

Método Alternativo para Investigação das Propriedades Fotocatalíticas de Nanotubos de Titanato

Wellington Alves^{1,2} (PG)*, Maurício V. B. Pinheiro³ (PQ), Klaus W. H. Krambrok³ (PQ), Rômulo A. Ando⁴ (PQ), Wendel A. Alves^{1,2} (PQ)

wellington.alves@ufabc.edu.br; wendel.alves@ufabc.edu.br

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, Brasil.

² Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanálítica, Campinas – SP, Brasil.

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, Brasil.

⁴ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

Palavras Chave: Nanotubos de titanato; 2,9,16,23-tetracarboxi ftalocianina de cobre(II); propriedades fotocatalíticas

Introdução

O comportamento físico e químico único das nanoestruturas a base de TiO_2 e sua morfologia diferenciada tornam esses materiais atrativos em diversas áreas como fotocatalise e eletrocatalise,¹ sensores, baterias de íon lítio e células solares.² Neste sentido, a modificação de nanotubos de titanato (TiNTs) tem sido um tema muito abordado com o objetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica desse semicondutor. Neste trabalho, TiNTs obtidos por tratamento hidrotérmico de TiO_2 -anatase em meio básico foram modificados com 2,9,16,23-tetracarboxi ftalocianina de cobre(II) (CuFc) para posterior investigação de suas propriedades fotocatalíticas. A modificação com CuFc justifica-se com base no fato de que a CuFc é um semicondutor do tipo-*p* com *band-gap* de 2,2 eV ao passo que o titanato é um semicondutor do tipo-*n*.

Resultados e Discussão

A análise das amostras por TEM mostrou que a morfologia dos TiNTs é mantida após a modificação com CuFc. Tais resultados são confirmados através de difração de raios-X. Medidas de espectroscopia Raman indicam uma estrutura do tipo $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ (\square : vacância) para os TiNTs.³ A caracterização das amostras empregando a técnica de EPR indica que a CuFc interage com os TiNTs, conforme diminuição na densidade eletrônica do Cu através da transferência parcial da densidade de spin da CuFc para os TiNTs. Estes resultados foram confirmados por medidas de XPS e espectroscopia Raman. A técnica de EPR foi empregada ainda na investigação da fotogeração de radicais OH^\bullet empregando o *spin-trapp* PBN (200 mM) sob irradiação com lâmpada UVA (366 nm) e LED laranja (600 nm) em suspensão de IPM a 300 K. Conforme os espectros dos *spin* adutos PBN- OH^\bullet (Figura 01), nota-se a presença de triplete hiperfino (N^{14}) atribuído aos grupos nitróxido.

34^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

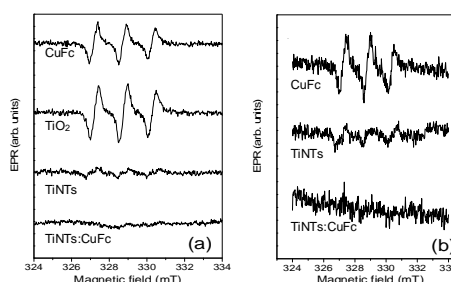


Figura 01. Espectros de EPR dos adutos PBN- OH^\bullet sob (a) irradiação em 366 nm por 10 min. e (b) irradiação em 600 nm por 60 min.

A ausência de radicais OH^\bullet na amostra de TiNTs:CuFc pode ser atribuída a presença de Na^+ intercalados e de vacâncias de oxigênio, que atuam como centros de recombinação de pares elétron-buraco. Isso impediria a reação entre os elétrons na banda de condução com as espécies $\text{O}_2^{\bullet-}$, para gerar radicais OH^\bullet .

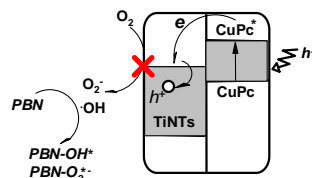


Figura 02. Mecanismo proposto para a transferência de elétrons entre CuFc e TiNTs.

Conclusões

A técnica de EPR torna possível a detecção direta das espécies OH^\bullet and $\text{O}_2^{\bullet-}$. A ausência de atividade fotocatalítica nos TiNTs:CuFc pode ser atribuída a recombinação dos pares elétron-buraco, impedindo a geração de radicais.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCT de Bioanálítica, LME-LNLS.

¹ Adachi, M. et al. *S. Chem. Lett.* **2000**, 942.

² Varghese, O.K. et al. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 624.

³ Gao, T.; Fjellvag, H.; Norby, P. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1423.