

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Projeto de Pesquisa

Apresentado ao
Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Por

Marcelo Machado Viana

Estudo de materiais nanocompósitos baseados em dióxido de titânio
contendo nanocargas metálicas e/ou nanomateriais carbonosos: aplicações
em conversão de energia e fotocatalise

Subárea
Físico-Química

Belo Horizonte, 03 de julho de 2015

1. Apresentação

O presente projeto insere-se nas atividades de pesquisa na área de Ciência dos Materiais e trata da preparação, caracterização e estudo da aplicação de nanocompósitos na forma de filmes finos e materiais nanoparticulados constituídos por matriz de dióxido de titânio (TiO_2) em que serão inseridas nanocargas metálicas e/ou carbonosas, como nanotubos de carbono e grafeno, buscando resultados em termos de propriedades e aplicações relevantes do ponto de vista científico e tecnológico.

A investigação por novos nanomateriais híbridos que combinem propriedades de materiais semicondutores como o TiO_2 e nanocargas com propriedades físico-químicas, eletrônicas e mecânicas singulares tem crescido e motivado pesquisadores de todo o mundo nas últimas décadas que buscam novos materiais que possuam propriedades moduladas desejáveis e potencialidade de aplicação tecnológica [1].

Este trabalho visa a obtenção de nanocompósitos com aplicações na área de conversão da energia solar e na fotodegradação de contaminantes orgânicos. Os materiais serão preparados utilizando rotas de preparação como o processo Sol-Gel em que um óxido de titânio será utilizado como precursor para a formação de TiO_2 amorpho ou cristalino. As nanocargas metálicas formadas por prata, níquel e/ou cobre serão produzidas a partir de seus sais metálicos por meio de rotas químicas redutivas e os nanotubos de carbono e grafenos a serem utilizados terão origem nacional ou importada. Filmes finos destes materiais serão preparados pela metodologia *dip-coating*. Tratamentos térmicos controlados serão utilizados para eliminação de solvente e modificação estrutural dos nanocompósitos. A caracterização se dará de forma a alcançar um estudo o mais completo possível das propriedades texturais, morfológicas, estruturais, ópticas e eletrônicas dos materiais produzidos e para isso uma gama de técnicas instrumentais serão empregadas. Maior detalhamento sobre essas técnicas será fornecido ao longo deste projeto que se baseia na experiência do proponente e visa apresentar a linha de pesquisa em Nanotecnologia a ser desenvolvida durante a carreira acadêmica do pesquisador no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, com estabelecimento de colaborações intra e inter-institucionais.

2. Introdução

2.1 Relevância Científica e Tecnológica

Nos últimos anos o Brasil tem avançado consistentemente no desenvolvimento de ações de considerável importância em Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I), principalmente no campo das Nanociências e Nanotecnologias (N&N) e com resultados concretos na produção científica, tecnológica e formação de recursos humanos. Com o advento das N&N, um número crescente de nanomateriais está sendo produzido para diversas aplicações tecnológicas, seja pela redução das dimensões de estruturas maiores, seja pela síntese a partir de processos químicos ou físicos.

Segundo relatório do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) conjuntamente à Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) [2] "A percepção de que as N&N representam um novo patamar de conhecimento, com imensos e ainda não devidamente mensurados impactos científicos e econômicos, levou os países líderes, como os EUA, o Japão e os países da Comunidade Europeia, a desenhar iniciativas nacionais ou regionais de incentivo e de financiamento privilegiado para esta área." No Brasil tem-se verificado um aumento dos financiamentos das pesquisas envolvendo Nanotecnologias tanto por órgãos de fomento quanto por empresas como, por exemplo, a Petrobrás e Embraer que têm investido milhões em pesquisas nesta área. Estas pesquisas têm contribuído para o aumento do conhecimento em temas envolvendo nanomateriais, nanoeletrônica, nanofotônica, nanobiotecnologia, nanoenergia e nanoambiente. Conforme estudo da ABDI conjuntamente ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), um grande número de patentes tem sido depositado em áreas como medicina/biotecnologia, ambiente, energia, agricultura, têxtil, sensores, eletrônica e pesquisas espaciais [3].

Segundo a Lux Research [4], não existe um mercado de Nanotecnologia e sim uma cadeia de valor, que vai desde os nanomateriais, passando por nanointermediários até as chamadas nanotecnologias. A FIGURA 01 mostra esquematicamente a representação da cadeia de valor da Nanotecnologia e exemplifica os 3 estágios propostos até o produto

final sendo que todos estes estágios dependem das chamadas nanoferramentas que são os equipamentos e *softwares* usados para visualizar, manipular e modelar matéria em nanoescala.

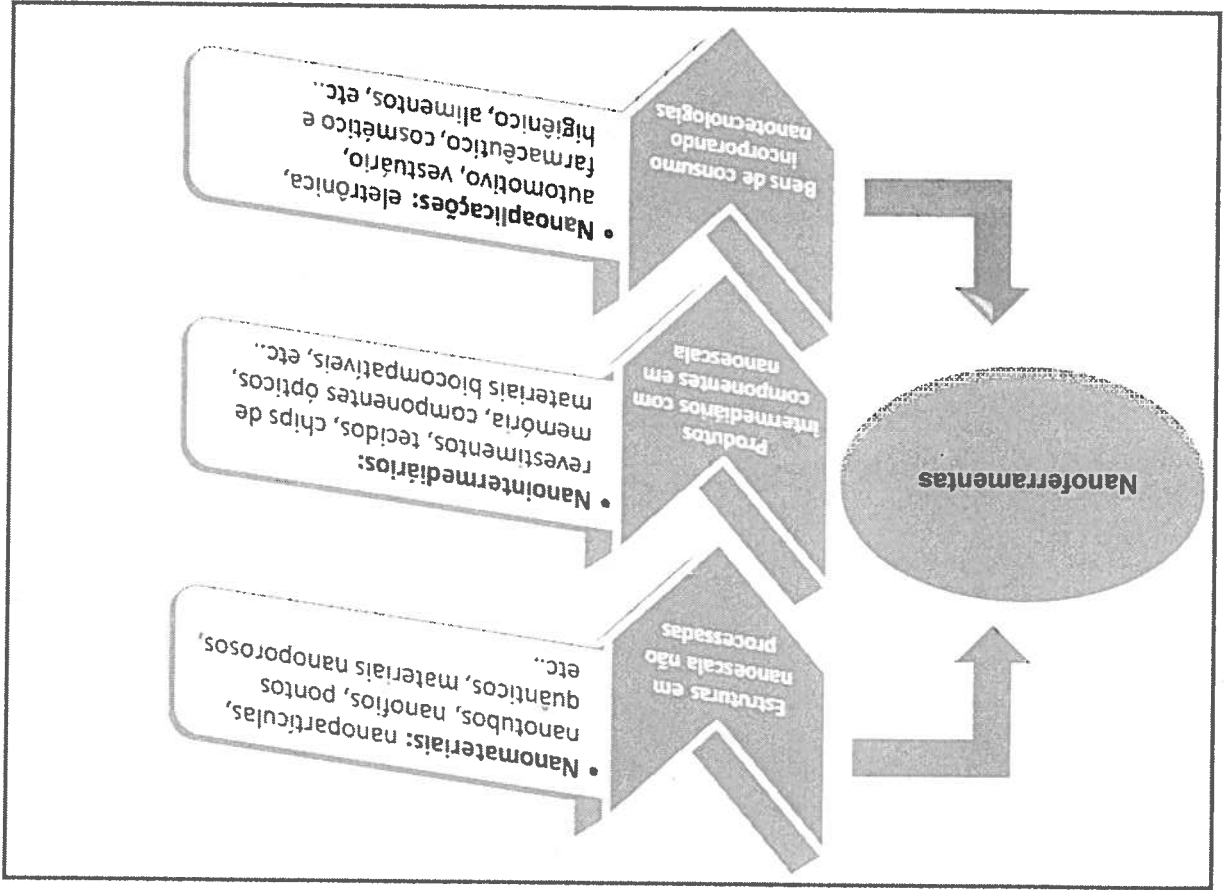


FIGURA 01. Cadeia de valor da Nanotecnologia, adaptada de [4].

Outra questão importante é a formação de recursos humanos (RH) nos mais diferentes níveis: técnico, superior e pós-graduação. Mesmo para uma previsão conservadora para o mercado de nanomateriais no Brasil, como apresentado pelo estudo do *The Fredonia Group* (2007) [5], antecipam-se carências de pessoal nos referidos níveis. Embora os recursos humanos sejam de alta qualificação, encontram-se em quantidades insuficientes e sua formação encontra-se em estágio incipiente. Tal situação constitui um gargalo crítico no horizonte de curto prazo, no qual recursos e mecanismos devem ser acionados na formação de recursos humanos em N&N em todos os níveis: técnico, graduação, mestrado e doutorado.

O dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar diversas aplicações em diferentes ramos da indústria e que estão atreladas à melhoria da qualidade de vida das pessoas. Como exemplo podemos citar aplicações na indústria farmacêutica, de pigmentos, alimentos, cosméticos e automobilística, além de

2.2 Estado da Arte

Atualmente, a preocupação com recursos energéticos vinculados a questões ambientais têm proporcionado muitos avanços tecnológicos. Nesse contexto, a busca por formas de energia alternativas abriu um vasto campo de pesquisa, com muitos trabalhos envolvendo a preparação de novos materiais, dentre eles o dióxido de titânio para aplicações que visam a conversão da energia solar e a produção de hidrogênio [6]. A fim de atender a crescente demanda de energia global e considerando que em 2050 a previsão é que a população mundial alcançará a faixa de 10 bilhões de pessoas, apenas uma única fonte alternativa, o sol, poderá produzir energia suficiente ($3 \times 10^{24} \text{ J / ano}$) que, se capturado, será uma alternativa viável ao consumo de combustíveis fósseis. Portanto, é crucial que novas tecnologias com áreas de pesquisa interfaciadas sejam desenvolvidas para que ocorra o aumento da eficiência da conversão da energia solar.

É previsto que a indústria de semicondutores contribuirá com mais da metade do mercado de nanotecnologia, evidenciando a importância da pesquisa com materiais que apresentem a propriedade de transferência de elétrons fotoinduzida. Dentre estes materiais, o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) em dimensões nanométricas, puro ou combinado química ou fisicamente a outros componentes, é um material proeminente e atende a uma série de pré-requisitos que atualmente viabilizam sua aplicabilidade em N&N. Estes pré-requisitos envolvem a produção de materiais que confiram propriedades diferenciadas e inovadoras, contribuam para a maior competitividade econômica, apresentem baixa nanotoxicidade e que estejam atreladas à melhoria da qualidade de vida das pessoas. Nesse sentido, o TiO_2 é destaque na ciência de materiais por ser um material multifuncional que pode ser produzido, tanto na forma particulada com dimensões nano, submicro e micrométrica e também na forma de filmes finos a partir de rotas como a sol-gel, que se destaca por seu baixo custo e com baixa quantidade de resíduos de síntese.

A incorporação de espécies nas matrizes obtidas pelo processo sol-gel tem conduzido a um grande número de nanocompósitos com propriedades multivariadas, apresentando um espectro extenso de aplicações [8]. A possibilidade de inserção de nanoestruturas metálicas em uma matriz cerâmica e semicondutora de dióxido de titânio (TiO_2) gera interesse devido à possibilidade de acoplamento entre as propriedades do TiO_2 e a de metais utilizados como dopantes. Para um melhor entendimento, sabe-se que o TiO_2 puro apresenta aplicações em fotodegradação de poluentes orgânicos [9-11], em células solares [12-14], superfícies autolimpantes (hidrofóbico-hidrofílicas) [15-17], baterias [18] e como material capaz de armazenar gás hidrogênio [19]. Estas propriedades podem ser maximizadas e expandidas pela inserção de metais como prata (Ag), níquel (Ni) e cobre (Cu) que apresentam propriedades elétricas, ópticas e bactericidas potencializadas em escala nanométrica [20-23] gerando nanocompósitos com propriedades únicas que apresentarão aplicabilidade em diversos campos das N&N [24]. Da mesma forma, os nanotubos de carbono (NTC) e grafenos, devido a suas excelentes propriedades

cerâmica.

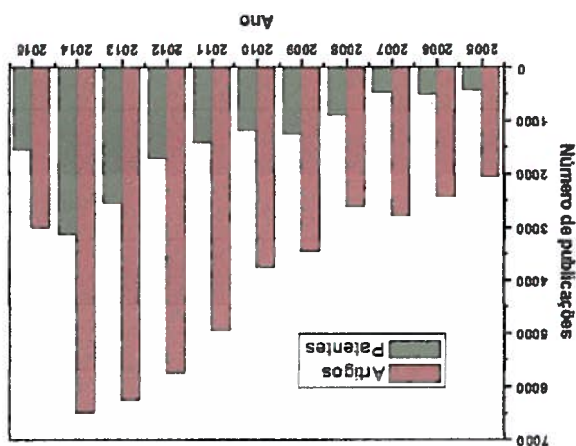
dos poros podem atuar como *templates* para a morfologia de cargas inseridas na matriz pela presença de poros que fornecem sítios ativos para um mecanismo de catálise, além diversas propriedades. Como exemplo, podemos citar a elevada área superficial promovida onde a porosidade e a química da superfície dos poros podem ser moduladoras de gel oferecem aplicações potenciais como matriz para obtenção de materiais compósitos, e demandando baixos custos de produção [7]. Os materiais obtidos pela metodologia sol-porosidade controlada, além de poderem ser produzidos a baixas temperaturas de síntese possibilitar a preparação de materiais com elevada pureza, alta área superficial e materiais constituídos por TiO_2 [1], o processo sol-gel tem sua importância reconhecida por Frente a um diverso e múltiplo número de processos de síntese e preparação de aplicações tecnológicas deste material.

menos um constituinte na escala nanométrica – 1 a 100 nm), pode expandir o campo de componentes na elaboração de nanocompósitos (materiais multicomponentes com pelo solar, baterias e descontaminação de águas, que associadas a propriedades de outros outras aplicações relacionadas às propriedades semicondutoras do TiO_2 , como em energia

Diante do relevante número de estudos envolvendo aplicações para os componentes TiO_2 e nanocargas, faz-se necessário um maior entendimento dos mecanismos envolvidos na modulação das potenciais propriedades que podem ser alcançadas quando da elaboração de nanocompósitos tendo como matriz TiO_2 . A fase cristalina anatásio do TiO_2 , que é ativa fotocataliticamente, tem um valor de banda de energia proibida de 3,2 eV e somente uma energia acima de 388 nm promove a formação de pares elétron-buraco nas bandas de condução e valência [30]. Essa propriedade restringe a aplicação deste semicondutor num mecanismo fotocatalítico que utilize luz visível ou até luz solar. Outra característica limitante do TiO_2 que influi diretamente na sua aplicação em fotocatalise diz respeito à elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco provocando a diminuição da atividade fotocatalítica [31]. Vale salientar que a separação entre os pares elétron (banda de condução) e buraco (banda de valência) garante a formação de espécies radiculares devido à disponibilidade destas entidades (elétron e buraco) que são utilizadas no mecanismo de fotodegradação de contaminantes. A inserção de nanocargas metálicas e/ou carbonosas numa matriz de TiO_2 pode promover um processo de transferência eletrônica interfacial [32] onde a nanocarga pode atuar como uma armadilha de elétrons, como representado na **FIGURA 02**, prolongando o tempo de recombinação elétron-buraco, além de estender a faixa de absorção na região do visível [33,34]. Dentro deste contexto, diversos estudos devem ser realizados no sentido de avaliar a efetividade na elaboração deste nanocompósito, com o objetivo final de eficácia na maximização das propriedades em relação aos componentes separadamente.

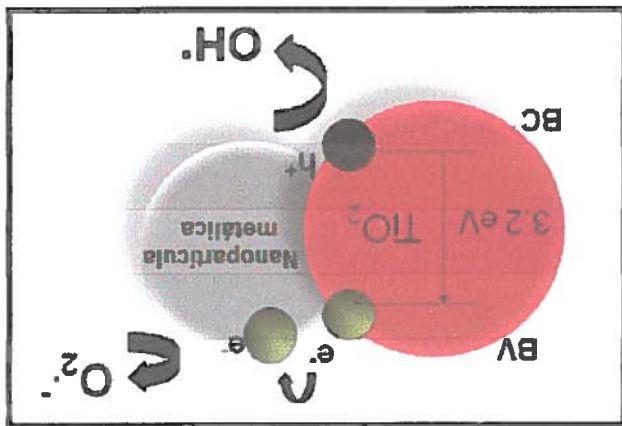
mecânicas, térmicas e elétricas, assim como alta flexibilidade e baixa densidade, são passíveis de aplicação em uma grande variedade de materiais [25,26], dentre eles aqueles constituídos por uma matriz de TiO_2 [27]. A transferência das surpreendentes propriedades dos nanomateriais carbonosos para um sólido composto é um grande desafio que depende principalmente do grau de dispersão destas nanoestruturas e das interações interfaciais entre os componentes dos sistemas produzidos [28,29].

FIGURA 03. Número de artigos e patentes depositadas envolvendo TiO₂. A pesquisa foi realizada utilizando as bases de dados "Web of Science" e "Derwent Innovations Index" [35].



O aumento no número de artigos científicos e patentes depositadas de 2005 a 2015 (FIGURA 03) envolvendo TiO₂ evidenciam a relevância do estudo e desenvolvimento de tecnologias aplicadas de seus sistemas multicomponentes em áreas multidisciplinares.

FIGURA 02. Mecanismo de transferência eletrônica fotoinduzida entre o semicondutor TiO₂ e uma nanopartícula metálica (ex. Ag, Cu ou Ni) que atua como armadilha de elétrons garantindo a formação de espécies radicalares. Fonte: próprio autor.



Desde a primeira demonstração da atividade fotocatalítica envolvendo a

decomposição da água por um eletrodo de TiO_2 realizada por Fujishima e Honda [36], observa-se um crescimento exponencial do nível de pesquisa em fotocatalise (FIGURA 04a). Da mesma forma, um grande aumento das pesquisas em nanomateriais carbonosos iniciado na década de 90 é bastante evidente e notório devido as suas propriedades únicas [37] (FIGURA 04b). Na última década, esses dois campos de interesse se uniram, com atenção significativa agora sendo dedicada a explorar o papel que os nanomateriais carbonosos podem desempenhar nos processos fotocatalíticos (FIGURA 4c).

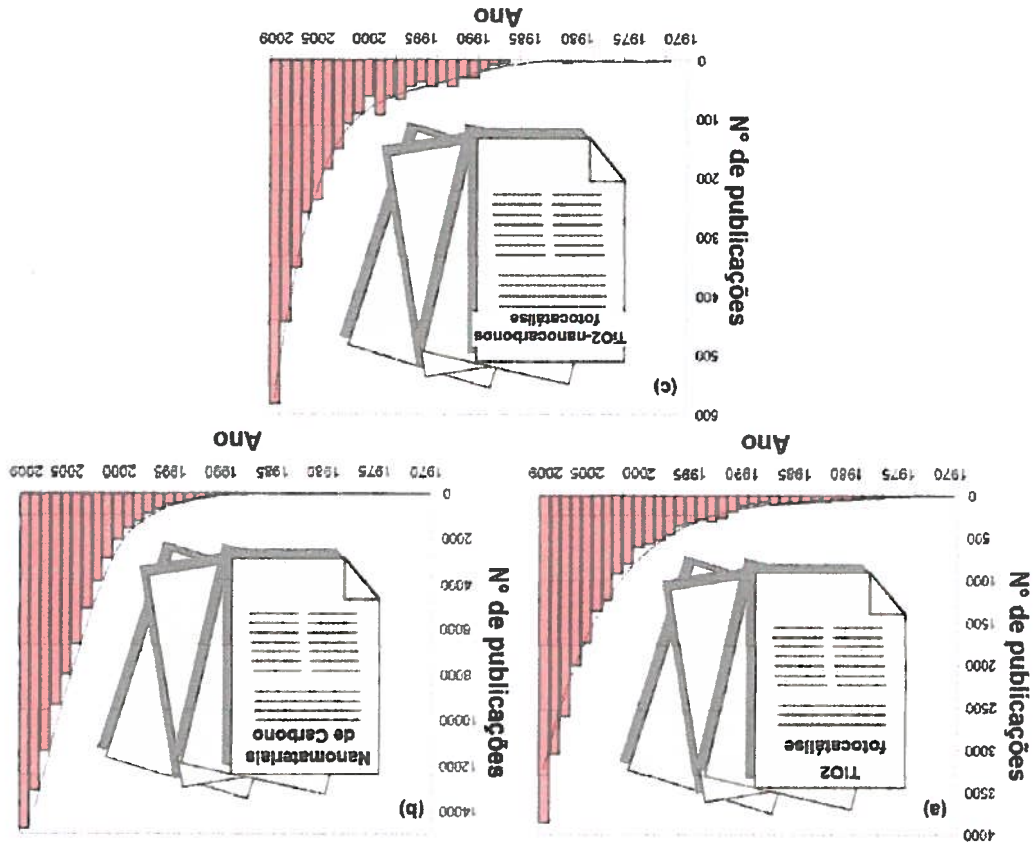
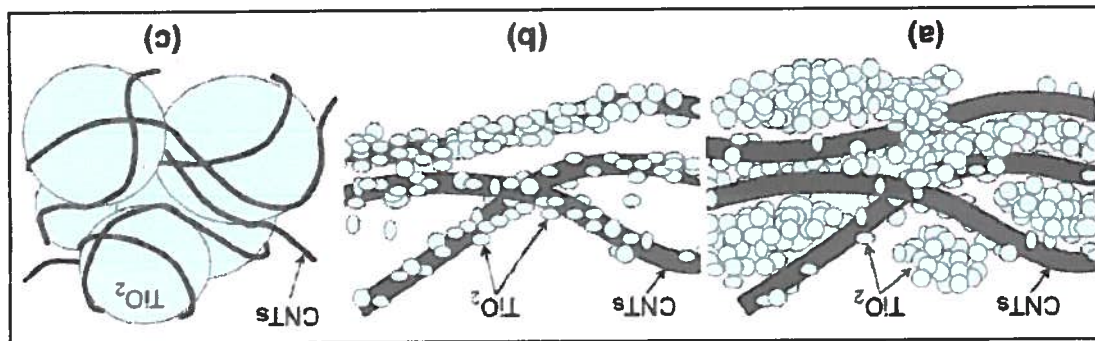


FIGURA 04. Número de publicações envolvendo (a) fotocatalise- TiO_2 , (b) nanomateriais carbonosos e (c) nanomateriais carbonosos- TiO_2 empregados em fotocatalise. Fonte: ISI WEB of Knowledge.

A maior parte das pesquisas realizadas na área da conversão de energia solar têm-se centrado em dispositivos fotovoltaicos (*photovoltaic devices* - PVD), que criam corrente diretamente da luz solar. A tecnologia PVD convencional emprega finas placas de silício cristalino, que são particularmente eficientes em comparação com as tecnologias mais recentes de PVD, mas têm desvantagens relacionadas a custo, eficiência a temperaturas operacionais elevadas, estando disponíveis apenas em suportes rígidos, o que limitam sua utilização. Pesquisas científicas realizadas com filmes finos contendo pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de gálio, índio e cádmio (CdInGaSe) também são

FIGURA 05. Morfologias e interfaces possíveis na elaboração de nanocompósitos de TiO_2 -NTC. Em (a) observa-se a mistura randômica de nanopartículas de TiO_2 e NTC, em (b) a cobertura dos NTC pela nanopartículas de TiO_2 e por último em (c) os NTC envolvendo as nanopartículas de TiO_2 . Adaptado de [39].



A importância do controle da dispersão de nanotubos de carbono em nanopartículas de TiO_2 tem sido demonstrada por Yen e colaboradores [38] em um estudo que compara a rota sol-gel com a hidrotérmica e evidencia que aquela produziu materiais nanocompósitos de TiO_2 -NTC com maiores atividades fotocatalíticas graças a maior dispersão destes materiais entre si. Yao e colaboradores [39] avaliaram a atividade fotocatalítica de materiais produzidos tanto pela adição de nanopartículas de TiO_2 (5 nm) como carga em nanotubos de carbono (FIGURA 05a e b) como também a utilização de nanotubos de carbono como carga em nanopartículas de TiO_2 com maiores dimensões (100 nm) (FIGURA 05c). Os pesquisadores apresentaram melhores resultados para a oxidação de fenol quando nanopartículas de TiO_2 de tamanho médio de 100 nm serviram para a ancoragem de nanotubos de carbono.

promissoras [40], mas ainda é de certo modo inviável economicamente já que requer o uso de metais caros e tóxicos. Uma das estratégias mais promissoras para PVDs é a incorporação de moléculas fotossensíveis que são consideradas eficientes na coleta e conversão de energia solar.

Segundo Agnaldo e colaboradores [41] uma célula solar é avaliada quanto a sua eficiência de efeito fotovoltaico que ocorre em materiais semicondutores que se caracterizam pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC), entre as quais existe uma banda de energia proibida ou *bandgap* (BG). Uma célula fotovoltaica é um dispositivo capaz de converter a luz solar em energia elétrica através do efeito fotoelétrico devido à junção semicondutora. Este dispositivo consiste de dois materiais com condutividades diferentes dispostos em uma geometria apropriada onde ocorrem simultaneamente dois eventos: absorção de luz e separação de cargas elétricas, elétrons e buracos. Estas cargas elétricas, elétrons e buracos se formam quando a absorção da luz incidente excita os elétrons para níveis de energia mais altos nas ligações covalentes, que são abandonadas e deixam buracos em seu lugar na estrutura cristalina. O silício é um típico semicondutor que é utilizado em células solares apresentando boa eficiência, entretanto, seu custo elevado dificulta sua expansão comercial.

Na tentativa de driblar este problema, foram desenvolvidas na década de 1990 células solares de dióxido de titânio (TiO₂) ou óxido de zinco (ZnO) sensibilizadas por corante. Essas células têm atraído crescente interesse, pois apresentam eficiência relativamente alta, baixo custo de produção, conveniência ecológica e simplicidade de processamento [42]. O TiO₂ tem sido amplamente estudado devido a suas notáveis propriedades óticas e eletrônicas, é quimicamente inerte, é de fácil deposição sobre superfícies de substratos condutores, além da facilidade de obtenção e facilidade no controle das propriedades dos materiais [43].

A gama de aplicações e a elevada relevância científica evidenciam a multifuncionalidade e a interdisciplinaridade envolvida no estudo de nanocompostos de

TiO₂. Estes estudos estão relacionados ao desenvolvimento de Nanociências e Nanotecnologias limpas com enfoque ambiental e voltadas para o desenvolvimento sustentável.

3. Objetivos

Este projeto de pesquisa visa em linhas gerais à preparação, caracterização e aplicação de filmes finos e materiais nanoparticulados baseados em TiO₂ contendo nanocargas que poderão ser: metálicas (Ag, Cu e Ni) e/ou carbonosas (nanotubos de carbono e grafeno) e aplicação em conversão de energia solar e fotocatalise.

Alguns objetivos específicos podem ser destacados:

1. Preparar filmes finos nanocompostos de TiO₂ e nanocargas metálicas (Ag, Cu e Ni) e também nanocarbonosas (NTC e grafeno) a partir do processo sol-gel. Como precursor para o TiO₂ será utilizado isopropóxido de titânio IV (Ti[OCH(CH₃)₂]₄), da Ag metálica, nitrato de prata (AgNO₃), do Cu, nitrato de cobre II (Cu(NO₃)₂), e do Ni, nitrato de níquel II (Ni(NO₃)₂). Os íons metálicos serão reduzidos por boridreto de sódio (NaBH₄) ou por radiação ultravioleta. Os nanotubos de carbono funcionalizados e grafenos serão obtidos por meio de colaborações e modificações superficiais poderão ser realizadas de acordo com a aplicabilidade.
2. Preparar materiais nanoparticulados de TiO₂ e nanocargas metálicas (Ag, Cu e Ni) e também carbonosas (NTC e grafeno) a partir do processo sol-gel e também das mesmas fontes citadas anteriormente. Estes materiais sofrerão tratamentos térmicos segundo Viana M. M. [44].
3. Será utilizada metodologia dip-coating para preparação dos filmes finos que serão utilizados em recobrimentos de diversos substratos como vidro e substrato condutor. Estes filmes terão suas propriedades estruturais e morfológicas moduladas por meio de tratamentos térmicos.
4. Caracterizar os diferentes nanocompostos de TiO₂ obtidos por técnicas como difratometria de raios X (DRX), adsorção gasosa, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), termogravimetria (TG-DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia

eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), microscopia de varredura por sonda (SPM), nanoindentação, dentre outras.

5. Avaliar o caráter hidrofílico/hidrofóbico e as propriedades mecânicas dos filmes finos obtidos conjuntamente à caracterização morfológica e estrutural dos mesmos.

6. Avaliar as propriedades fotocatalíticas de filmes e materiais nanoparticulados obtidos para possíveis aplicações em tecnologias de descontaminação de água.

7. Estabelecer correlações entre a morfologia e a eficiência da aplicação dos materiais de TiO_2 preparados em células solares sensibilizadas por corante e nanopartículas metálicas apropriadas. Para isso, nanopartículas de TiO_2 serão funcionalizadas com moléculas fotossensíveis. Este projeto de pesquisa é estratégico e se encaixa em áreas-alvo definidas como prioridade em vários editais nacionais e internacionais. A nossa aplicação concentra-se em propor soluções inovadoras da abordagem fotovoltaica clássica para conversão de energia solar.

4. Justificativa e Motivação

O estudo de nanocompósitos de TiO_2 é um tema atual e relevante como apresentado nas pesquisas citadas. O projeto de pesquisa proposto é voltado para a pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia e o tema escolhido fundamentado na experiência do pesquisador que foi adquirida durante os cursos de graduação, mestrado e doutorado em Química na área de síntese, caracterização e aplicação de nanomateriais. Neste processo formativo, o pesquisador se especializou em técnicas de caracterização como difratometria de raios X de alta resolução utilizando luz Síncrotron, adsorção gasosa, nanoindentação e realizou cursos teóricos e de pilotagem de microscópios de varredura (MEV), de transmissão de alta resolução (HRTEM), além do microscópio de varredura por sonda (SPM).

A caracterização de filmes finos e materiais nanoparticulados formados por TiO_2 e nanocarregas depende da utilização de diversas técnicas de alta resolução. Dentre elas se destacam as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, de varredura por sonda (principalmente as microscopias de contraste de fase e de força elétrica), além de difração de elétrons, que são técnicas de grande versatilidade no estudo estrutural e morfológico

destes sistemas. Em meio às potencialidades dessas técnicas, o estudo da identificação

de fases cristalográficas do TiO_2 pode ser realizado por difração de elétrons, que é

importante na elucidação de mecanismos fotocatalíticos. Além disso, os estudos de

ressonância plasmática de superfície de nanopartículas metálicas [45,46], de dispersão de

nanopartículas, de morfologias, propriedades texturais, ópticas e elétricas são igualmente

importantes e complementam a caracterização destes sistemas. Com isso, diversas

técnicas instrumentais são essenciais para o melhor entendimento das propriedades de

nanocompósitos de TiO_2 .

A UFMG deu um passo extremamente importante na direção de apoiar o

crescimento das N&N com a implantação do Centro de Microscopia (CM), de caráter

multiusuário e interdisciplinar, com o objetivo de atender a pesquisadores da UFMG,

colaboradores de outras Universidades, Institutos de Tecnologia e Pesquisa, além de

empresas do Setor Público e Privado do país. O Centro de Microscopia da UFMG, órgão

suplementar da Reitoria, cujas instalações físicas foram inauguradas em 29 de setembro

de 2006, tem por missão proporcionar infra-estrutura multiusuaría em técnicas de

microscopia para viabilizar, aprimorar e promover pesquisas científicas e tecnológicas.

5. Metodologia

O presente projeto propõe uma metodologia que envolverá basicamente as etapas

descritas a seguir:

5.1 Revisão Bibliográfica

Uma revisão bibliográfica detalhada envolvendo artigos e patentes sobre todos os

assuntos compreendidos dentro deste projeto de pesquisa será realizada durante todo o

desenvolvimento deste projeto e será útil na atualização científica e em possíveis

redirecionamentos de alguma aplicação tecnológica.

5.2 Preparação dos nanomateriais baseados em TiO₂

As soluções precursoras dos nanomateriais baseados em TiO₂ serão preparadas pelo método sol-gel a partir de isopropóxido de titânio, isopropanol e ácido acético além dos precursores para as nanopartículas metálicas e nanomateriais carbonosos para a formação dos filmes nanocompósitos segundo metodologia previamente publicada. Estes materiais passarão por processos de tratamento térmico a diferentes temperaturas buscando o controle de propriedades estruturais e texturais adequadas [47,48]. As amostras que apresentarem melhores resultados fotocatalíticos serão utilizadas na confecção dos materiais decorados com moléculas fotossensíveis e metais catalisadores. Depois de caracterizados, os materiais com melhor eficiência de conversão de luz para energia serão utilizados na confecção de dispositivos fotovoltaicos.

5.3 Caracterização estrutural e morfológica

Os materiais obtidos serão principalmente caracterizados pelas técnicas cujos equipamentos estão localizados como a seguir:

a) Difratometria de raios X - A técnica de difração de raios X permitirá avaliar os materiais quanto a cristalinidade e tamanho de cristalito. As medidas serão realizadas no Laboratório de Difração de Raios X localizado no Departamento de Química da UFMG e também no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas-SP.

b) Microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (difração de elétrons) e microsonda eletrônica - Serão realizadas análises da morfologia dos nanocompósitos, tais como determinação do tamanho de cristalito, composição e também a determinação das proporções das fases constituintes - Centro de Microscopia da UFMG.

O Centro é formado por 13 salas de microscópios; 6 salas com ambientes especiais para microscópios de alta resolução e corredores técnicos; Laboratório de revelação

fotográfica; Laboratório de crio-ultramicrotomia ; Depósitos; 5 laboratórios de preparação de amostras; Laboratório de análise de dados e imagens; Administração; Salas para técnicos e visitantes. Até o momento foram adquiridos três (5) microscópios eletrônicos cujas características estão descritas a seguir e seis (6) equipamentos de preparação de amostras de grande porte: da empresa Bal-Tec, da empresa Leica, e dois das empresas Leica e South-Bay, financiados com recursos do projeto CT-intra 04/2003 da FINEP, além de um microscópio de feixe iônico (FIB), financiado com recursos da FAPEMIG.

- 1) Microscópio Eletrônico de Transmissão: Tecnai G2-20 SuperTwin – da empresa FEI – 2006: 200kV (variável até 100kV), porta amostras single-tilt e double-tilt, EDS (espectrômetro de energia dispersiva em raios X) com porta-amostras double-tilt, Be, software de tomografia e difração de elétrons, câmara CCD e de negativos, resolução de linha: 0,24 nm; resolução de ponto: 0,14 nm, aumento: de 25X a 1.100.000X e Cs: 2,0 (aberração esférica).
- 2) Microscópio Eletrônico de Transmissão: Tecnai G2 Spirit Biotwin – da empresa FEI – 2006: 120kV (contínuo em passos de 10V, de 20V a 120kV), porta-amostras single tilt, software de tomografia, câmara CCD e de negativos, resolução de linha: 0,34nm, resolução de ponto: 0,49 nm, aumento: 22x a 300.000X, Cs: 6,3 (aberração esférica) implicando em alto contraste.
- 3) Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo (FEG) Quanta 200 FEG - (alto/baixo vácuo e ambiental) – da empresa FEI – 2006: detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados, detector de elétrons transmitidos (STEM), detector integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raio X de energia dispersiva) + EBSD (difração de elétrons retroespalhados), voltagem 200 V a 30 kV, corrente do feixe >100 nA, resolução 2 nm a 30 kV em alto vácuo e modo ESEM™, 3.5 nm a 3 kV em baixo vácuo, distância focal: 3 mm a 99 mm, aumento 12x (na distância de trabalho mais longa) a 1,000,000x em alto e baixo vácuo.
- 4) Microscópio Dual de Feixe de Ions e Elétrons com Canhão por Emissão de Efeito de Campo (Dual-FIB Quanta 3D) – empresa FEI – Tensão 200V a 30 kV, corrente do feixe > 100nA, resolução (elétrons): 0,8nm a 30kV em alto vácuo e modo ESEM™,

resolução (ions de gálio): 7nm, distância focal: 3-99mm, aumento: 12x a 100000X, detector de elétrons retroespalhados, detector de STEM e gases de carbono e platina.

5) Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoindentador - Asylum Research - MFP-3D lateral (LFM), força elétrica (EFM), força magnética (MFM) e nanoindentação. que pode operar nos modos: força atômica (MFA), contraste de fase (PCM), força

6) Metalizadora da empresa Bal-Tec.

7) Equipamento de corrosão por feixe de ions (ion-mill), empresa Bal-Tec.

8) Crio-ultramicrotomo, da empresa Leica.

9) Equipamento de crio – substituição, da empresa Leica.

10) Equipamento para polimento em cunha (dimpler), da empresa South-Bay.

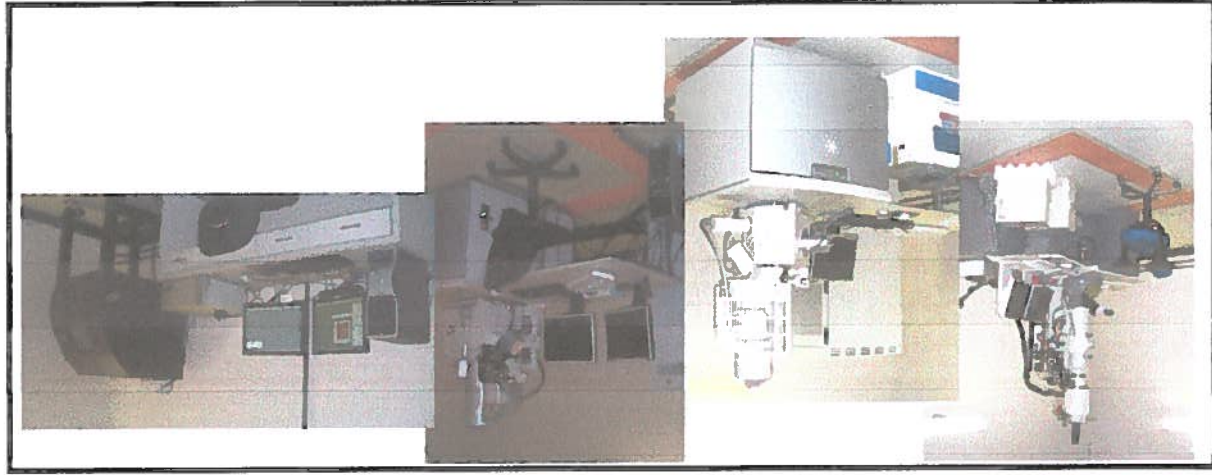


Figura 06. Microscópios do Centro de Microscopia da UFMG: (a) HRTEM (200kV), (b) MEV, (c) FIB e (d) SPM – Nanoindentador (Fonte: próprio autor)

(c) Adsorção gasosa - Estudo da área superficial específica e porosidade dos materiais preparados – Equipamento B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) – Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da UFMG.

(d) Espectroscopia na região do UV-Vis – Avaliação da degradação de poluentes orgânicos – Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

5.4 Testes de aplicação

Serão realizados testes fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos como azul de metileno, vermelho drimaren dentre outros utilizando luz ultravioleta com comprimento de onda definido. Após a modificação superficial das nanopartículas de TiO₂, as mesmas serão testadas quanto a eficiência de conversão da energia solar.

6. Identificação dos Colaboradores Diretos do Projeto

Para o desenvolvimento do projeto, contaremos com a participação dos seguintes colaboradores, com seus respectivos laboratórios equipados com diversos equipamentos, além de alunos de iniciação científica:

- Profa. Dra. Nelcy Della Santina Mohalleem do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais
- Profa. Dra. Glaura Goulart Silva do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais
- Profa. Dra. Antônia Sônia A. Cardoso Diniz da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
- Mestrando Gustavo Henrique de Magalhães Gomes do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

7. Disponibilidade Efetiva de Infraestrutura, Apoio Técnico e Recursos para o Desenvolvimento do Projeto

Para viabilizar a execução deste trabalho, o proponente tem um projeto universal da FAPEMIG aprovado (APQ-02350-14) no valor de R\$ 23.200,00 e pretende-se submeter projetos de pesquisa para outras agências financiadoras (CNPq, Capes etc.). Além disso, parte dos materiais necessários para a execução do mesmo está disponível no Laboratório de Materiais Nanoestruturados, sob coordenação da Profa. Dra. Nelcy Della Santina Mohalleem, que será a principal colaboradora deste projeto. O Laboratório de Materiais Nanoestruturados está adequadamente equipado para síntese de diversos nanomateriais e equipamentos para caracterização textural das amostras. O Laboratório de Materiais Multicomponentes sob coordenação da Profa. Dra. Glaura Goulart apresenta equipamentos como de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

O cronograma de trabalho descrito a seguir relata o desenvolvimento de todas as atividades propostas neste projeto.

8. Plano de Trabalho e Cronograma de Execução

que auxiliara na caracterização dos nanomateriais preparados. O Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono (CT-Nanotubos) no Parque Tecnológico de Belo Horizonte (BH-Tec) que tem a Profa. Dra Glaura como uma das coordenadoras, poderá auxiliar na obtenção das amostras de nanotubos de carbono. O Grupo de Estudos em energia da PUC-Minas sob coordenação da Profa. Dra. Antônia Sônia A. Cardoso Diniz é um laboratório de referência no cenário nacional em estudos em energia solar contribuindo assim com os testes de aplicação dos nanomateriais em módulos fotovoltaicos. Além disso, o Departamento de Química oferece infraestrutura básica para a caracterização do nanomateriais preparados.

Atividade	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º	10º	11º	12º
Revisão Bibliográfica												
Preparação dos nanomateriais de TiO ₂												
Caracterização estrutural e morfológica dos materiais.												
Realização dos testes fotocatalíticos												
Inserção das moléculas e nanocargas nas nanopartículas - Testes de conversão de energia solar												
Participação em eventos científicos e redação de artigos para a apresentação dos resultados obtidos para a comunidade científica.												
Orientação de alunos de graduação ou pós-graduação que poderão contribuir para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.												
Avaliação dos Resultados e Redação de Artigos Científicos												

Trimestres

8. Referências Bibliográficas

1. WANG Yan et al., Review of the Progress in Preparing Nano TiO₂: An Important Environmental Engineering Material, *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2014.
2. AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI), Estudo Prospectivo - Nanotecnologia, Brasília: ABDI, 2010.
3. AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI) / INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL (INPI), Panorama de Patentes de Nanotecnologia, Brasília: ABDI, 2011.
4. LUX RESEARCH, Statement of Findings: Sizing Nanotechnology's Value Chain. Executive Summary Oct 2004 p.31.
5. THE FREEDONIA GROUP, World Nanomaterials to 2011. Study #2215, Cleveland, OH: The Freedonia Group. Aug 2007, p. 473.
6. SAGDEVAN S., Recent Trends on Nanostructures Based Solar Energy Applications: A Review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 34, 2013.
7. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., 1990.8. ZALESKA A., *Rec. Pat. Eng.* 2 (2008) 157-164.
8. ZALESKA A., Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents on Engineering*, 2, 2008.
9. MIRON C. et al, Photoinduced Bactericidal Activity of TiO₂ Thin Films Obtained by Radiofrequency Magnetron Sputtering Deposition, *Journal of Optoelectronics Advanced Materials*, 27(2), 2004.
10. THOMPSON T. L., YATES J.T.J., Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ – New Photochemical Processes, *Chemical Reviews*, 106, 2006.
11. HSUNG T. L. et al, Chemical structure of photocatalytic active sites in nanosize TiO₂, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2008.
12. SUI R., et al, FTIR Study on the Formation of TiO₂ Nanostructures in Supercritical CO₂, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006.
13. LI Z. et al, The Research on the Surface Photovoltaic Properties of Porphyrin Affected by Nano-TiO₂, *Materials Chemistry and Physics*, 90, 2005.
14. BULHEN H. A., GARRETT S. J., TiO₂ Nanoparticle Prepared Using a Nanosphere Lithography Technique, *Nano Letters*, 2(7), 2002.

15. FALARAS P., XAGAS A. P., Roughness and Fractality of Nanostructured TiO₂ films prepared via Sol-Gel Technique, *Journal of Materials Science*, 37, 2002.
16. WANG R., et al., Light-Induced Amphiphilic Surfaces, *Nature*, 388, 1997.
17. KRISTOPHER P. et al., Titania and Silver-Titania Composite Films on Glass-Potent Antimicrobial Coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2007.
18. BROUSSE T. et al., TiO₂ (B)/Activated Carbon Non-Aqueous Hybrid System for Energy Storage, *Journal of Power Sources*, 158, 2006.
19. BAVYKIN Dmitry V. et al., Reversible Storage of Molecular Hydrogen by Sorption into Multilayer TiO₂ Nanotubes *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2005.
20. LI W-R et al., Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on Escherichia coli, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 2010.
21. DURAN N. et al., Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 3, 2007.
22. SONG K. Y. et al., Photocatalytic Activity of Cu/TiO₂ with Oxidation State of Surface-Loaded Copper, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20 (8), 1999.
23. RIZHI C. et al., The Effect of Titania Structure on Ni/TiO₂ Catalysts for *p*-Nitrophenol Hydrogenation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(5), 2006.
24. MCFARLAND A.D., VAN DUYNE R.P., Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity, *NanoLetters*, 3(8), 2003.
25. MONIURUZZAMAN M. and WINEY K. I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, 39, 2006.
26. COLEMAN J. N., et al., Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 18, 2006.
27. YANG H., et al., Surface Modification of CNTs and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Coated on Hydrophilically Modified CNTs, *Applied Surface Science*, 258(2), 2012.
28. THOSTENSON, E. T. et al., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A Review, *Composites Science and Technology*, 61, 2001.
29. BAUGHMAN R. H. et al., Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, *Science*, 297, 2002.

30. CHING W. H., LEUNG M., LEUNG D. Y. C., Solar Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde by Sol-gel TiO₂ Thin Film for Enhancement of Indoor Air Quality, *Solar Energy* 77(2), 2004.

31. RENGARA S. J., LI X.Z., Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping with Ag for Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in Aqueous Suspension, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243, 2006.

32. TAN T. T. Y., et al., Effects of Nano-Ag Particles Loading on TiO₂ Photocatalytic Reduction of Selenate Ions, *Chemical Engineering Journal* 95, 2003.

33. SUNG-SUH H. M., CHOI J. R., HAH H. J., KOO S. M., BAE Y. C., Comparison of Ag Deposition Effects on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate TiO₂ Under Visible and UV Light Irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 2004.

34. SEERY M. K., et al., Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 2007.

35. Site: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acessado em 01 de julho de 2015.

36. FUJISHIMA A and HONDA K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 1972.

37. LEARY R. and WESTWOOD A., Carbonaceous Nanomaterials for the Enhancement of TiO₂ Photocatalysis, *Carbon*, 49, 2011.

38. YEN C. Y. et al., The Effects of Synthesis Procedures on the Morphology and Photocatalytic Activity of Multi-walled Carbon Nanotubes/TiO₂ Nanocomposites, *Nanotechnology*, 19(4), 2008.

39. YAO Y. et al., Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity, *Environmental Science & Technology*, 42(13), 2008.

40. HAMMOND W. T., Design and Fabrication of Organic Semiconductor Photodiodes, Thesis, University of Florida, 2011.

41. AGNALDO J.S, et al., Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por Corantes, Departamento de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 28(1), 2006.

42. O'REGAN B.; GRÄTZEL M.; A Low-cost, High-efficiency Solar a Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, (353), 1991.

43. RIBEIRO P. C. et al., Caracterização Estrutural e Morfológica de Nanocristais de TiO_2 pelo Método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 53, 2010.
44. VIANA M. M. et al., Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanoparticles, *Ceramics International*, 36(7), 2010.
45. OATES T. W. H. and CHRISTALLE E., Real-Time Spectroscopic Ellipsometry of Silver Nanoparticle Formation in Poly(Vinyl Alcohol) Thin Films, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 2007.
46. YU J. et al., Fabrication and Characterization of Ag- TiO_2 Multiphase Nanocomposite Thin Films with Enhanced Photocatalytic Activity, *Applied Catalysis B*, 60, 2005.
47. VIANA M.M., et al., Preparation of Amorphous and Crystalline Ag/ TiO_2 Nanocomposite Thin Films, *Applied Surface Science*, 265, 2013.
48. VIANA M.M., et al., Preparation of Nano and Microcrystals of Silver Using Titania Xerogel Matrix as Template, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 59, 2011.