproximadamente 100 a 110 Å, e para os filmes com tratamento térmico a 400°C, eles obtiveram uma profundidade de difusão de aproximadamente 300 Å. Segundo os autores, esses resultados são consistentes com o aumento da profundidade de penetração da difusão induzida pela temperatura do tratamento térmico.

5.3.2 Filmes dopados com cromo

Para determinar a profundidade dos íons Cr abaixo da superfície do TiO₂, medições de GIXRF foram realizadas perto do ângulo crítico de reflexão externa total; os dados experimentais foram, então, comparados com uma curva de intensidade de fluorescência de raios-x. O ângulo crítico (em graus) depende da energia dos fótons incidente (em KeV), do número atômico (Z), da massa média atômica (A) e da densidade do material ρ (em g/cm³). Uma aproximação para o ângulo crítico pode ser dada por Klockenkamper (1997):

$$\theta_c \approx 1.65/E \sqrt{\frac{Z}{A} \rho}$$

Uma fração do feixe de raios-X incidente penetra a superfície do TiO₂. A profundidade de penetração (Z_n) é uma função da energia ou comprimento de onda dos fótons incidente (λ) e do complexo de refração índice n = 1-δ-iβ. A profundidade da penetração pode ser escrita como:

$$\text{If } \theta \ll \theta_c \quad Z_n \approx \lambda/4\pi\sqrt{2\delta}$$

$$\text{If } \theta \ll \theta_c \quad Z_n \approx \lambda/4\pi\sqrt{\beta}$$

$$\text{If } \theta \ll \theta_c \quad Z_n \approx \lambda\theta/4\pi\sqrt{\beta}$$

A intensidade de fluorescência pode ser obtida em função do ângulo incidente. Empregando um modelo em que os átomos de Cr são considerados uma camada enterrada de concentração constante abaixo da superfície do TiO₂, a intensidade da fluorescência teórica foi determinada e ajustada para os dados experimentais, permitindo determinar, assim, a profundidade de penetração dos dopantes Cr. Nesse modelo, a intensidade de fluorescência pode ser escrita como:

$$I(\theta) = \frac{I_0 C_a C [1 - R(\theta)] \theta}{Z_n}$$

Em que $I(\theta)$ é a intensidade de fluorescência em função do ângulo incidente (θ), I_0 é a intensidade dos fótons incidentes, C_a é chamada de densidade de área (densidade superficial em átomos/cm²) e C é um fator de escala $[(12,4/4\pi\epsilon_0)/\beta]$.

Nas Figuras 48, 49 e 50 verificam-se as curvas experimentais ajustadas nas curvas teóricas para obter-se a profundidade de penetração dos átomos de cromo.

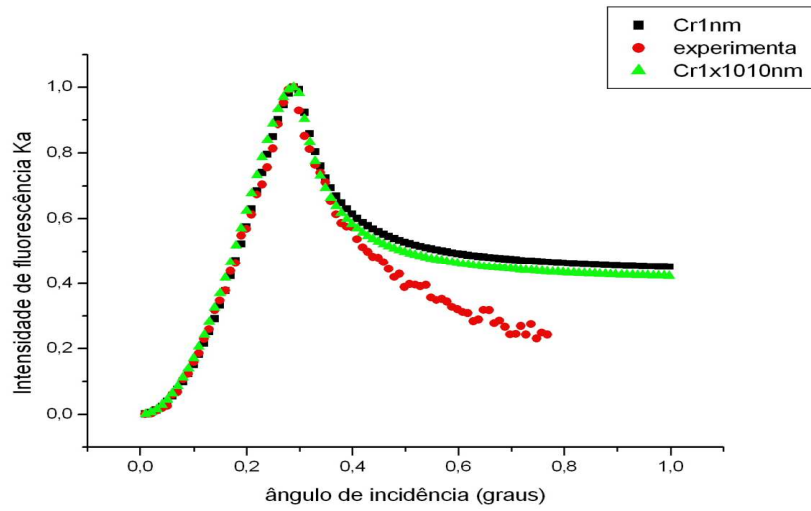


Figura 48 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme sem tratamento térmico

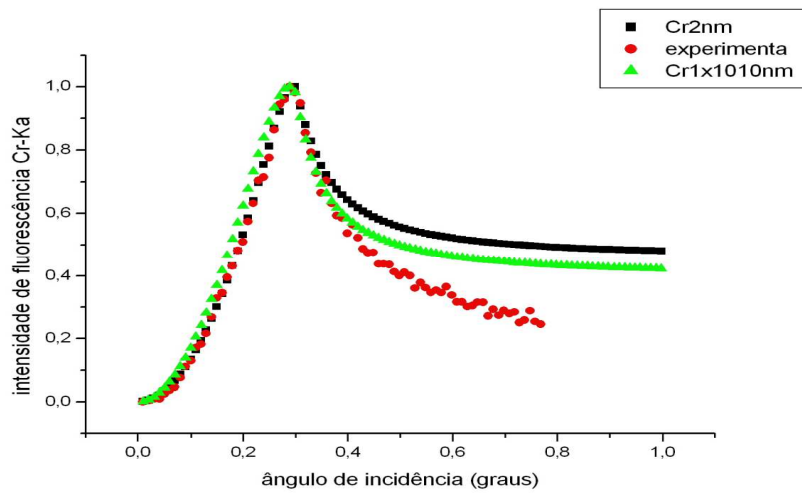


Figura 49 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme tratado a 100°C

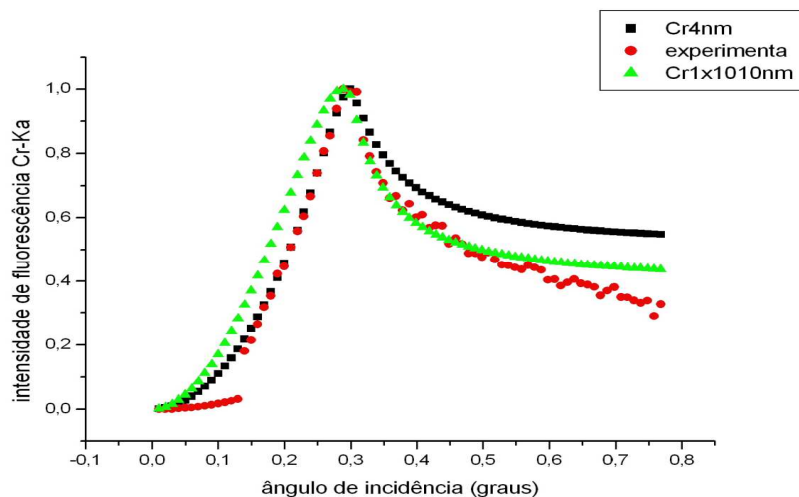


Figura 50 Intensidade de fluorescência em função do ângulo de incidência para o filme tratado a 400°C

As curvas em verde representam curvas teóricas ajustadas para o dopante apenas na superfície do filme, não penetrado nele. As curvas pretas representam curvas teóricas ajustadas para o dopante nas profundidades de 10 Å (Figura 48), 20 Å (Figura 49) e 40 Å (Figura 50) e as curvas em vermelho são os resultados experimentais. De acordo com o ajuste da curva experimental com as curvas teóricas, obtém-se a profundidade de penetração que os dopantes atingiram no interior dos filmes de TiO₂.

Analisando a Figura 48, observou-se que, para o filme sem tratamento térmico, a penetração dos dopantes na rede foi muito baixa, de aproximadamente 10 Å para o interior do filme. Pela Figura 49, observou-se que para o filme tratado a 100°C, a penetração dos átomos de cromo foi de aproximadamente de 20 Å para o interior do filme. Pela Figura 50, observou-se que a penetração dos átomos de cromo foi de aproximadamente 40 Å para o interior dos filmes. Comparando-se com os resultados obtidos por Carvalho et al. (2010), observou-

se que os átomos de cromo penetraram bem menos nos filmes que os átomos de cobre. Esperava-se uma maior penetração dos átomos de cromo, já que seus raios atômicos são próximos. Talvez, pela ligeira diferença no raio atômico desses metais para maior para o cromo, ele tenha encontrado mais obstáculos para penetrar, justificando, assim, eles serem encontrados mais na superfície.

5.4 Resultados de fotocatalise

Foram realizados testes de fotocatalise, utilizando como fotocatalisador os filmes de dióxido de titânio dopados com cromo, com tratamento térmico a 100°C, 400°C e sem tratamento térmico. Os resultados são apresentados na Figura 51.

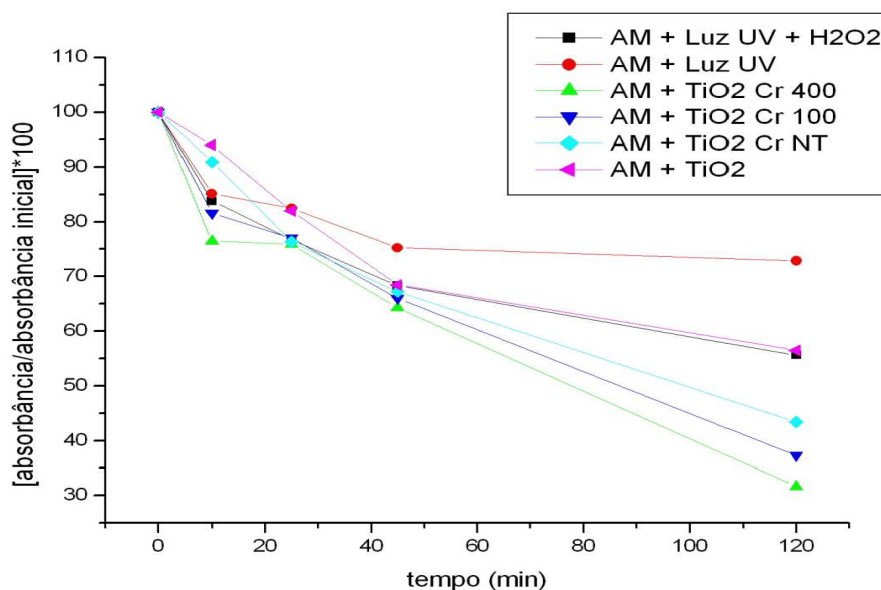


Figura 51 Concentração de azul de metileno em função do tempo, utilizando cromo como dopante do filme

Analisando a Figura 51, observa-se que houve uma melhoria no processo de fotocatalise quando os filmes receberam o tratamento térmico,

evidenciado pela menor quantidade de corante no final da reação. O filme com tratamento térmico a 400°C levou a melhores resultados, seguido do filme tratado a 100° e, por fim, o filme sem tratamento térmico. Ressalta-se que mesmo o filme sem tratamento térmico também obteve bons resultados, com concentração de final de azul de metileno menor que o processo de fotodegradação, com a utilização de peróxido de hidrogênio. Os testes de fotocátalise foram realizados durante um período de 120 minutos; com a utilização dos filmes, a degradação do azul de metileno foi cerca de 50% da concentração inicial para o filme sem tratamento térmico, cerca de 60% da concentração inicial para o filme tratado a 100°C e cerca de 70% da concentração inicial para o filme tratado a 400°C. Apesar de o filme sem tratamento térmico não ter sido muito eficiente no início da reação, após os 120 minutos, a degradação do azul de metileno foi significativa. Como nesse filme os dopantes estão mais em sua superfície, uma das hipóteses para esse pior início de reação seja uma maior dificuldade de adsorção das moléculas de azul de metileno, para que a reação ocorra devido à maior presença de dopantes na superfície do filme. Os testes com azul de metileno + luz ultravioleta e azul de metileno + luz ultravioleta + peróxido de hidrogênio foram realizados apenas para fim de comparação.

Segundo Carvalho et al. (2010), em trabalho realizado utilizando cobre como dopante dos filmes de dióxido de titânio, é relatado melhoria significativa no processo de fotocátalise utilizando cobre como dopante dos filmes de dióxido de titânio; os filmes que receberam tratamento térmico de 100°C obtiveram os melhores resultados; após duas horas de reação, a concentração final de azul de metileno foi de aproximadamente 10% da concentração inicial (30mg/L). Para o filme tratado a 400°C, a concentração final do corante foi de aproximadamente 20% da concentração inicial e para filmes sem tratamento térmico, a concentração final do corante foi de aproximadamente 40% da concentração

inicial. Ele cita também que há formação de íons Cu^+ e Cu^{2+} na rede de dióxido de titânio que possivelmente podem atuar como armadilhas de aprisionamento de elétrons, quando são gerados os pares elétron/buraco, aumentando, assim, o tempo médio de vida desses pares e favorecendo conseqüentemente o processo de fotocatalise. Essa melhoria no processo de degradação do azul de metileno está ligada à formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que são espécies altamente oxidantes e capazes de reagir com compostos orgânicos, tendo como produtos finais de reação CO_2 e H_2O . Xin et al. também apoiam uma melhoria na atividade catalítica com a adição de cobre em catalisadores à base de dióxido de titânio.

Observando-se os resultados de fotocatalise obtidos para os filmes dopados com cobre, nos filmes sem tratamento térmico, os átomos de cobre encontravam-se em profundidades de aproximadamente 60 a 70 Å, com degradação de cerca de 60% da quantidade inicial de corante. Para os filmes dopados com cromo, os melhores resultados foram obtidos para o filme tratado a 400°C, com profundidade de penetração de aproximadamente 40 Å, e degradação de azul de metileno de aproximadamente 70% da concentração inicial. Talvez, com um tratamento térmico mais rigoroso ou por um intervalo de tempo maior, os átomos de cromo difundam-se mais para o interior do filme, atingindo possivelmente profundidades de 100 Å e exibindo uma melhor atividade fotocatalítica.

Vale ressaltar que tanto nos filmes dopados com cromo, quanto nos filmes dopados com cobre, os melhores resultados de atividade catalítica foram para filmes em que os dopantes se encontravam mais no interior dos filmes, dando força para a ideia de que eles podem ou diminuir a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência, ou que esses átomos no interior dos filmes possam atuar como armadilhas de elétrons para diminuir a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco.

6 CONCLUSÕES

Apesar de os átomos de cromo terem penetrado pouco na rede de TiO_2 , obtiveram bons resultados de atividade catalítica, sugerindo que os átomos no interior dos filmes alteram os orbitais moleculares da estrutura cristalina, seja diminuindo seu *band gap*, seja funcionando como armadilhas de elétrons para diminuir a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco.

Os filmes mostraram-se eficientes como fotocatalisadores; após 120 minutos de reação, o filme tratado a 400°C degradou cerca de 70% da concentração inicial de corante, mesmo sem adição de peróxido de hidrogênio.

Os filmes que receberam tratamento térmico mostraram ligeira mudança na banda de absorção para a região do vermelho.

Os resultados teóricos sugerem que há regiões mais favoráveis para os átomos quando eles se difundem para o interior dos filmes, e uma dessas regiões pode ser quando os átomos contaminantes estão em posição entre dois átomos de oxigênio.

A técnica de fluorescência de raios-x em incidência rasante mostrou-se eficiente na determinação da profundidade que os dopantes atingem no processo de difusão para o interior dos filmes de TiO_2 .

REFERÊNCIAS

AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. Method for quantitative x-ray-fluorescence analysis in nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, v. 114 n. 1 p. 157, 1974.

BECKE, A. D. Density-Functional thermochemistry. **Journal Of Chemical Physics**, New york, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BEHNAJADY, M. A. et al. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, p. 508–513, 2008.

BEN-MOSHE, T.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** , Amsterdam, v. 85, p. 207–211, 2009.

BORMAN, S. A. Much ado about enzyme mechanisms. **Chemical & Engineering News**, Washington, v. 82, n. 8, p. 35-39, 2004.

BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. Analytical atomic spectrometry - From furnace to laser, dedicated to slavin, walter on the occasion of his receipt of the 1988 anachem award – preface. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 44, n. 12, p. 1205-1208, 1989.

BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting Azo-Dye toxicity. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, Boca Raton, v. 23, n. 3, p. 249-324, 1993.

CARVALHO, H. W. P. et al. **Caracterização da técnica de fluorescência de raios-x a incidência rasante, estudando filmes finos e nanopartículas em superfícies refletoras**. 2007 Monografia (Relatório de Projeto Desenvolvido no 16º Programa de Bolsas de Verão) - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas: CNLS, 2007.

CARVALHO, H. W. P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: Theoretical and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, p. 273–280, 2010.

CHAN, M. H. et al. Characterization of Cr-doped TiO₂ thin films prepared by cathodic arc plasma deposition. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 202, p. 962–966, 2007.

CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The role of metal-ion dopants in quantum-sized tio₂ - Correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 98, n. 51, p. 13669-13679, 1994.

COUTO, H. **Espectroscopia de fotoelétrons de limiares do ozônio e do CCl₄**. 2008. 124 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Juíz de Fora, Juiz de Fora, 2008.

GAO, B. et al. Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 83, p. 202–207, 2008.

HARIR, M. et al. Photocatalytic reactions of imazamox at TiO(2), H(2)O(2) and TiO(2)/H(2)O(2) in water interfaces: kinetic and photoproducts study. **Applied Catalysis B-Environmental**, Amsterdam, v. 84, n. 3-4, p. 524-532, 2008.

HELLIN, D. et al. Grazing incidence-X-Ray fluorescence spectrometry for the compositional analysis of nanometer- Thin High-Kappa Dielectric Hfo₂ layers. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 21, n. 7, p. 845-850, 2006.

HOWARD, C. J.; SABINE, T. M.; DICKSON, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, Copenhagen, v. 47, p. 462-468, 1991.

ILTGEN, K. et al. Future in-fab applications of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the semiconductor industry. In: CONFERENCE ON TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS AND RELATED METHODS, 7., 1998, Austim. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 54, n. 10, p. 1393-1398, 1999.

JENKINS, R. et al. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. **Pure And Applied Chemistry**, Oxford, v. 63, n. 5, p. 735-746, 1991.

KLOCKENKAMPER, R. **Total-Reflection X-ray fluorescence spectrometry**. New York: J. Willey & Sons, 1997.

KOHN, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. 2nd ed. New York: J. Wiley, 2001.

KOOPMANN, C.; PRANGE, V. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea - Investigations on sample preparation techniques. In: WORKSHOP ON TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE, 3., 1990, Vienna. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 46, n. 10, p. 1395-1402, 1991.

LEE, C. F.; CHEN, B. H.; HUANG, Y. L. Determining Cr(III) and Cr(VI) in urine using a flow injection on-line sorption separation system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry and a UV/nano-Au/TiO₂ photocatalysis reduction device. **Talanta**, London, v. 77, p. 546-550, 2008.

LEE, C. F.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. **Physical Review B**, New York, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1991.

LI, H. et al. Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 43, p. 1971-1981, 2008.

MÉNESI, J. et al. Photooxidation of ethanol on Cu-LAYER SILICATE/tio₂ composite thin films. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Amsterdam, v. 96, n. 2, p. 367-377, 2009.

MONTANARI, B.; HARRISON, N. M. Lattice dynamics of TiO₂ rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 364, p. 528–534, 2002.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, p. 44-45, 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69, 1998.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B-Environmental*, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, New York, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PORTELA, R. et al. H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 84, p. 643–650, 2008.

SHIMAZAKI, A. et al. Analysis of low metallic contamination on silicon wafer surfaces by vapor-phase treatment and total reflection X-ray fluorescence analysis. **Japanese Journal Of Applied Physics**, Tokio, v. 45, n. 12, p. 9037-9043, 2006.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Dover, 1996.

TAKAOKA, G. H.; NOSE, T.; KAWASHITA, M. Photocatalytic properties of Cr-doped TiO₂ films prepared by oxygen cluster ion beam assisted deposition. **Vacuum**, London, v. 83, p. 679-682, 2009.

TSAI, C. C.; TENG, H. Chromium-doped titanium dioxide thin-film photoanodes in visible-light-induced water cleavage. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, p. 4912–4918, 2008.

VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G.; SELONI, A. Theory of carbon doping of titanium dioxide. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 26, p. 6657, 2005.

WARSHEL, A.; LEVITT, M. Theoretical studies of enzymic reactions - dielectric, electrostatic and steric stabilization of carbonium-ion in reaction of Lysozyme. **Journal of Molecular Biology**, London, v. 103, n. 2, p. 227-249, 1976.

XIN, B. et al. Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, p. 2569–2574, 2008.

YANG, X. et al. Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photocatalysts by carbon and nitrogen Doping. **Journal of Catalysis**, New York, v. 260, p. 128–133, 2008.

ZHAO, Y. et al. Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen–oxygen diffusion flame. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 79, p. 208–215, 2008.

ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chemical Reviews**, Washington, v. 91, n. 5, p. 651-667, 1991.