

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo do SnO<sub>2</sub> como Fotocatalisador para a Degradação  
da Rodamina B: Fatores Limitantes e Estratégias para  
Aumento da Fotoatividade**

**Fernando Barbosa de Freitas Silva\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título  
de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área  
de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

\*bolsista Capes

**São Carlos – SP**  
**2018**





---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Fernando Barbosa de Freitas Silva, realizada em 19/01/2018:

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira  
Embrapa

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira  
UFSCar

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro  
UFSCar

Prof. Dr. André Esteves Nogueira  
CNPEM

Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo  
IQSC/USP

*Dedico este trabalho:*  
*Aos meus pais, Marcos e Maristela,*  
*que fizeram de seu amor por mim*  
*a minha maior certeza, o meu alicerce.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pela vida e por ter me precedido e abençoado em todos meus dias, antes e durante este período de doutorado.

A toda minha família, pelo apoio e amor incondicional. A confiança em mim depositada sempre me manteve seguro e disposto a continuar buscando novos desafios. Em especial, aos meus pais Marcos e Maristela, meu irmão Marcos, minha cunhada Carina. Amo vocês!

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação, compreensão e pela contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

A todos da Embrapa Instrumentação que fizeram parte desta etapa da minha vida, me ajudando ou simplesmente fazendo meus dias de trabalho mais alegres. Em especial: André, Edilson, Elaine Pereira, Gelson, Juliana Arriel, Juliana Reghine, Kele, Margaret, Osmando.

À Amanda e ao Paulo de Souza pela amizade, pelos cafés e pelas conversas, que foram essenciais para esta tese estar hoje escrita.

Aos amigos desde a graduação, Gabriela Denari e Fernando Lindo, minha amada família são-carlense, e também aos amigos que já não estão por aqui, mas que têm lugar cativo no meu coração: Gabriel, Juliana e Nádia.

À Katia, minha terapeuta, por me ensinar a viver a vida mais leve.

Aos amigos que estão distantes, mas sempre próximos, ainda que um oceano nos separe: André Maximino e Fernando Couto

À Embrapa Instrumentação pela infraestrutura para a realização deste trabalho e à CAPES pela bolsa concedida.



## Lista de tabelas

TABELA 4.1 - Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para as reflexões dos planos (211) .....	41
TABELA 4.2 - Constantes cinéticas de degradação fotocatalítica de RhB (kRhB), de fotogeração de radicais hidroxila (kOH) e valores de área superficial das amostras moídas em moínho de bolas por diferentes tempos. ....	51
TABELA 4.3 - Principais bandas relacionadas à água nos espectros de NIR....	58
TABELA 4.4 - Componentes determinados pela deconvolução de combinação das bandas ( $\delta + \nu_3$ ) em 1934 nm do espectro de NIR .....	58
TABELA 4.5 - Resultados das áreas de cada componente das bandas da deconvolução do espectro de NIR.....	61
TABELA 4.6 - Constantes cinéticas de fotodegradação da RhB em três ciclos - avaliação do reúso das partículas. ....	64
TABELA 5.1 - Atribuição das bandas de interesse observadas no espectro de FTIR para as amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	74
TABELA 5.2 - Constantes cinéticas da degradação de RhB por meio das heteroestruturas, misturas físicas e óxidos precursores. ....	79
TABELA 5.3 - Nomes e composição das heteroestruturas sintetizadas a partir do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PN e do SnO <sub>2</sub> .....	82

## Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 - Possíveis caminhos de reação a partir da excitação de fotocatalisadores, incluindo reações redox primárias e reações radiculares secundárias. .... 6
- FIGURA 1.2 - Esquema de bandas de um semicondutor, apresentando a geração do par elétron buraco (p) e a recombinação no bulk (r), recombinação na superfície da partícula (q), difusão do elétron até a superfície com redução de espécies químicas (s) e difusão do buraco até a superfície com oxidação de espécies (t)..... 7
- FIGURA 1.3 - Principais semicondutores fotocatalisadores e representação dos potenciais de suas bandas de valência e de condução e suas energias de band gap. .... 10
- FIGURA 1.4 - Representação dos potenciais de bandas de valência e de condução do SnO<sub>2</sub> em comparação às de outros fotocatalisadores e suas energias de band gap..... 12
- FIGURA 1.5 - Esquema ilustrativo do processo de reação mecanoquímica..... 15
- FIGURA 1.6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de heteroestrutura formada por ZnO e SnO<sub>2</sub>, onde a heterojunção é perceptível na linha tracejada. .... 17
- FIGURA 1.7 - Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. Na figura, Evac representa o ponto referencial de energia (vácuo); Ec é a energia da BC; Ev é a energia da BV; Ef é a energia de Fermi; φ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade. .... 18
- FIGURA 1.8 - Esquema ilustrativo da formação de heteroestrutura de TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> a partir de partículas pré formadas e diagrama de bandas da heteroestrutura mostrando a mobilidade de cargas..... 19
- FIGURA 3.1 - Procedimento de síntese das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> via reação de hidrólise. .... 24
- FIGURA 3.2 - Esquema ilustrando os procedimentos da síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> descrita por LOPES et al., a partir do complexo amoniacal de Nióbio. .... 25



FIGURA 3.3 - Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos.....	26
FIGURA 3.4 - Esquema da síntese de heteroestruturas em tratamento hidrotérmico a partir dos óxidos pré-formados.....	28
FIGURA 3.5 - Estrutura química da molécula de Rodamina B .....	33
FIGURA 3.6 - Ilustração do mecanismo de detecção dos radicais hidroxila por meio do monitoramento da fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico .....	36
FIGURA 4.1 - Esquema ilustrativo da formação de partículas e do xerogel de SnO <sub>2</sub> .....	37
FIGURA 4.2 - Difratoograma da amostra SnO <sub>2</sub> Cop com os planos referentes à fase tetragonal (cassiterita).....	38
FIGURA 4.3 - Imagens de MEV da amostra SnO <sub>2</sub> Cop. a) Fragmento do xerogel; b) Aumento da região assinalada onde é possível observar detalhes da morfologia da superfície do xerogel. ....	39
FIGURA 4.4 - Difratoogramas das amostras de SnO <sub>2</sub> moídas por diferentes tempos, de zero (SnO <sub>2</sub> Cop) a 150 minutos (SnO <sub>2</sub> M150m). ....	40
FIGURA 4.5 - Imagens de MEV-FEG e das amostras SnO <sub>2</sub> Cop (a) e SnO <sub>2</sub> M10m (b) mostrando o efeito da moagem na ruptura do xerogel. ....	43
FIGURA 4.6 - Imagens de MEV-FEG e das amostras SnO <sub>2</sub> M30m (c) e SnO <sub>2</sub> M90m (d) e SnO <sub>2</sub> M150m (e), e respectivos histogramas do tamanho dos aglomerados de partículas. ....	44
FIGURA 4.7 - Imagens de MET das amostras: a) SnO <sub>2</sub> Cop. b) SnO <sub>2</sub> M150m. ....	45
FIGURA 4.8 - Ensaio de degradação de RhB sob radiação UV para as amostras de SnO <sub>2</sub> moídas em moinho de bolas por diferentes tempos .....	47
FIGURA 4.9 - Ensaio de Fotogeração de radicais hidroxila sob radiação UV para as amostras de SnO <sub>2</sub> moídas em moinho de bolas por diferentes tempos: a) detecção do ácido 2-hidroxitereftálico por fluorimetria, b) cinética de formação dos radicais hidroxila .....	49
FIGURA 4.10 - Gráfico das constantes cinéticas de fotodegradação de RhB (KRhB) e de fotogeração de radicais hidroxila (KOH) em função do tempo de moagem. ....	52

- FIGURA 4.11 - Espectros de absorção de UV-Vis por refletância difusa com intensidade expressa pela função de Kubelka-Munk em função da energia em eV. .... 54
- FIGURA 4.12 - Espectros de infravermelho próximo das amostras moídas por diferentes tempos, normalizadas em função do pico a 6890  $\text{cm}^{-1}$ . .... 57
- FIGURA 4.13 - Deconvolução dos espectros de NIR para as componentes S1, S2 e Sn das amostras: a)  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  b)  $\text{SnO}_2\text{M150m}$  ..... 59
- FIGURA 4.14 - Modelos dos componentes das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  com diferentes números de ligações de hidrogênio: ( $\square$ ) ligação covalente, (---) ligação de hidrogênio<sup>71</sup>. .... 60
- FIGURA 4.15 - Modelo estrutural do cluster de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvido na superfície do sólido. Adaptado de TAKEUCHI et al.<sup>71</sup> ..... 62
- FIGURA 4.16 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB utilizando-se a amostra  $\text{SnO}_2\text{M90m}$  por três ciclos consecutivos em triplicata. .... 64
- FIGURA 4.17 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB avaliando-se o efeito da moagem em almofariz (alm) para o  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  e  $\text{SnO}_2$  comercial ( $\text{SnO}_2\text{Com}$ ) ..... 66
- FIGURA 4.18 - Difrátogramas de raios X das amostras de  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  submetidas a tratamento hidrotérmico por 4 horas em diferentes temperaturas. .... 67
- FIGURA 4.19 - Ensaios de degradação fotocatalítica de RhB para amostras de  $\text{SnO}_2$  submetidas a tratamento hidrotérmico por 4 horas em diferentes temperaturas. .... 68
- FIGURA 4.20 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB para comparação dos efeitos de ativação do  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  e combinação entre eles. .... 70
- FIGURA 5.1 - Difrátograma de raios X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$ , sintetizado a partir do complexo amoniacal de nióbio. .... 71
- FIGURA 5.2 - Ensaio de degradação fotocatalítica da RhB para avaliação do efeito da moagem na ativação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . .... 72
- FIGURA 5.3 - Ensaio de degradação fotocatalítica da RhB para avaliação do tratamento hidrotérmico na ativação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$ . .... 73

- FIGURA 5.4 - Espectros de infravermelho médio (FTIR) das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratada (HT) e não tratada hidrotermicamente. .... 74
- FIGURA 5.5 - Modelo do processo de colisão, coalescência de formação da heteroestrutura..... 76
- FIGURA 5.6 - Difractogramas de raios X das heteroestruturas sintetizadas em diferentes proporções e de seus óxidos precursores. .... 76
- FIGURA 5.7 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB a partir das heteroestruturas (Het), das misturas físicas nas mesmas proporções (MF) e dos óxidos precursores tratados nas mesmas condições..... 77
- FIGURA 5.8 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB para avaliação do efeito da moagem na heteroestrutura e da moagem posterior ao tratamento hidrotérmico nos óxidos precursores. .... 80
- FIGURA 5.9 - Difractogramas de raios-X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN e da heteroestrutura com o  $\text{SnO}_2$  na proporção de 50% de cada óxido..... 81
- FIGURA 5.10 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB a partir do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN e das heteroestruturas sintetizadas a partir dele. .... 82

## Resumo

ESTUDO DO  $\text{SnO}_2$  COMO FOTOCATALISADOR PARA A DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B: FATORES LIMITANTES E ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DA FOTOATIVIDADE. A atividade fotocatalítica do  $\text{SnO}_2$  foi avaliada em função do processamento ao qual foi submetido para a ativação da superfície. A ativação mecânica por meio de moagem e tratamentos hidrotérmicos em diferentes condições foram aplicados às partículas de  $\text{SnO}_2$ . Observou-se que a moagem das partículas de  $\text{SnO}_2$  sintetizadas pelo método da hidrólise resultou num aumento significativo da atividade fotocatalítica sem mudança de fase. A moagem em moinho de bolas foi responsável pela quebra da estrutura xerogel e pela criação de defeitos na superfície do óxido, que favoreceu a hidroxilação/adsorção de água na superfície das partículas, tornando-as mais fotoativas. A maior hidroxilação/adsorção de água foi observada por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e também por meio da geração de radicais hidroxila utilizando-se solução de ácido tereftálico. O tratamento hidrotérmico de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  também resultou em efeito positivo na atividade fotocatalítica, porém menos significativo que a moagem. A formação de heteroestruturas do tipo  $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi avaliada a partir de partículas pré-formadas. A moagem não aumentou a fotoatividade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mas o tratamento hidrotérmico resultou na ativação da superfície devido à limpeza de impurezas. Estabelecidas as melhores condições de processamento das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , heteroestruturas foram sintetizadas em um reator hidrotérmico utilizando-se as nanopartículas pré-formadas dos óxidos e observou-se que as heteroestruturas, em todas as proporções testadas, foram mais ativas que as misturas físicas nas proporções correspondentes, sendo que a mais efetiva foi a heteroestrutura contendo 25% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## Abstract

STUDY OF SnO<sub>2</sub> AS A PHOTOCATALYST FOR THE DEGRADATION OF RHODAMINE B: LIMITING FACTORS AND STRATEGIES FOR PHOTOACTIVITY ENHANCEMENT. The photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> was assessed according to the surface processing used for its surface activation. Mechanical activation by grinding and hydrothermal treatments under different conditions were applied to the SnO<sub>2</sub> particles. It was observed that the grinding of SnO<sub>2</sub> particles synthesized by the hydrolysis method resulted in a significant increase in its photocatalytic activity without any phase change. Ball milling was responsible for breaking the xerogel structure and creating defects on the surface of the oxide, which favored hydroxylation/adsorption of water on the surface of the particles, making them more photoactive. Higher hydroxylation/adsorption of water was observed by near infrared spectroscopy (NIR) and also by the generation of hydroxyl radicals using a terephthalic acid solution. The hydrothermal treatment of SnO<sub>2</sub> nanoparticles also resulted in a positive effect on photocatalytic activity, but less significant than grinding. The formation of SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures from preformed particles was assessed. Milling did not activate the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> surface, however, the hydrothermal treatment resulted in surface activation due to the cleaning of impurities. With the best processing conditions of SnO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles, the heterostructures were synthesized in a hydrothermal reactor using the preformed nanoparticles. It was observed that heterostructures, in all proportions tested, were more active than the corresponding physical mixtures, the most effective being the one containing 25% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Contextualização .....	1
1.2	Fotocatálise ambiental .....	3
1.3	Semicondutores como fotocatalisadores .....	5
1.4	SnO <sub>2</sub> : O problema da baixa fotoatividade .....	11
1.5	Modificação de superfície .....	13
1.6	Heteroestruturas .....	16
1.7	Comentários Gerais .....	20
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental .....</b>	<b>23</b>
3.1	Síntese dos Materiais .....	23
3.1.1	Síntese do SnO <sub>2</sub> via Reações de Hidrólise e Policondensação. ....	23
3.1.2	Síntese do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a partir do NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·nH <sub>2</sub> O – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CAN.....	24
3.1.3	Síntese do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a partir do NbCl <sub>5</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PN.....	26
3.1.4	Síntese de Heteroestruturas de SnO <sub>2</sub> :Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	27
3.2	Ativação Mecânica .....	28
3.2.1	Moagem em Moinho de Bolas .....	28
3.3	Ativação Hidrotérmica .....	29
3.4	Métodos de Caracterização.....	29
3.4.1	Difração de raios X .....	29

3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	30
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	30
3.4.4	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) .....	31
3.4.5	Espectroscopia de Absorção no UV-Vis por Refletância Difusa ....	31
3.4.6	Fisissorção de N <sub>2</sub> para Medidas de Área Superficial Específica. ....	32
3.5	Ensaio Fotocatalítico .....	33
3.5.1	Fotodegradação de Rodamina B (RhB) .....	33
3.5.2	Fotogeração de Radicais Hidroxila ( <sup>•</sup> OH) .....	35
<b>4</b>	<b>Avaliação da Atividade Fotocatalítica do SnO<sub>2</sub> .....</b>	<b>37</b>
4.1	Síntese do SnO <sub>2</sub> .....	37
4.2	Ativação da Superfície do SnO <sub>2</sub> .....	39
4.2.1	Ativação Mecânica .....	39
4.2.2	Ativação por Tratamento Hidrotérmico .....	66
4.2.3	Combinação dos efeitos .....	68
<b>5</b>	<b>Avaliação do Efeito de Formação de Heteroestruturas na Fotoatividade do SnO<sub>2</sub> .....</b>	<b>70</b>
5.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> como Candidato à Formação de Heteroestruturas. ....	70
5.1.1	Ativação Mecânica do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CAN .....	71
5.1.2	Ativação por Tratamento Hidrotérmico .....	72
5.2	Formação de Heteroestruturas de SnO <sub>2</sub> :Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Avaliação da Atividade Fotocatalítica .....	75

<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>86</b>



# 1 Introdução

## 1.1 Contextualização

A Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra do século XVIII, resultou em profundas mudanças nas relações econômicas e sociais às quais a sociedade ainda está em processo de adaptação. Resultado dos avanços científicos e impulsionada por eles, a industrialização mudou radicalmente os padrões de consumo e a relação do homem com o meio ambiente. A necessidade de produção em massa de bens de consumo para atender à crescente demanda populacional levou à extração indiscriminada de recursos naturais para a manufatura de produtos e, posteriormente, ao descarte destes, sem a devida atenção aos impactos ambientais de tais atividades. Além da extração de recursos e do descarte de produtos, a poluição gerada no processo de produção tornou-se também uma grande preocupação, assim que a questão da preservação ambiental tornou-se relevante e indispensável para o setor produtivo, governos e a comunidade científica<sup>1-3</sup>. Os resíduos gerados pelos processos de produção e consumo podem ser classificados entre sólidos, líquidos e gasosos, e o seu tratamento e destinação corretos são problemas multidisciplinares, com desafios ainda longe de serem completamente solucionados<sup>3</sup>.

A presença desses resíduos, principalmente dos poluentes orgânicos em água, é uma das grandes preocupações atuais, dado o estado frágil de muitas das fontes de água do planeta. Os métodos tradicionais de tratamento de água potável (floculação, filtração, desinfecção) normalmente não são capazes de eliminar os poluentes orgânicos da água. Tratamentos biológicos, eficientes no tratamento de esgotos, por exemplo, também são ineficazes no tratamento de grande parte dos resíduos orgânicos devido à natureza biocida e à baixa biodegradabilidade dessas substâncias. Alguns métodos físicos, como a adsorção em suportes sólidos como o carvão ativado, podem retirar alguns desses

contaminantes da água, mas estes são transferidos à fase sólida e continuam sendo um problema ambiental, dada a necessidade de tratamento e descarte do resíduo sólido gerado<sup>4</sup>.

Dentre os poluentes orgânicos mais comumente descartados e encontrados em recursos hídricos, e também muito preocupantes, encontram-se os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) que caracterizam-se por serem altamente estáveis e persistirem no ambiente, resistindo à degradação química, biológica e fotolítica. Podem ser divididos em três categorias: pesticidas, bifenilas policloradas (PCB's) e dioxinas e furanos. Eles têm a capacidade de se acumularem em organismos vivos (bioacumulação), inclusive no homem; sendo tóxicos e possíveis interferentes dos sistemas reprodutivo, imunitário e endócrino, com elevado potencial carcinogênico<sup>5</sup>. Devido aos riscos dessas substâncias à saúde humana e ao meio ambiente, vários países proibiram a sua produção, mas ainda assim continuam a ser detectadas no meio ambiente e em diversos tecidos animais, dada a sua alta persistência e baixa biodegradabilidade<sup>6</sup>.

Outra classe de poluentes orgânicos que tem atraído a atenção de cientistas, empresas e agências de regulamentação ambiental é a dos Poluentes Orgânicos Emergentes (POE), formada por qualquer composto químico presente numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, embalagens, produtos de higiene, agrotóxicos etc., ou até mesmo microrganismos que apresentem risco potencial à saúde humana ou ao meio ambiente. Dentre os possíveis riscos à saúde humana e de animais pode-se citar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, além da seleção de bactérias mais resistentes. Uma preocupação adicional acerca dessa classe de poluentes é o seu descarte contínuo em corpos d'água, como resultado de processos industriais, descarte de produtos ou mesmo pela excreção

no caso dos medicamentos, levando à contaminação de mananciais, solo e aquíferos<sup>3</sup>.

A ineficiência dos métodos de tratamento convencionais para a eliminação desses poluentes em água e esgoto sinaliza a necessidade do desenvolvimento de métodos químicos que degradem essas moléculas sem a geração de subprodutos tóxicos e que sejam aplicáveis em larga escala. A oxidação dessas moléculas orgânicas dissolvidas ou dispersas em água é uma das opções mais promissoras para o tratamento de águas residuárias sendo os métodos catalíticos e fotoquímicos, também chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA's), os mais estudados para este fim<sup>4</sup>.

Os POA's fotocatalíticos baseiam-se, em linhas gerais, na formação de radicais com alto poder oxidante, tais como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$  – o principal deles) e o superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), por meio de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com radiação ultravioleta ou visível e catalisadores (íons metálicos), em um sistema homogêneo conhecido como Foto-Fenton; ou por meio de semicondutores a partir de sua interação com a luz UV ou visível. Esta variante dos POA's em que os radicais oxidantes são gerados por ação da luz incidida sobre semicondutores é denominada fotocatalise heterogênea<sup>1, 7-9</sup>.

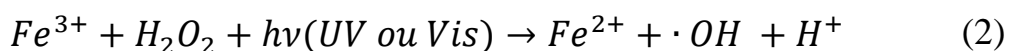
## 1.2 Fotocatálise ambiental

A fotocatalise aplicada a sistemas ambientais é uma alternativa interessante para a degradação de poluentes orgânicos uma vez que permite, no cenário ideal, a utilização da radiação solar como fonte de energia para promover o tratamento de efluentes. A potencialidade do uso das técnicas fotocatalíticas deve-se à sua simplicidade, uma vez que as reações ocorrem a temperatura e a pressão ambientes, com baixo custo energético e se aplicam a uma grande variedade de compostos.<sup>1</sup>

Um dos processos oxidativos avançados mais utilizados no tratamento de efluentes é o processo Fenton, que consiste na reação redox de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) catalisada por  $Fe^{2+}$ , que leva à geração de um radical hidroxila, para cada mol de peróxido no meio, sendo estes radicais os responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas no meio, como mostrado na Equação (1).<sup>7-9</sup>



Na década de 80, descobriu-se que o processo Fenton poderia ser otimizado utilizando-se a radiação UV ou Vis para a fotoredução dos íons  $Fe^{3+}$  previamente formados pela reação com o peróxido de hidrogênio, com a formação de mais um mol de radicais hidroxila<sup>10</sup> (Equação (2)).



Uma vez que o catalisador neste tipo de reação são os íons metálicos presentes em solução, e que a reação é ativada por luz, o processo Foto-Fenton pode ser considerado um método de fotocatalise homogênea. Este processo, no entanto, apesar de muito utilizado, apresenta algumas limitações e desvantagens. A estabilidade dos íons de ferro depende de um controle estrito do pH do meio, entre 2,5 e 3,0, e também há geração de resíduo sólido no final do processo quando utilizados compostos de sulfato de ferro, os lodos sulfatados<sup>11</sup>.

O processo da fotocatalise heterogênea, por sua vez, foi primeiramente descrito por FUJISHIMA e HONDA<sup>12</sup> na década de 70, quando observaram a oxidação da água gerando  $H_{2(g)}$  e  $O_{2(g)}$  ao irradiarem com luz UV-Vis um eletrodo de  $TiO_2$  em uma célula fotoeletroquímica.<sup>13</sup> A partir disso os processos fotocatalíticos passaram a ser extensivamente estudados para

aplicações em processos tecnológicos de grande importância no contexto atual, tais como a geração de combustível ( $H_2$ ) (via reações de *water splitting*), transformações redox seletivas de compostos orgânicos, sensoriamento de gases e processos de proteção e remediação ambiental. Destaca-se como um dos mais promissores métodos de degradação de poluentes orgânicos em água, uma vez que os radicais fotogerados (principalmente o  $\cdot OH$ ) têm alto poder oxidante e baixa seletividade, sendo capazes de promover a degradação de uma grande gama de moléculas orgânicas. Além disso, a fotocatalise heterogênea é vantajosa frente a métodos, como o Fenton e o foto-Fenton, devido à sua natureza heterogênea, que possibilita a recuperação e a reutilização do catalisador, bem como a sua imobilização em suportes; e também ao fato de poder ser aplicada em uma ampla região de valores de pH sem gerar nenhum resíduo sólido do processo.<sup>14, 15</sup>

### 1.3 Semicondutores como fotocatalisadores

Os semicondutores são materiais cuja estrutura eletrônica é definida pela existência de bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, separadas por intervalos de energia, as bandas proibidas ou “*band gaps*”, onde não há níveis de energia passíveis de ocupação<sup>13</sup>. Em processos de fotoexcitação, os elétrons da banda de valência podem ser promovidos à banda de condução quando a superfície do semicondutor é atingida por um fóton com energia igual ou superior à energia do *band gap*, gerando, concomitantemente, um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência<sup>16, 17-19</sup>, como pode ser observado na FIGURA 1.1 onde TEOH et al.<sup>19</sup> ilustram os vários caminhos de reação possíveis a partir da excitação do fotocatalisador e da formação do par elétron-buraco.



na aplicação de um semiconductor a um determinado processo fotocatalítico, tal que quanto maior este tempo, mais efetivo o processo<sup>19</sup>.

Uma representação esquemática dos processos que ocorrem no semiconductor após a sua ativação está apresentada na FIGURA 1.2, onde pode-se observar as etapas do processo fotocatalítico, entre elas a geração do par elétron-buraco (p), a recombinação no seio da fase (*bulk*) (r), a recombinação na superfície da partícula (q), a difusão do elétron até a superfície do semiconductor, promovendo a redução de espécies químicas (t) e a difusão do buraco até a superfície do semiconductor promovendo a oxidação da espécie química<sup>21</sup>.

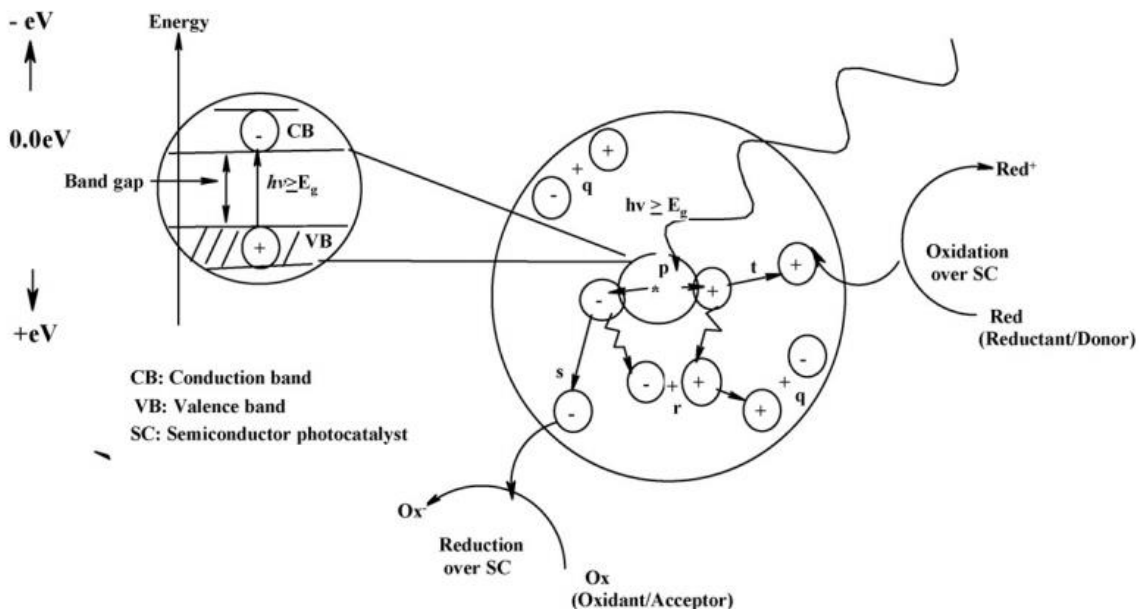


FIGURA 1.2 - Esquema de bandas de um semiconductor, apresentando a geração do par elétron buraco (p) e a recombinação no bulk (r), recombinação na superfície da partícula (q), difusão do elétron até a superfície com redução de espécies químicas (t) e difusão do buraco até a superfície com oxidação de espécies (t)<sup>21</sup>.

A fotoatividade de um semiconductor é influenciada por diversos fatores intrínsecos ao material, que são critérios para a sua classificação como

adequado ou não para aplicações em fotocatalise. Entre eles podemos citar a sua área superficial específica, a cristalinidade, a exposição preferencial de um determinado plano cristalino mais reativo, a presença de defeitos cristalinos, potenciais adequados de redução e oxidação das BV e BC, respectivamente; estabilidade à fotocorrosão, estabilidade sob diferentes condições de reação, baixo custo e baixa toxicidade.

A área superficial específica do material é um fator crítico na fotocatalise heterogênea, uma vez que as reações catalíticas ocorrem estritamente na superfície do catalisador. Partindo-se deste princípio, a utilização de partículas nanoestruturadas em fotocatalise, com alta área superficial específica, é vantajosa pois quanto menor a partícula, maior o número de átomos localizados na superfície e maior o número de sítios ativos superficiais. E como o processo depende da difusão das cargas para a superfície, quanto maior a razão área/volume, mais efetiva é a migração das cargas antes da recombinação. Além disso, devido aos efeitos de confinamento quântico, nanopartículas de fotocatalisadores podem exibir propriedades fotofísicas e fotocatalíticas únicas, diferentes das observadas no *bulk*<sup>18</sup>. A energia de band gap tende a aumentar à medida que o tamanho da partícula diminui, de forma que a atividade fotocatalítica de alguns semicondutores pode variar de acordo com tamanho médio dos materiais<sup>18, 22</sup>.

Além dos fatores intrínsecos ao material, fatores externos como a natureza e/ou quantidade de grupos/espécies presentes na superfície do semicondutor e no meio também são relevantes na fotoatividade do semicondutor<sup>23</sup>. Quando não se recombina, geralmente o buraco ( $h^+$ ) oxida a água a radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) ou combina-se a alguma espécie doadora de elétrons, os elétrons reagem com uma espécie aceptora de elétrons, como o  $O_2$ , produzindo o radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ). O processo de transferência de cargas é, portanto, muito mais eficiente se essas espécies estiverem preadsorvidas na superfície do catalisador<sup>18</sup>.



Os processos de fotogeração e recombinação do par elétron-buraco compõem um ciclo e é possível compreender que se o elétron é capturado de alguma forma, o buraco existirá por mais tempo na superfície do fotocatalisador, favorecendo as reações de oxidação. Assim, a presença de uma espécie aceptora de elétrons no meio, como o  $O_2$  dissolvido, é bastante favorável aos processos fotocatalíticos pois o  $O_2$  captura o  $e^-$  excitado à banda de condução, formando o radical superóxido, diminuindo a taxa de recombinação de cargas. No entanto, a formação do radical superóxido não depende somente da presença do  $O_2$  no meio. Para que a reação de redução aconteça, a banda de condução com o elétron excitado deve ter um potencial de redução negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular ( $O_2/O_2^{\bullet-} = -0,33$  V vs NHE). Assim, pode-se dizer que o valor da energia da banda de condução também é um fator determinante na atividade fotocatalítica do semiconductor<sup>19, 24, 25</sup>.

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), com band gap de 3,2 eV, atende satisfatoriamente a todos esses requisitos e é o semiconductor mais estudado e aplicado em fotocatalise, e também aquele cujos mecanismos e propriedades são mais conhecidos. Entretanto, a eficiência observada do  $TiO_2$  em processos fotocatalíticos ainda não reflete o fotocatalisador ideal e, portanto, este material, assim como uma grande variedade de semicondutores, continua sendo objeto de estudo buscando-se controlar a recombinação de cargas, o principal limitante do processo<sup>26, 27</sup>.

Outros semicondutores, apesar de apresentarem as propriedades necessárias para serem bons fotocatalisadores, com a vantagem, inclusive, de absorverem radiação na região visível, têm sua utilização limitada devido à sua inabilidade em reduzir o oxigênio molecular. A hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), por exemplo, seria um fotocatalisador ideal, considerando-se o seu baixo custo, abundância, baixa toxicidade e estreito band gap (2,0 – 2,2 eV), com excitação na faixa da radiação solar. Porém, com um potencial da banda de condução positivo, rápida recombinação de cargas e baixa mobilidade dos carregadores de

carga, sua utilização é inviável. O mesmo ocorre com o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{BiVO}_4$ , com band gaps de 2,7 e 2,4 eV, respectivamente, ideais para o aproveitamento da radiação solar; mas a rápida recombinação das cargas fotogeradas diminui muito a sua fotoatividade<sup>19, 28</sup>. A FIGURA 1.3 apresenta os principais fotocatalisadores citados na literatura e seus diagramas de bandas

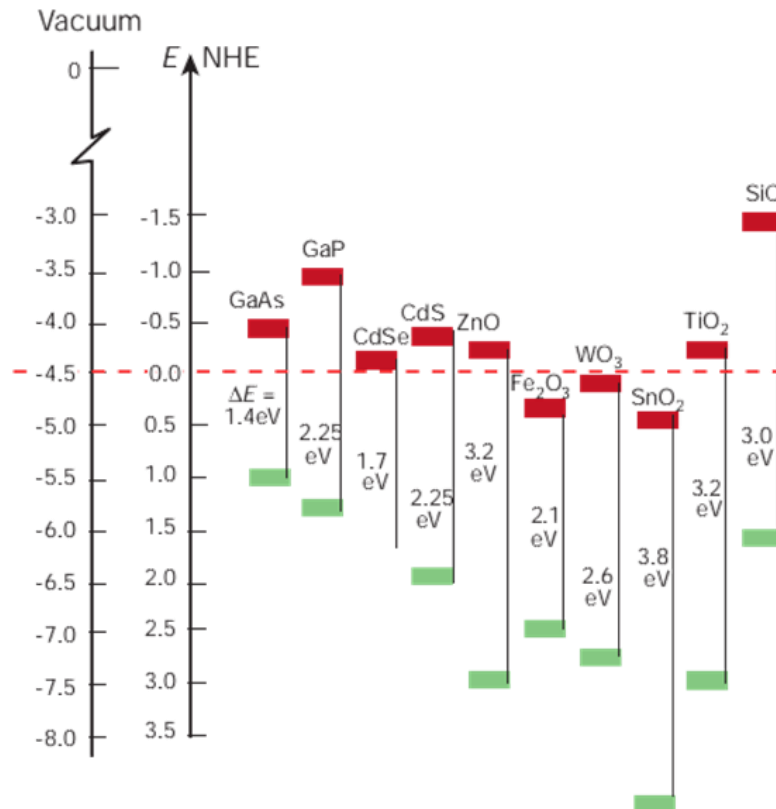


FIGURA 1.3 - Principais semicondutores fotocatalisadores e representação dos potenciais de suas bandas de valência e de condução e suas energias de band gap<sup>20</sup>.

Como já discutido anteriormente, a recombinação do par elétron/buraco e a capacidade do fotocatalisador em reduzir o oxigênio molecular são alguns dos fatores limitantes dos processos de fotocatalise<sup>19, 20, 27, 24, 29</sup>, principalmente considerando-se a aplicação dos semicondutores em sistemas com baixa concentração de oxigênio molecular, como em sistemas aquosos a temperaturas elevadas, por exemplo. Uma alternativa promissora para

se reduzir a taxa de recombinação das cargas fotogeradas é a formação de heteroestruturas<sup>25, 30</sup>, nas quais dois materiais diferentes constituem uma mesma partícula, separados por uma interface, ou heterojunção. Esta estratégia para aumentar a atividade fotocatalítica dos semicondutores está apresentada mais detalhadamente na seção 1.6.

#### **1.4 SnO<sub>2</sub>: O problema da baixa fotoatividade**

O óxido de estanho (IV) (SnO<sub>2</sub>), principalmente quando aplicado na forma de nanopartículas tem sido tema de interesse em muitas pesquisas devido a algumas de suas excepcionais propriedades físicas e químicas. É um semicondutor do tipo n com valores de band-gap usualmente entre 3,6 e 3,8 eV a 300K, com grande potencial de aplicação em diversos processos, tais como o sensoriamento de gases, a produção de células solares, a produção de dispositivos luminescentes e baterias, entre outras<sup>31, 32</sup>. Apresenta baixa toxicidade ao meio ambiente e ao homem, devido à sua baixa absorção pelo organismo, e tem custo relativamente baixo. Sua estrutura cristalina, band gap e estabilidade química são similares às do TiO<sub>2</sub>, que é o fotocatalisador mais utilizado e estudado. Tais características poderiam fazer do SnO<sub>2</sub> um fotocatalisador ideal, também devido ao fato de suas nanopartículas apresentarem alta área superficial específica. No entanto, a utilização do SnO<sub>2</sub> em fotocatalise é pouco relatada na literatura, e os trabalhos existentes apresentam normalmente resultados muito inferiores aos observados para o TiO<sub>2</sub> e outros semicondutores. Normalmente SnO<sub>2</sub> é apresentado na literatura como fotocataliticamente inativo e como um componente de compósitos ou heteroestruturas com outros semicondutores, tais como SnO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:ZnO, em que o SnO<sub>2</sub> é aplicado como a fase suporte, devido ao seu baixo custo e à sua compatibilidade de planos cristalográficos específicos com o ZnO e o TiO<sub>2</sub> para

aumentar a atividade fotocatalítica da outra fase pela formação da heterojunção.<sup>29, 31, 33, 34</sup>

Uma das principais justificativas para a usual baixa atividade fotocatalítica do SnO<sub>2</sub> é sua alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, amplamente citada na literatura. Sabe-se que a recombinação das cargas é um processo inevitável, mas este pode ser retardado se o elétron promovido à banda de condução reduzir o oxigênio molecular dissolvido na solução. Mas para que isso seja possível, o potencial da banda de condução do semiconductor tem que ter um valor mais negativo que o potencial de redução do oxigênio molecular (-0,33 eV) para a formação do radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>). A alta taxa de recombinação das cargas no SnO<sub>2</sub> deve-se ao fato de que o potencial de sua banda de condução estar em valores positivos, entre 0,2 e 0,5 eV, sendo a redução do oxigênio molecular um processo incompatível com o material<sup>35</sup>, conforme ilustrado na FIGURA 1.4.

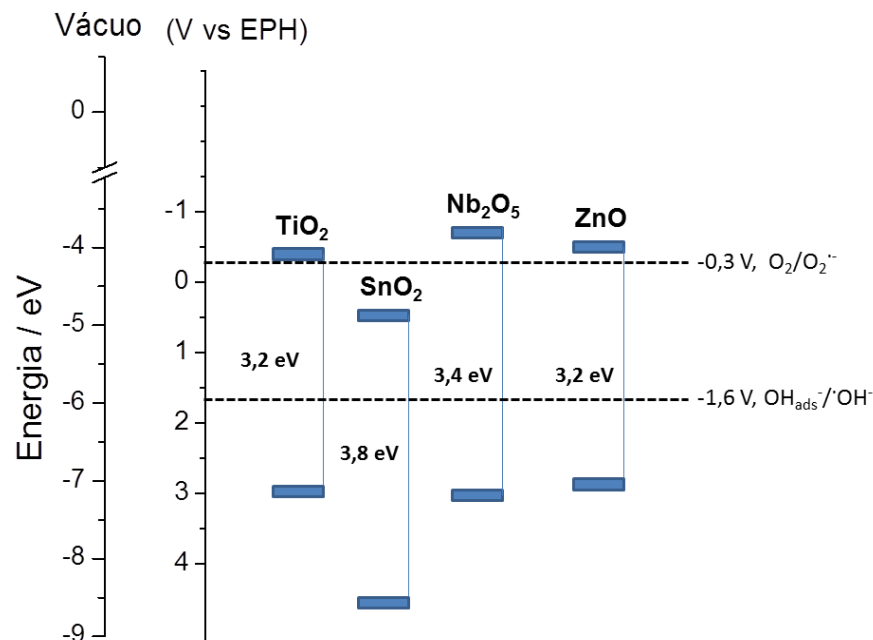


FIGURA 1.4 - Representação dos potenciais de bandas de valência e de condução do SnO<sub>2</sub> em comparação às de outros fotocatalisadores e suas energias de band gap<sup>2</sup>.

## 1.5 Modificação de superfície

Os processos fotocatalíticos heterogêneos são intimamente dependentes das características superficiais do catalisador e da interação do substrato com esta superfície ou interface, assim, quaisquer alterações na superfície do catalisador podem alterar a sua atividade fotocatalítica. Os efeitos ou substâncias que reduzem a ação do catalisador são chamados inibidores ou venenos catalíticos, se são reversíveis ou irreversíveis, respectivamente. E os efeitos ou substâncias (quando não são catalisadores) que aumentam a atividade fotocatalítica são chamados promotores ou ativadores catalíticos. Estes conceitos também são aplicados à fotocatalise heterogênea, uma vez que os processos fotocatalíticos dependem, além do perfil de absorção de radiação do semicondutor, das características superficiais dos materiais<sup>36,37</sup>.

Vários trabalhos na literatura apresentam estratégias de modificação na superfície de fotocatalisadores, principalmente do  $\text{TiO}_2$ , a fim de se obter pelo menos um dos seguintes benefícios: (1) inibir a recombinação aumentando a separação de cargas e, portanto, a eficiência do processo fotocatalítico; (2) aumentar o intervalo de comprimento de ondas de excitação (absorção de luz visível); e (3) mudar a seletividade ou rendimento de um produto em particular<sup>38</sup>. Os métodos mais tradicionais de ativação de fotocatalisadores por meio de modificação da superfície são:

- Deposição de metais nobres (nanopartículas de Pt, Pd, Au, Ag) – as nanopartículas metálicas capturam os elétrons excitados à banda de condução do semicondutor, suprimindo a recombinação.
- Ancoramento de corantes para ativação por meio de sensibilização – corantes absorvem radiação na região visível e ocorre a excitação HOMO-LUMO, seguida pela transferência de elétrons da molécula de corante para a banda de condução do semicondutor, que irá reduzir espécies aceptoras de elétrons gerando radicais.

- Funcionalização com adsorbatos ( $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , moléculas orgânicas, surfactantes) – íons não metálicos como o  $F^-$ , por exemplo, influenciam as propriedades fotoquímica e fotocatalíticas do  $TiO_2$ , alterando significativamente a sua natureza hidrofílica-hidrofóbica, aumenta a fotogeração de  $\cdot OH$  livres, desloca o ponto zero de potencial Zeta e aumenta a taxa de oxidação de vários compostos.
- Dopagem – com elementos não-metálicos (C, N, S e B) para deslocar a absorção para a região da luz visível.
- Formação de heteroestruturas – nas quais dois semicondutores diferentes constituem uma mesma partícula, separados por uma interface, ou heterojunção, que promove o retardamento da recombinação das cargas fotogeradas.

As estratégias de ativação de fotocatalisadores por meio de modificação da superfície citadas anteriormente dependem, basicamente, da inserção de outras espécies ativas ou reativas no sistema, que promovem a alteração do intervalo de comprimentos de onda de excitação a retardamento da recombinação das cargas. Porém, a ativação pode ocorrer alterando-se a superfície do semicondutor sem a adição de nenhuma outra molécula ativa ao sistema por meio da ativação mecânica, uma alternativa ainda pouco usual, mas bastante promissora<sup>39, 40</sup>.

A FIGURA 1.5 ilustra o processo de reação mecanoquímica em que a moagem fornece energia para as deformações plásticas e elásticas nos sólidos, que fornecem energia para reações químicas. No caso de sistemas com somente um componente, um catalisador, o processo de ativação mecânica por meio de moagem, ou até mesmo de ultrassom<sup>41</sup>, promove um excesso de energia potencial como deformações elásticas e inelásticas, resultando em uma grande quantidade de defeitos, que podem aumentar consideravelmente a sua reatividade e atividade. Normalmente o tratamento mecânico dá origem a

deformações plásticas e, posteriormente, à formação de defeitos lineares, tais como deslocamento de planos, vacâncias iônicas e atômicas e íons intersticiais<sup>40</sup>. Todas essas características, alteradas pela ativação mecânica, ampliam a gama de energias de ligação e as propriedades das espécies superficiais intermediárias e são a razão das mudanças na atividade e na seletividade catalíticas. As mudanças na atividade e na seletividade dos catalisadores devido à ativação mecânica podem ser observadas tanto quando aplicada simultaneamente com a reação de interesse quanto separadamente, como efeito que persiste no material<sup>39, 42</sup>.

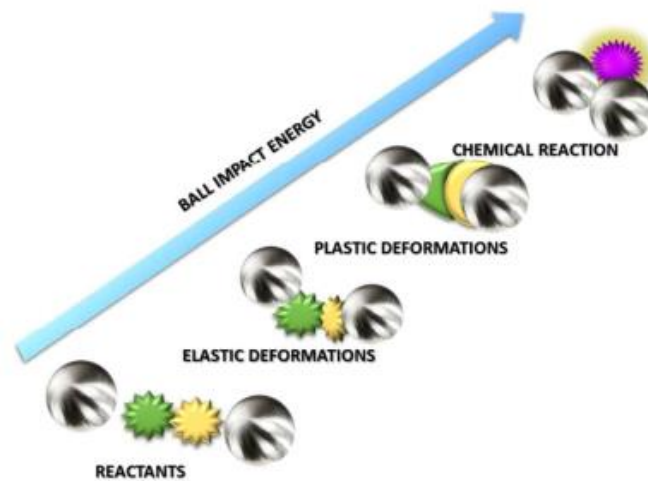


FIGURA 1.5 - Esquema ilustrativo do processo de reação mecanoquímica<sup>42</sup>.

MOLCHANOV et al. observaram que a ativação mecânica triplicou a atividade fotocatalítica do ZnO na oxidação do monóxido de carbono. A ativação do ZnO foi devida à uma substancial redução na energia de ativação da reação, promovida pela geração de sítios ativos alternativos, associados à formação de defeitos na superfície do material. Os íons  $Zn^{2+}$  envolvidos nos defeitos foram os sítios de quimissorção de oxigênio agindo como sítios ativos no processo catalítico, provendo um estágio intermediário no mecanismo de oxidação do  $CO$ <sup>43</sup>. Ainda, outros estudos sobre a ativação mecânica do ZnO,

aplicado na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , concluíram, por ressonância paramagnética eletrônica, que as ligações quebradas pelo processo de moagem eram os sítios catalíticos ativos no material.

A superfície do catalisador pode ser modificada também por meio de tratamento hidrotérmico. Este método tem sido extensivamente utilizado para o tratamento superficial e funcionalização de vários tipos de materiais, tais como a zeólitas<sup>44</sup>, nitreto de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )<sup>45</sup>, perovskitas<sup>46</sup> e também de fotocatalisadores como o  $\text{TiO}_2$ , utilizando-se água pura<sup>47</sup>, soluções ácidas ou básicas<sup>48</sup>. YU et al.<sup>47</sup> estudaram a ativação do  $\text{TiO}_2$  (P25) por meio de tratamentos hidrotérmicos em água pura a  $150^\circ\text{C}$ , por diferentes tempos. Eles observaram que os tratamentos resultaram na diminuição da área superficial específica do material, devido à agregação, e no aumento da atividade fotocatalítica devido à formação de mais grupos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$ , devido à direta relação entre a hidroxilação da superfície e a formação de radicais hidroxila.

Estas duas estratégias de ativação, mecânica e hidrotérmica (sem adição de outras substâncias/materiais reativos), permitem o estudo da fotoatividade do material a partir de suas propriedades intrínsecas, sem interferência de outros agentes.

## 1.6 Heteroestruturas

Heteroestruturas envolvendo semicondutores podem ser constituídas por diferentes tipos de semicondutores ou por um semicondutor e um metal, e apresentam, normalmente, melhor desempenho que os materiais individuais<sup>49, 50</sup>. A existência da interface comum entre os dois materiais possibilita o controle de parâmetros importantes na aplicação destes, tais como a energia de band gap, mobilidade dos portadores de carga, entre outros. A FIGURA 1.6 apresenta um exemplo de heteroestrutura formada por  $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$



onde é possível verificar a existência da heterojunção entre os dois óxidos. Em fotocatalise, especificamente, as heteroestruturas possibilitam a separação de cargas por um maior tempo, diminuindo a taxa de recombinação e levando a aumentos consideráveis nas propriedades fotocatalíticas<sup>50</sup>. A arquitetura das heteroestruturas permite, inclusive, a modulação de outras propriedades como o intervalo de absorção da radiação e a adsorção de moléculas específicas na superfície.

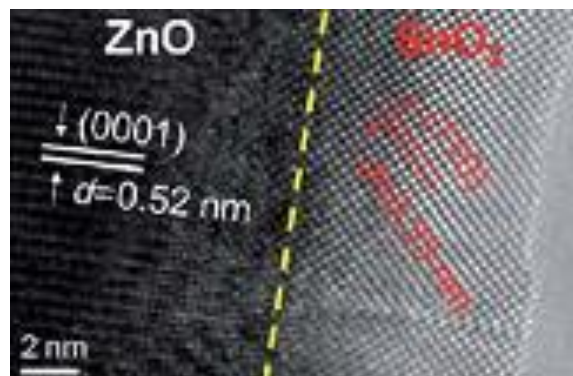


FIGURA 1.6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de heteroestrutura formada por ZnO e SnO<sub>2</sub>, onde a heterojunção é perceptível na linha tracejada<sup>51</sup>.

Heteroestruturas contendo somente semicondutores podem ser classificadas em três diferentes tipos, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais que a compõem, tal que cada tipo é adequado para diferentes aplicações, de acordo com o perfil de migração das cargas. A FIGURA 1.7 exemplifica os três tipos.

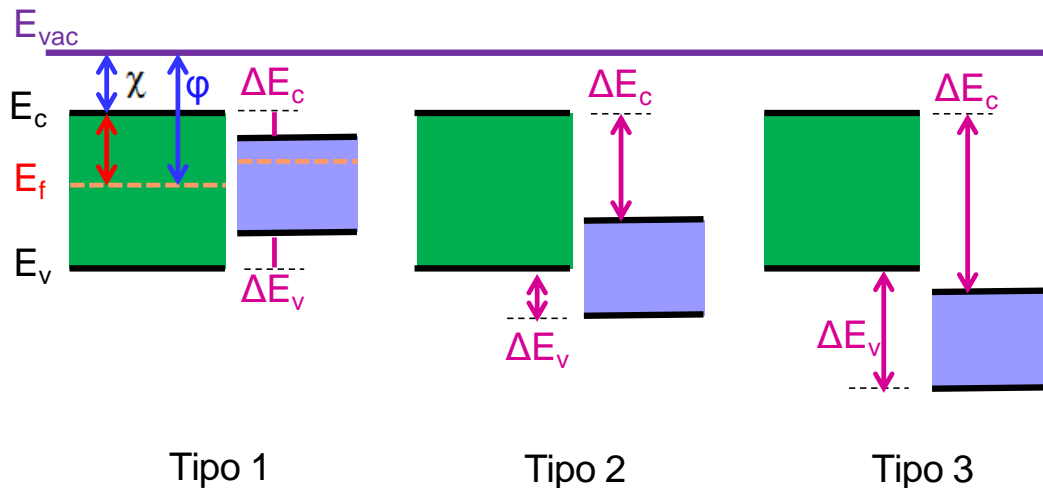


FIGURA 1.7 - Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. Na figura,  $E_{vac}$  representa o ponto referencial de energia (vácuo);  $E_c$  é a energia da BC;  $E_v$  é a energia da BV;  $E_f$  é a energia de Fermi;  $\phi$  é a função trabalho e  $\chi$  é a eletroafinidade.

A migração de cargas em uma heteroestrutura ocorre devido à diferença nos potenciais químicos dos elétrons na estrutura cristalina, representada pelo nível de Fermi, até que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico e o sentido do movimento das cargas é regido pela função trabalho de cada material. O tipo de heterojunção mais adequado para aplicações em fotocatalise é o tipo 2, uma vez que, devido à específica relação entre as bandas dos semicondutores e de seus níveis de Fermi, principalmente, há a migração das cargas ( $e^-$  e  $h^+$ ) em direções opostas, prevenindo sua recombinação<sup>19, 52</sup>. Assim, um dos semicondutores com posições de bandas adequadas atuaria de forma semelhante ao  $O_2$  em um sistema fotocatalítico ou também como uma espécie sensibilizadora, se for excitável por radiação visível, como por exemplo as heteroestruturas de  $TiO_2:WO_3$ <sup>53</sup> e  $TiO_2:CdS$ <sup>54</sup>

Dentre as várias possibilidades de heteroestruturas aplicáveis a fotocatalise vale a pena citar a formada entre o  $TiO_2$  anatase e o  $SnO_2$  rutilo, que formam uma heterojunção do tipo 2<sup>55, 56</sup>. Trabalhos recentes mostraram que,

apesar de o  $\text{SnO}_2$  isolado não apresentar significativa atividade fotocatalítica, a sua presença em heteroestruturas com o  $\text{TiO}_2$  levou a um aumento na eficiência de fotodegradação de corantes em comparação ao  $\text{TiO}_2$  anatase puro<sup>57, 26</sup>. Quando ambos os óxidos são excitados simultaneamente há um acúmulo de  $e^-$  na BC do  $\text{SnO}_2$  e os  $h^+$  se movem na direção contrária, acumulando-se na BV do  $\text{TiO}_2$ . A FIGURA 1.8 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma heteroestrutura formada por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , com a representação dos respectivos diagramas de bandas e da mobilidade das cargas entre elas. Os  $h^+$  presentes na BV do  $\text{TiO}_2$  possuem alto poder oxidativo e são considerados os principais responsáveis pelo processo fotocatalítico<sup>25</sup>.

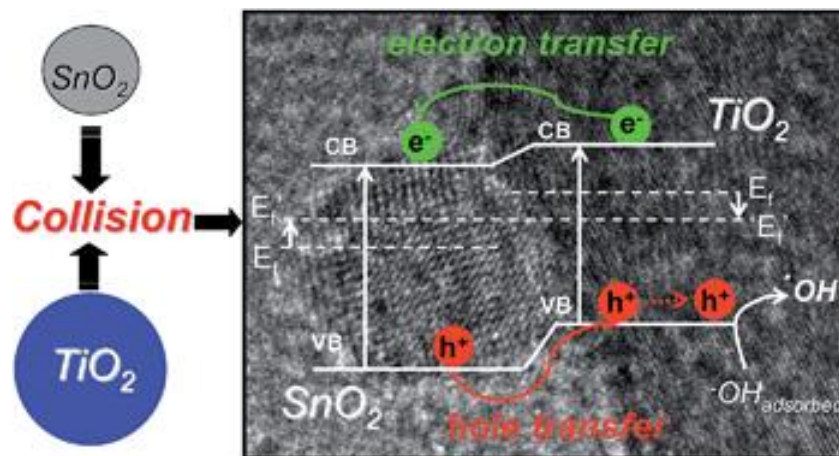


FIGURA 1.8 - Esquema ilustrativo da formação de heteroestrutura de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  a partir de partículas pré formadas e diagrama de bandas da heteroestrutura mostrando a mobilidade de cargas<sup>58</sup>.

Dentre os compósitos citados, a heteroestrutura  $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$  é particularmente interessante devido à proximidade de seus valores de *bandgap* e das posições relativas das suas bandas de valência e de condução que, teoricamente, espera-se formar uma heterojunção do tipo 2. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é uma alternativa interessante ao  $\text{TiO}_2$ . Já amplamente estudado e aplicado como catalisador ácido de diversas reações<sup>59</sup>, destaca-se também na fotocatalise

heterogênea em processos de oxidação seletiva de compostos orgânicos<sup>60, 61</sup>, fotodegradação<sup>62, 63</sup> e produção de hidrogênio via *water splitting*<sup>64,65</sup>. Apresenta alta fotoestabilidade e área superficial específica, band gap entre 3,1 e 4,0 eV, e valores relativos de energia das bandas de valência e condução próximos aos do TiO<sub>2</sub>, como ilustrado na FIGURA 1.3, indícios de sua capacidade de promover as reações de oxirredução características de processos fotocatalíticos com alta eficiência<sup>66</sup>. Fiz e colaboradores<sup>67</sup> sintetizaram nano-heteroestruturas de SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método de deposição química em fase vapor e as aplicaram em dispositivos de detecção de umidade. Os autores observaram a formação de uma heterojunção do tipo 2 que favoreceu o transporte dos carregadores de carga entre os semicondutores por mecanismos de tunelamento e pela presença de defeitos e de tensão na região da heterojunção. A heterojunção SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não influenciou a sensibilidade à umidade em comparação ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> isolado, mas apresentou uma maior reatividade da superfície, com um tempo de recuperação três vezes menor que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O trabalho do Fiz e colaboradores<sup>67</sup> foi o único encontrado em uma busca por heteroestruturas de SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e, apesar de não ser aplicado à fotocatalise, fornece os parâmetros necessários para a hipótese da formação de heteroestruturas do tipo 2 com alta eficiência fotocatalítica.

## 1.7 Comentários Gerais

Desta revisão da literatura, observam-se como pontos principais:

- Apesar do extenso conhecimento acerca do SnO<sub>2</sub>, sua fotoatividade é considerada baixa ou nula, em função da alta taxa de recombinação de cargas e do potencial da banda de condução para redução do oxigênio molecular;
- Várias estratégias de ativação de fotocatalisadores são apresentadas na literatura, mas poucas exploram a modificação

da superfície do catalisador, sem adição de outras espécies reativas.

- A ativação mecânica e por meio de tratamento hidrotérmico são alternativas interessantes para aplicação em fotocatalisadores pois possibilitam a investigação dos fatores intrínsecos ao material que definem a sua atividade fotocatalítica.
- Várias heteroestruturas de fotocatalisadores têm sido relatadas na literatura, mas o  $\text{SnO}_2$  é normalmente utilizado como suporte para uma fase mais ativa.
- Dentre as heteroestruturas com  $\text{SnO}_2$  não foram encontrados registros de aplicação de heteroestruturas do tipo  $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para fotocatalise apesar de sua viabilidade teórica.

## 2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade fotocatalítica do SnO<sub>2</sub> na degradação de moléculas orgânicas, correlacionando-a às suas características superficiais. Além disso diferentes formas de ativação catalítica do SnO<sub>2</sub> foram avaliadas a fim de compreender a influência do histórico de processamento nas propriedades finais do material. Para isto avaliou-se comparativamente a ativação mecânica, a ativação hidrotérmica e a formação de heteroestruturas com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como estratégias para o aumento da atividade fotocatalítica do SnO<sub>2</sub>.

### 3 Procedimento Experimental

#### 3.1 Síntese dos Materiais

##### 3.1.1 Síntese do SnO<sub>2</sub> via Reações de Hidrólise e Policondensação.

O procedimento utilizado para sintetizar as partículas de SnO<sub>2</sub>, descrito por RIBEIRO et al.<sup>68</sup> e LEITE et al.<sup>69</sup>, consistiu na reação de hidrólise do cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) em solução etanólica, conforme ilustrado na FIGURA 3.1. Para isto, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O foi dissolvido em etanol absoluto a temperatura ambiente, na concentração de 0,025 molL<sup>-1</sup>. A esta solução etanólica, em agitação vigorosa, adicionou-se água destilada vagarosamente, por gotejamento, até que a proporção molar Sn<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O fosse de 1:570. A solução resultante foi mantida em agitação por 12 horas a fim de que se garantisse a completa hidrólise, seguida pela reação de policondensação, resultando em uma suspensão coloidal de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. A suspensão foi transferida a membranas de diálise para eliminação dos íons cloreto e permaneceu, com trocas constantes da água deionizada externa, até que não precipitasse mais AgCl no teste com o gotejamento de uma solução de AgNO<sub>3</sub> nas alíquotas teste. Após a diálise, a suspensão foi seca em estufa a 70°C.

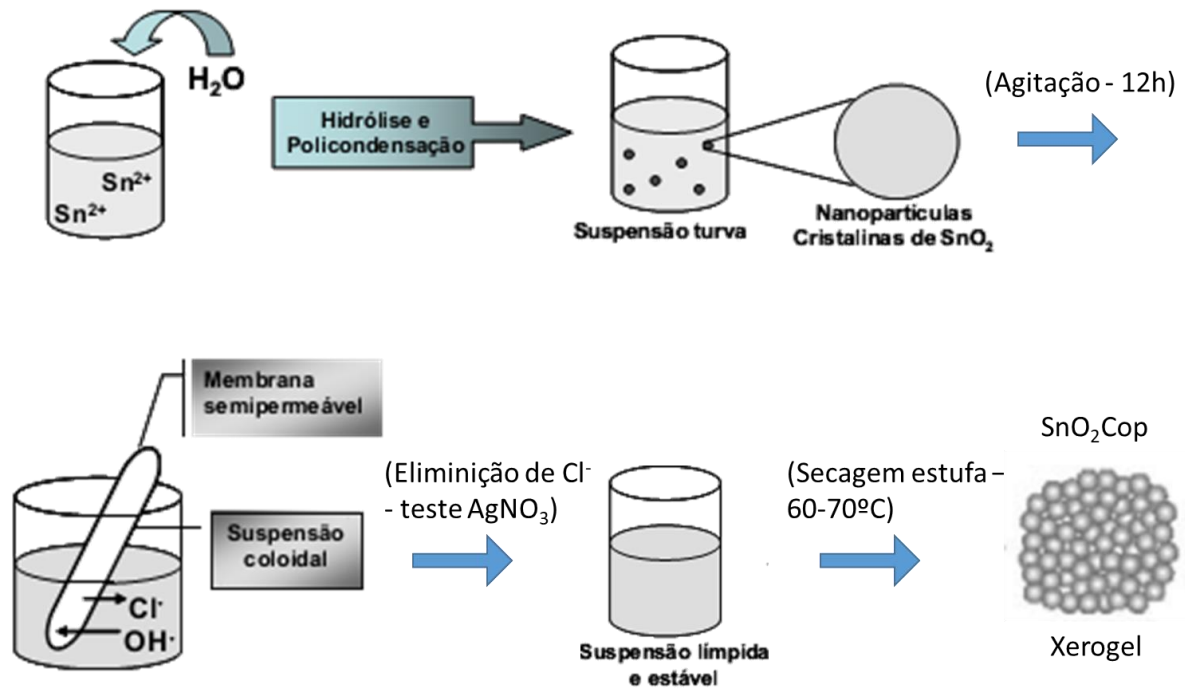


FIGURA 3.1 - Procedimento de síntese das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  via reação de hidrólise (adaptado de GIRALDI<sup>70</sup>).

### 3.1.2 Síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ a partir do $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CAN

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi sintetizado em meio aquoso seguindo-se o procedimento descrito por LOPES et al.<sup>63, 71</sup>, utilizando-se como precursor o complexo amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – CBMM) via método de oxidação por peróxido com tratamento hidrotérmico para a cristalização das partículas (FIGURA 3.2). Estas partículas serão citadas no texto como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CAN, com o CAN em referência ao complexo amoniacal de nióbio utilizado como precursor. A síntese consiste na adição de peróxido de hidrogênio (30% v/v – e razão molar 10:1 Nb: $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à solução aquosa do complexo para a formação do peroxo complexo de nióbio, que é cristalizado como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  durante o tratamento hidrotérmico. O aparato utilizado para tratamentos hidrotérmicos está disponível na Embrapa Instrumentação, oriundo



de projetos anteriores, e consiste basicamente de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), para minimização de efeitos de ataque químico por parte da solução, o qual é aquecido externamente por uma resistência tubular. Um termopar para controle interno de temperatura e um manômetro para monitorar a pressão do sistema permitem controle “in situ” do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 bar, por longos períodos de tempo (FIGURA 3.3).

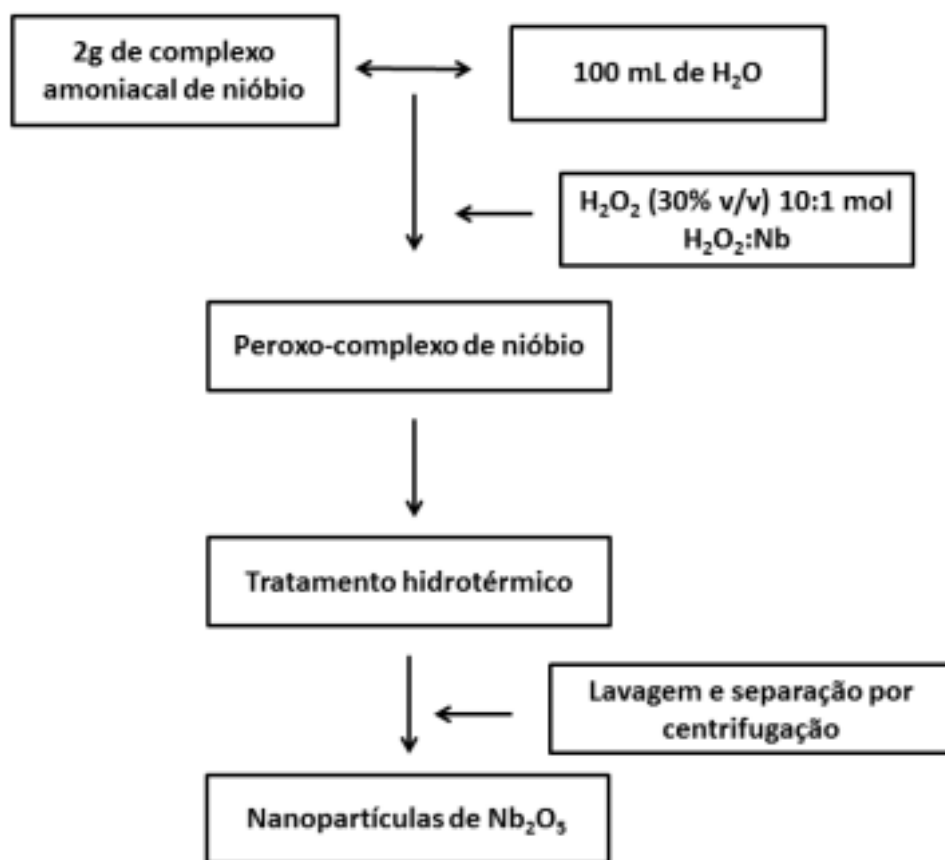


FIGURA 3.2 - Esquema ilustrando os procedimentos da síntese de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  descrita por LOPES et al.<sup>63</sup>, a partir do complexo amoniacal de Nióbio<sup>71</sup>.

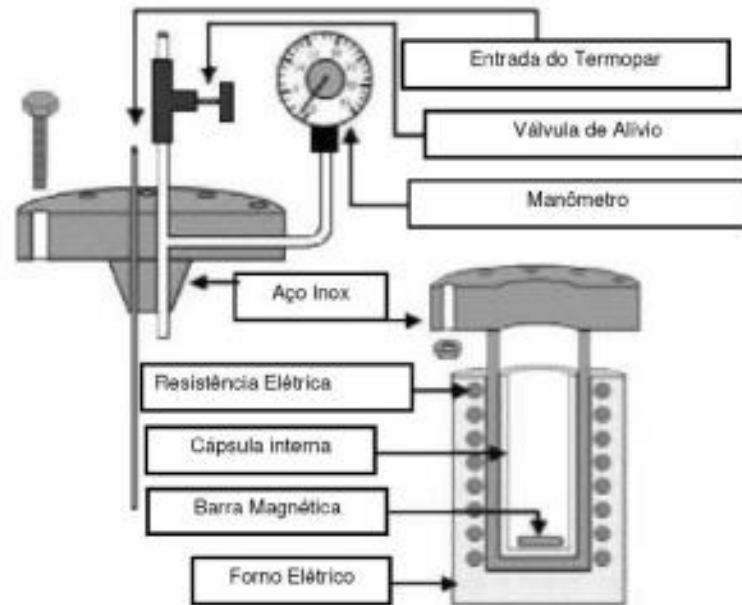


FIGURA 3.3 - Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos<sup>27</sup>.

### 3.1.3 Síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ a partir do $\text{NbCl}_5$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN

As partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas também a partir do  $\text{NbCl}_5$  a fim de se avaliar a influência da natureza do contra-íon na atividade fotocatalítica das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e na formação de heteroestruturas com o  $\text{SnO}_2$ . O procedimento de síntese descrito por UEKAWA et al.<sup>72</sup> foi seguido com algumas adaptações quanto ao tratamento térmico final. Estas partículas serão citadas no texto como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN, com o PN em referência ao pentacloreto de nióbio utilizado como precursor.

Para isto uma solução etanólica de  $\text{NbCl}_5$  foi preparada dissolvendo-se 2g do  $\text{NbCl}_5$  em 4 mL de etanol absoluto. Esta solução foi adicionada a 40mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,3 mol  $\text{L}^{-1}$  para precipitação do ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). O ácido nióbico foi separado por centrifugação e lavado repetidas vezes com água destilada para eliminação da amônia e seco em estufa a 60°C. O precipitado de ácido foi adicionado a 5mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, em banho de gelo, para a formação da solução de peróxido complexo de nióbio. A solução

resultante foi levada a um reator hidrotérmico e aquecida por 12 horas a 150°C. As partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidas no final do processo foram centrifugadas, lavadas e secas em estufa a 70°C.

### 3.1.4 Síntese de Heteroestruturas de SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Sintetizados os óxidos de estanho e nióbio, buscou-se nesta etapa do trabalho verificar a possibilidade de heterojunções entre as partículas pré-formadas, para a obtenção de heteroestruturas de SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os critérios utilizados para a utilização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a formação de heteroestruturas com o SnO<sub>2</sub> foram as posições de suas energias de bandas de valência e de condução, que possibilitariam a formação de uma heterojunção do tipo 2, e o fato de apresentarem planos cristalográficos com distâncias interplanares próximas, o que facilita a formação de heteroestruturas segundo o princípio da coalescência orientada. Além disso, ambos os óxidos têm baixa solubilidade nas condições do tratamento hidrotérmico, mesmo em tamanho reduzido, prevenindo o crescimento via Maturação de Ostwald.<sup>57, 58, 73</sup>

A síntese das heteroestruturas consistiu no tratamento hidrotérmico de suspensões coloidais contendo os dois óxidos pré-formados, obtidos pelas metodologias de síntese citadas anteriormente, conforme o esquema ilustrado na FIGURA 3.4. Os óxidos precursores foram moídos em almofariz e suspensos em água destilada, em diferentes proporções, até uma contração total de 1,0 g.L<sup>-1</sup>. Fixou-se a temperatura de tratamento hidrotérmico em 200°C e o tempo em 4 horas.

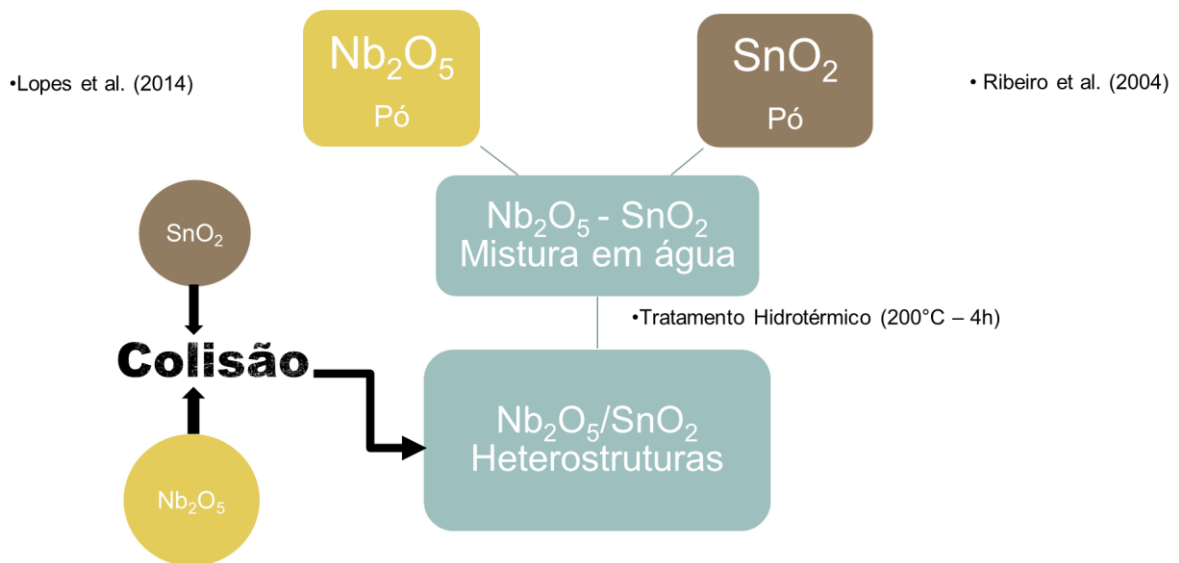


FIGURA 3.4 - Esquema da síntese de heteroestruturas em tratamento hidrotérmico a partir dos óxidos pré-formados.

## 3.2 Ativação Mecânica

A ativação mecânica foi realizada por meio da moagem dos óxidos. Para isto, foram utilizados dois métodos: moagem manual utilizando-se um almofariz de ágata e moagem controlada utilizando-se um moinho de bolas.

### 3.2.1 Moagem em Moinho de Bolas

O processamento de moagem foi realizado utilizando-se um moinho vibratório de bolas da marca Retsch, modelo CryoMill, disponível na Embrapa Pecuária Sudeste. Em todos os procedimentos de moagem a massa de material, a massa de bolas, o volume e a frequência de vibração foram mantidos constantes. Foram utilizados 500 mg do óxido e 1,84 g de bolas de zircônia (diâmetro 1-2mm) para um volume de 2mL em recipientes tipo *ependorf*. A frequência

utilizada em todos os casos foi de 25 Hz e os tempos de moagem variaram de 10 a 150 minutos

### **3.3 Ativação Hidrotérmica**

Esta etapa consistiu na dispersão dos materiais em água deionizada formando uma suspensão de concentração  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . As suspensões foram tratadas num aparato como o descrito anteriormente para a síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e representado na FIGURA 3.3. Os tratamentos foram realizados a diferentes temperaturas por um período de 4 horas e posteriormente secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$ .

### **3.4 Métodos de Caracterização**

#### **3.4.1 Difração de raios X**

As análises de difratometria de raios X foram utilizadas para a verificação das fases cristalinas presentes nos sólidos sintetizados e também para a verificação de alterações na estrutura dos sólidos após os processamentos para ativação. Além disso foram utilizadas para se estimar os tamanhos de cristalitos (ou domínios de coerência cristalográfica) por meio da equação de Scherrer.<sup>74</sup> Os picos foram deconvoluídos utilizando-se a função pseudo-voigt para a determinação da largura à meia altura (FMHW). A fonte de raios X utilizada foi um anodo de cobre irradiado por uma corrente de 30 mA, acelerada por uma ddp de 30 kV, e a radiação emitida foi monocromada por um filtro de níquel, resultando numa radiação de 0,154 nm, referente à linha de emissão  $\text{Cu } \kappa\alpha$ . Os difratogramas foram obtidos sob rotina de varredura contínua, com taxa de

$2^\circ.\text{min}^{-1}$  no intervalo  $2\theta$  de  $10$  a  $70^\circ$  em um equipamento Shimadzu XRD 6000, disponível na Embrapa Instrumentação.

### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O desenvolvimento de técnicas de microscopia a partir de feixes de elétrons acelerados por grandes diferenças de potencial (ddp), na ordem de centenas de quilovolts, revolucionou os estudos de materiais, permitindo a visualização de estruturas, antes desconhecidas, em escalas de alta resolução, por não ser possível a observação por microscopia óptica.

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de elétrons - (MEV-FEG - *Field Emission Gun*) foi utilizada a fim de se observar a morfologia dos materiais sintetizados e também o efeito da moagem na desaglomeração do material inicial, por meio da observação da dispersão de tamanhos de aglomerados obtidos por este tipo de processamento. Para isto foi utilizado um equipamento JEOL JSM 6701F, disponível na Embrapa Instrumentação, e as amostras foram preparadas gotejando-se o material, suspenso em isopropanol, em uma pequena placa de silício. Para as amostras submetidas a moagem, não aplicou-se ultrassom para a dispersão das partículas na suspensão, uma vez que o ultrassom poderia causar desaglomeração das partículas do xerogel e a observação do efeito da moagem poderia ser afetada.

### **3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Aplicou-se a microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM – *high resolution transmission electron microscopy*) a fim de se observar as partículas constituintes do xerogel e também a sua distribuição nos aglomerados pós processamento por moagem. O microscópio utilizado para obtenção das imagens foi disponibilizado pelo LNLS - Laboratório Nacional de

Luz Síncroton. Para essas análises, uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em etanol. Esta suspensão foi gotejada sobre uma rede de cobre com diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono, conhecida como *formvar*. Os aglomerados foram medidos utilizando-se o software de domínio público ImageJ.

#### **3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**

Esta técnica foi utilizada para a investigação da adsorção de água nas amostras de SnO<sub>2</sub>. Sabe-se que a técnica de Espectroscopia no infravermelho próximo é mais adequada para a análise de água em amostras devido à menor absorvidade das ligações OH nesta região de comprimentos de onda, em comparação ao infravermelho médio, e isto possibilita que a análise de moléculas de água seja mais prática por esta técnica, uma vez que pode ser aplicada diretamente em amostras úmidas sem que se ultrapasse os limites da escala de detecção e sem o mascaramento de outras bandas características da amostra<sup>75</sup>.

Neste trabalho, a Espectroscopia no Infravermelho próximo foi utilizada para se estimar indiretamente o perfil de recobrimento de grupos OH na superfície das amostras por meio da determinação qualitativa da adsorção de moléculas de água na superfície das amostras submetidas à moagem. Para isto utilizou-se um equipamento Perkin Elmer Spectrum 100, disponível na Embrapa Instrumentação.

#### **3.4.5 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis por Refletância Difusa (DRS)**

A Espectroscopia de Absorção no UV-Vis por refletância difusa foi utilizada para se estimar os valores da Energia de band gap dos materiais

sintetizados e submetidos a moagem. O princípio da técnica consiste no fato de que, ao se incidir luz sobre uma amostra sólida podem ocorrer dois tipos de reflexão: especular, quando a luz é refletida simetricamente; ou difusa, quando é refletida em vários ângulos diferentes. No caso de materiais com superfície irregular, a detecção da reflexão difusa é mais adequada. A intensidade de luz espalhada pelo material pode ser comparada a uma referência que não absorve luz e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 5G, no modo reflexão total.

### **3.4.6 Fisissorção de N<sub>2</sub> para Medidas de Área Superficial Específica.**

As análises de fisissorção de N<sub>2</sub> a -196°C foram realizadas a fim de se determinar a área superficial específica das amostras de SnO<sub>2</sub> submetidas à ativação por moagem. Sabe-se que a área superficial específica é um dado importante na avaliação de fotocatalisadores, uma vez que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno superficial e muito dependente da área disponível para reação. As medidas foram realizadas em um equipamento ASAP 2000, da marca Micrometrics, disponível na Embrapa Instrumentação. Um pré-tratamento de degaseificação foi realizado nas amostras a 90°C sob baixa pressão, até uma pressão de degaseificação inferior a 10 µmHg para a liberação de gases adsorvidos que poderiam causar erros na medida. A área superficial específica das amostras foi obtida a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> nos materiais, aplicando-se a modelagem BET (nome derivado das iniciais dos nomes dos autores do modelo: Brunauer, Emmett e Teller), que considera a adsorção do N<sub>2</sub> em multicamadas. Por este método, quantificando-se o N<sub>2</sub> adsorvido, a área superficial específica pode ser calculada<sup>76</sup>.



## 3.5 Ensaios Fotocatalíticos

### 3.5.1 Fotodegradação de Rodamina B (RhB)

Os ensaios de fotodegradação foram realizados utilizando-se a Rodamina B, um corante catiônico, como modelo de molécula orgânica (FIGURA 3.5) para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais estudados.<sup>17</sup> Os ensaios foram realizados dispersando-se as partículas em solução de RhB  $5\text{mg.L}^{-1}$  para formar uma suspensão com concentração de  $200\text{ mg.L}^{-1}$  (5mg do fotocatalisador em 25mL de solução de RhB). As suspensões foram acondicionadas em um fotorreator acoplado a um banho termostático a  $18^\circ\text{C}$ , com fonte de radiação UV (6 lâmpadas Philips TUV 15W, emissão máxima em 254 nm), ilustrado na FIGURA 3.6. Os materiais foram posicionados simetricamente no reator, em posições definidas por medidas com radiômetro, a fim de que as amostras fossem irradiadas da forma mais uniforme possível, para possibilitar a comparação entre as diferentes amostras aplicadas em um mesmo ciclo.

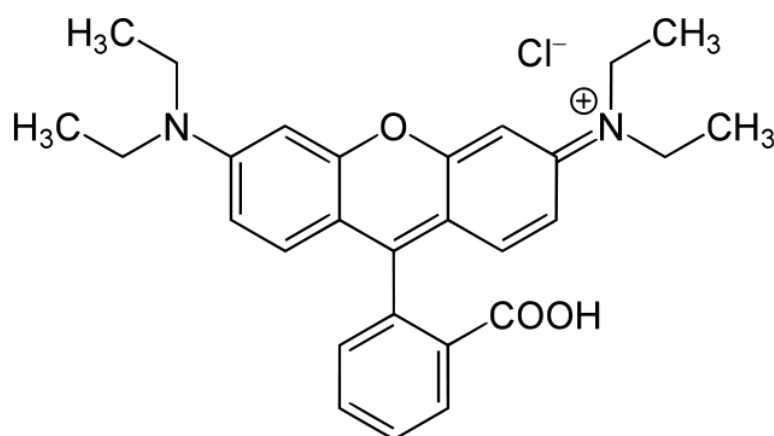


FIGURA 3.5 - Estrutura química da molécula de Rodamina B



FIGURA 3.6 - Imagens do fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Alíquotas de 2mL das amostras foram retiradas em intervalos de tempo definidos e analisadas por espectroscopia UV-Vis, monitorando-se a evolução temporal da concentração do corante em relação à concentração inicial ( $C/C_0$ ), uma vez que a absorbância e a concentração possuem relação direta segundo a lei de Lambert-Beer. As alíquotas foram medidas em um equipamento Shimadzu UV-1601PC, disponível na Embrapa Instrumentação, e monitorou-se a degradação a partir da intensidade da absorção em 554 nm nos espectros em diferentes tempos de irradiação. Experimentos de adsorção foram realizados mantendo-se as amostras dispersas na solução de corante no escuro por intervalos de tempo de 2 a 12 horas antes dos testes de fotocatalíticos e observou-se que nenhuma amostra apresentou adsorção significativa do corante.

A fotólise foi avaliada em todos os experimentos a partir da medição da solução de corante após os intervalos de irradiação utilizados e seu efeito pode ser observado nos resultados dos ensaios de degradação fotocatalítica como o “branco (RhB)” apresentados nos gráficos.

### 3.5.2 Fotogeração de Radicais Hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )

A fotogeração de radicais hidroxila foi avaliada a fim de se compreender melhor o mecanismos de degradação indireta da RhB nos ensaios de fotodegradação. Sabe-se que os radicais hidroxila são os principais agentes oxidantes dos processos oxidativos avançados, e a determinação desses radicais é muito importante para a elucidação dos fenômenos envolvidos na avaliação da ativação dos fotocatalisadores. Os testes de detecção da formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  foram realizados pelo método proposto por Ishibashi e colaboradores (2000)<sup>77</sup>, método este já otimizado grupo de pesquisa<sup>58, 63</sup>. Estes testes são importantes no estudo do mecanismo de degradação por formação de radicais hidroxila (mecanismo de degradação indireto). A detecção é realizada de forma indireta: radicais hidroxila reagem com ácido tereftálico (TPA), formando o ácido 2-hidroxitereftálico. O produto formado é altamente fluorescente, e pode ser detectado pela técnica de fluorescência. Para a realização dos testes, 3 mg dos fotocatalisadores foram dispersos em 20 mL de uma solução aquosa de TPA ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) em NaOH ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), sendo os testes conduzidos no mesmo fotoreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos, sob radiação UV. A concentração do ácido 2-hidroxitereftálico será monitorada em intervalos de tempo regulares por medições da intensidade fluorescência em um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer LS 50B disponível na Embrapa Instrumentação.

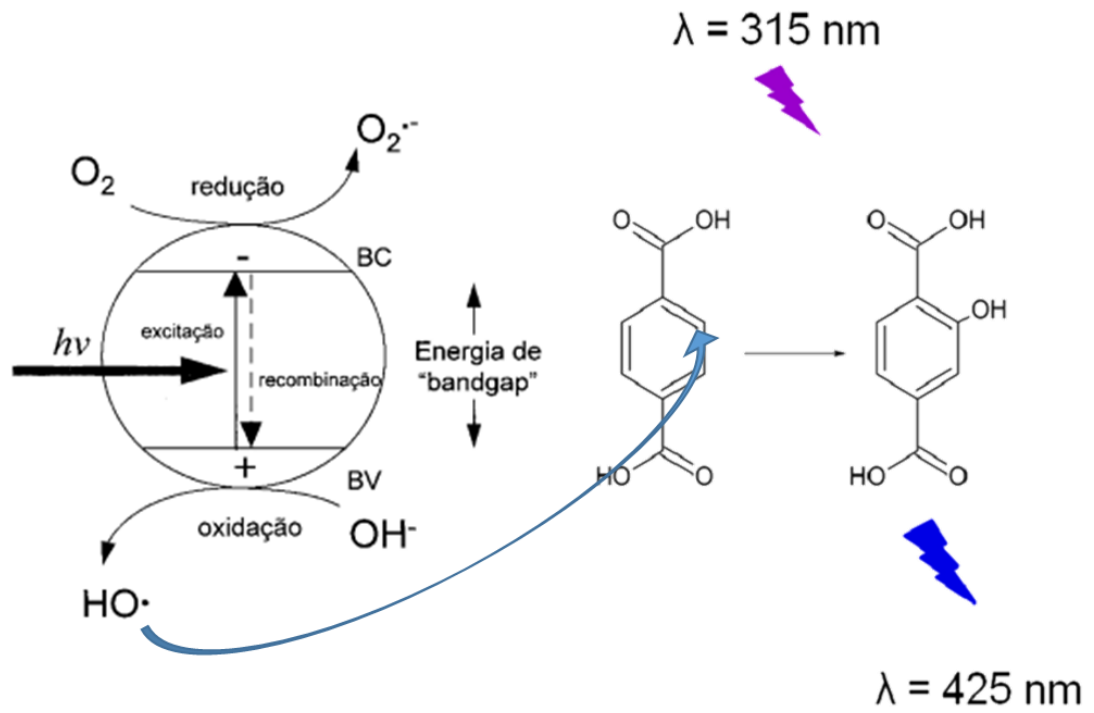
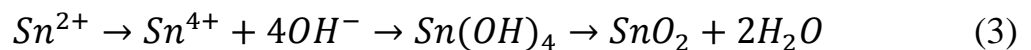


FIGURA 3.7 - Ilustração do mecanismo de detecção dos radicais hidroxila por meio do monitoramento da fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico

## 4 Avaliação da Atividade Fotocatalítica do SnO<sub>2</sub>

### 4.1 Síntese do SnO<sub>2</sub>

A síntese de nanopartículas por meio do método de reações de hidrólise e condensação do SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O foi extensivamente discutida em trabalhos anteriores.<sup>68, 69, 73, 78-80</sup> À medida em que água deionizada foi adicionada à solução etanólica de SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, esta turvou-se, demonstrando a ocorrência de ambas as reações de hidrólise e condensação com simultânea oxidação do Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>4+</sup>:



O hidróxido de estanho, Sn(OH)<sub>4</sub> é o produto da reação de hidrólise do e o intermediário da reação global, e é totalmente consumido durante a reação de policondensação, resultando na produção de SnO<sub>2</sub> após a secagem em estufa. Durante o procedimento de diálise para a eliminação dos íons Cl<sup>-</sup> observou-se a gelificação da suspensão de SnO<sub>2</sub> no interior das membranas, conforme mostrado na FIGURA 4.1.

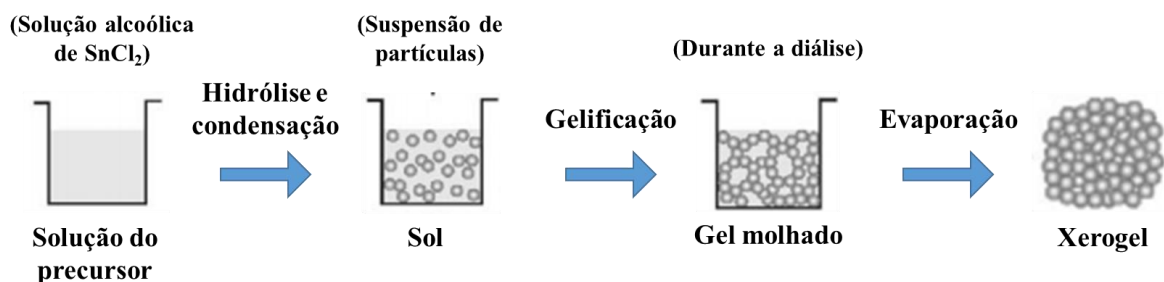


FIGURA 4.1 - Esquema ilustrativo da formação de partículas e do xerogel de SnO<sub>2</sub> (adaptado de NIEDERBERGER et al.<sup>81</sup>).

A obtenção de  $\text{SnO}_2$  foi verificada pela difração de raios X, cujos padrões (FIGURA 4.2) mostraram a formação da fase tetragonal, também conhecida como cassiterita em estruturas xerogel, como observado na FIGURA 4.3. Estruturas xerogel de  $\text{SnO}_2$  têm sido relatadas para diferentes aplicações<sup>82</sup>,<sup>83</sup>. A amostra de  $\text{SnO}_2$  obtida diretamente da secagem da suspensão, estoque para todas os processamentos avaliados, foi denominada  $\text{SnO}_2\text{Cop}$ .

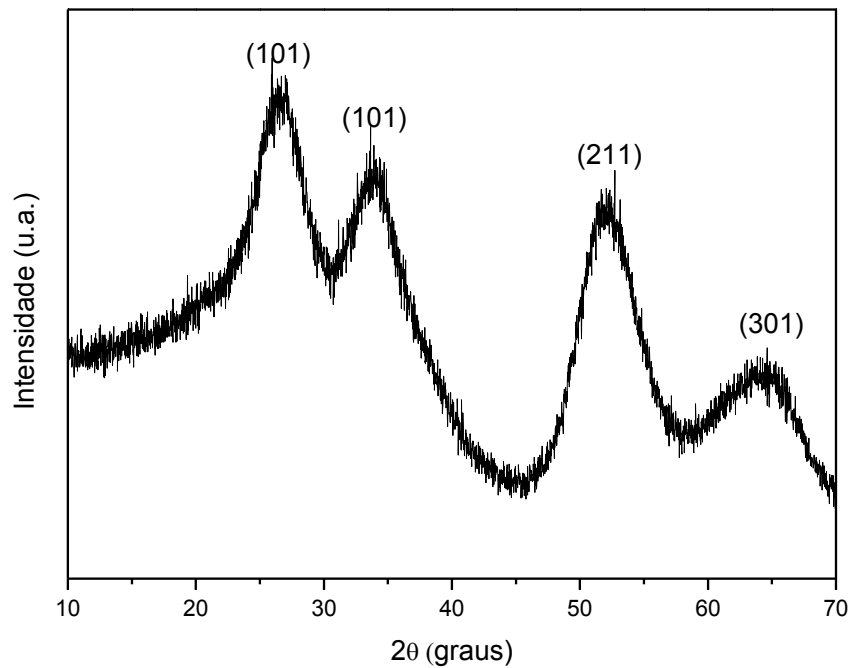


FIGURA 4.2 - Difratoograma da amostra  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  com os planos referentes à fase tetragonal (cassiterita - #PDF41-1445)

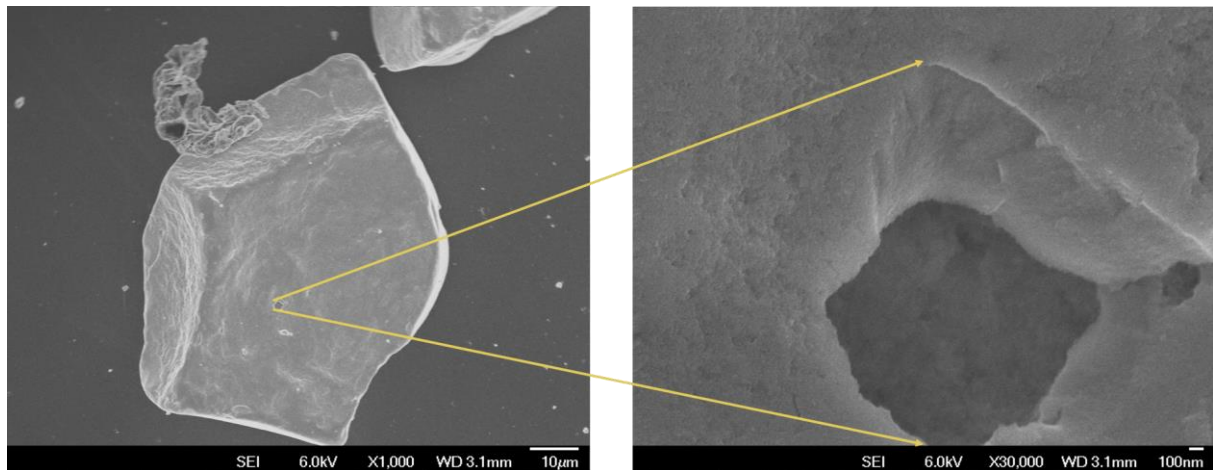


FIGURA 4.3 - Imagens de MEV da amostra SnO<sub>2</sub>Cop. a) Fragmento do xerogel; b) Aumento da região assinalada onde é possível observar detalhes da morfologia da superfície do xerogel.

Conforme observado, as amostras precipitaram-se na forma de grandes aglomerados, dos quais não se espera boa interface nos processos de fotodegradação. Faz-se necessário, portanto, um processo adicional de moagem para a sua desaglomeração e melhoria na capacidade de dispersão em suspensões.

## 4.2 Ativação da Superfície do SnO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Ativação Mecânica

A amostra estoque, obtida diretamente da secagem do gel e denominada SnO<sub>2</sub>Cop, foi moída em moinho de bolas com esferas de zircônia, mantendo-se a massa de material, a quantidade de bolas e a frequência de moagem constantes e variando-se o tempo de moagem. Foram analisadas as amostras moídas por 10, 30, 90 e 150 minutos. As amostras foram nomeadas segundo o tempo de moagem com a letra “M” de moagem, seguida pelo número de minutos de moagem, tal que a amostra moída por 10 minutos foi denominada

SnO<sub>2</sub>M10m e a amostra SnO<sub>2</sub> é referida em alguns gráficos como a que tem tempo de moagem igual a 0 minutos.

Os difratogramas de raios X das amostras moídas por diferentes tempos estão apresentados na FIGURA 4.4, e pode-se notar que todas as amostras apresentam a mesma fase cristalina (tetragonal-cassiterita). Este resultado sugere que não há mudanças estruturais de longo alcance quando o SnO<sub>2</sub>Cop é submetido ao processamento por moagem, uma vez que não há deslocamentos ou variações significativas na largura dos picos. Estes são largos devido ao pequeno tamanho das partículas e cristalitos constituintes da estrutura xerogel.

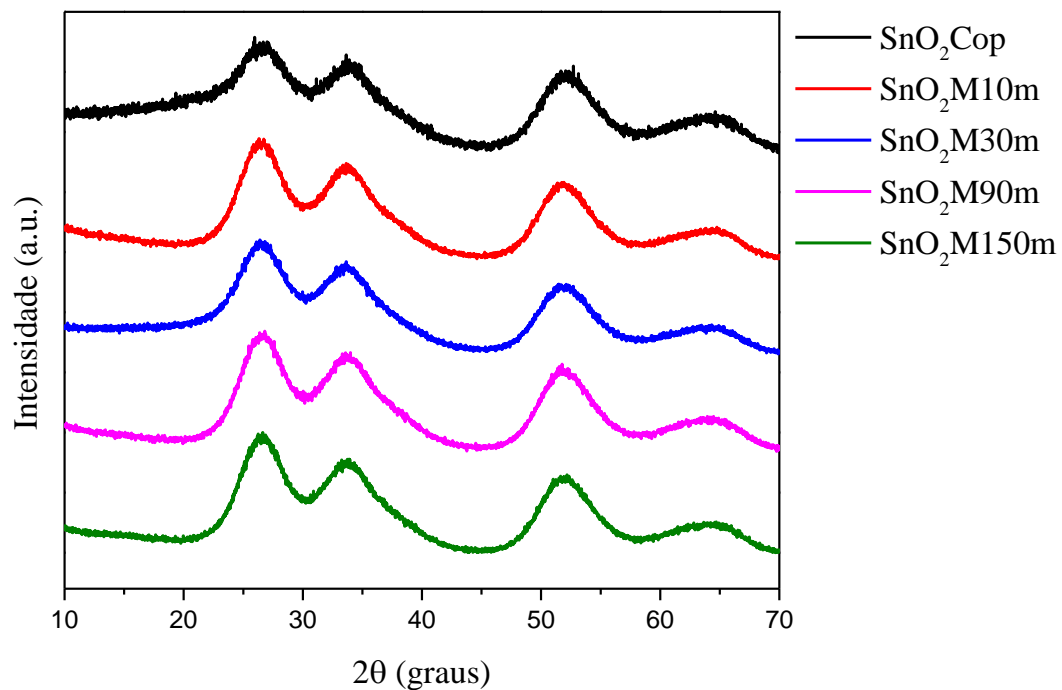


FIGURA 4.4 - Difratogramas das amostras de SnO<sub>2</sub> moídas por diferentes tempos, de zero (SnO<sub>2</sub>Cop) a 150 minutos (SnO<sub>2</sub>M150m).

Os tamanhos médios de cristalitos para cada condição de moagem foram estimados utilizando-se os dados de difração de raios X por meio da equação de Scherrer<sup>74</sup> (Equação (4)) e apresentados na TABELA 4.1:



$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Onde,  $D_{hkl}$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  são, respectivamente, o tamanho de coerência cristalográfica, o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, largura a meia altura do pico de difração, e o ângulo de difração de interesse. Os valores das larguras dos picos à meia altura foram obtidos com o ajuste não linear dos picos pela função de perfil Pseudo Voigt.

TABELA 4.1 - Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para as reflexões dos planos (211)

	<b>2<math>\theta</math>(graus)</b>	<b>D-Scherrer</b>
<b>SnO<sub>2</sub>cop</b>	52,23	4,0
<b>SnO<sub>2</sub>M10m</b>	52,07	3,9
<b>SnO<sub>2</sub>M30m</b>	52,06	3,9
<b>SnO<sub>2</sub>M90m</b>	52,13	3,6
<b>SnO<sub>2</sub>M150m</b>	52,14	3,8

Os valores de tamanho de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer mostram que não há variação significativa em função do tempo de moagem, sugerindo, como esperado, que o processamento por moagem não promove modificações estruturais nas amostras, mas somente a desaglomeração das partículas constituintes do xerogel, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), com um aumento de 1000 vezes, na FIGURA 4.6 e 4.6. Pode-se observar na primeira imagem que a morfologia da amostra original consiste de blocos grandes e facetados do xerogel, com lados medindo entre 1 e 60 $\mu$ m, mas predominantemente entre 30 e 60 $\mu$ m. A imagem seguinte, após 10 minutos de moagem, apresenta aglomerados consideravelmente menores, com tamanho médio em torno de 2,0 $\mu$ m. Com 30 minutos de moagem o tamanho médio é reduzido para 1,0 $\mu$ m e já não são mais

observados aglomerados grandes, maiores que  $10\mu\text{m}$ . A amostra moída por 90 minutos apresentou aglomerados com uma menor dispersão de tamanhos e diâmetro médio de  $0,5\mu\text{m}$ . Além disso, os aglomerados tornaram-se menos facetados com o aumento do tempo de moagem, sugerindo também a recompactação dos fragmentos do xerogel. Por fim, a amostra moída por 150 minutos apresentou diâmetro médio em torno de  $0,5\mu\text{m}$ , porém passou a apresentar maiores aglomerados, em torno de  $5\mu\text{m}$ , devido à possível recompactação.

Além das imagens de MEV-FEG, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas a fim de se observar as partículas constituintes dos aglomerados. É possível observar na FIGURA 4.7 que os aglomerados de ambas as amostras,  $\text{SnO}_2\text{Cop}$  e  $\text{SnO}_2\text{M150m}$ , são constituídos de partículas cristalinas, com planos bem definidos, e diâmetro em torno de  $4\text{ nm}$ , em concordância com os valores estimados pela equação de Scherrer (TABELA 4.1)

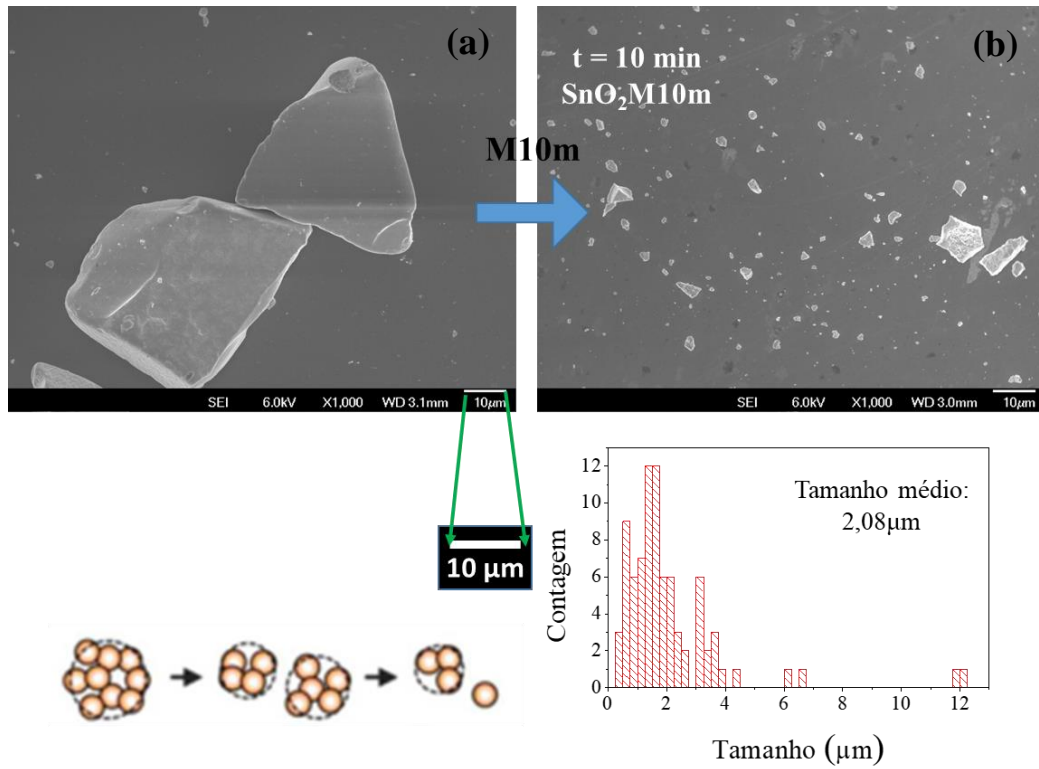
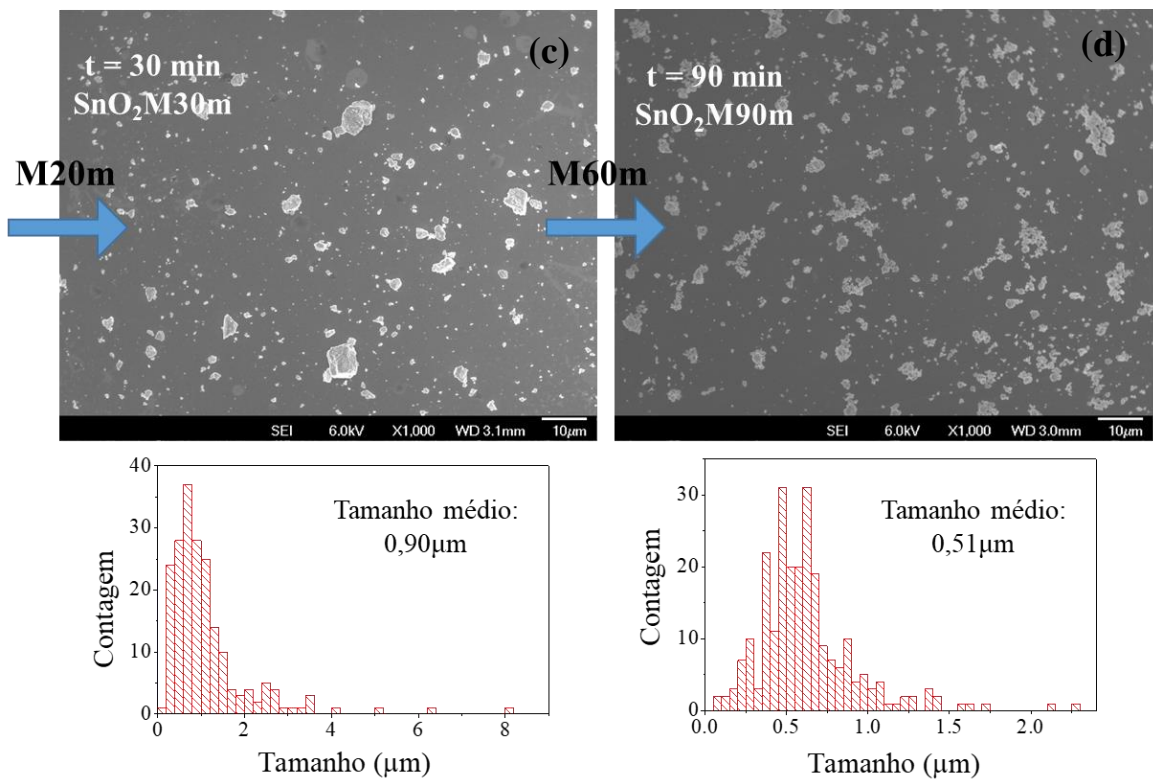


FIGURA 4.5 - Imagens de MEV-FEG e das amostras SnO<sub>2</sub>Cop (a) e SnO<sub>2</sub>M10m (b) mostrando o efeito da moagem na ruptura do xerogel.



(e)

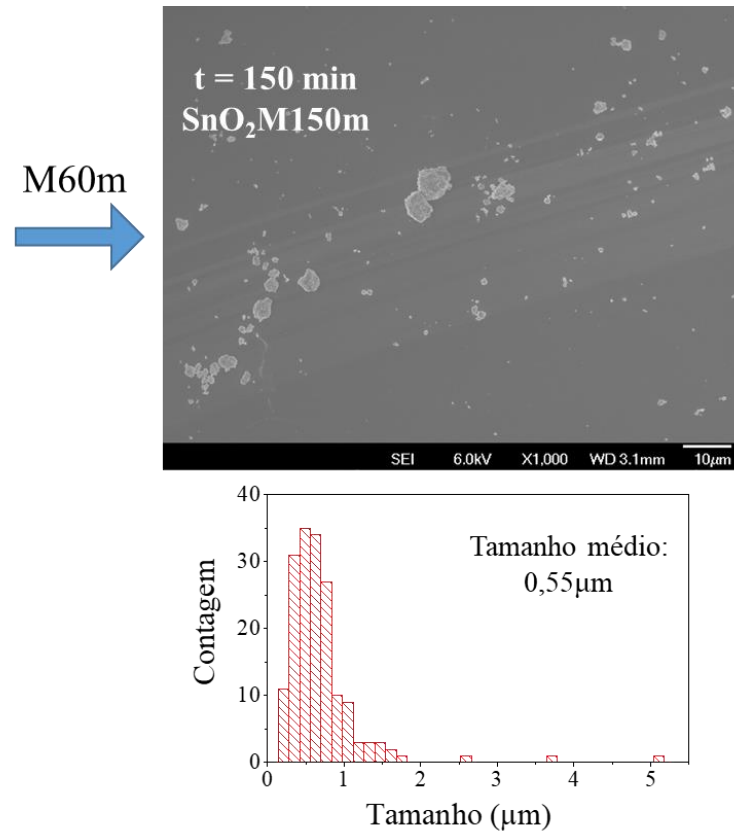


FIGURA 4.6 - Imagens de MEV-FEG e das amostras  $\text{SnO}_2\text{M30m}$  (c) e  $\text{SnO}_2\text{M90m}$  (d) e  $\text{SnO}_2\text{M150m}$  (e), e respectivos histogramas do tamanho dos aglomerados de partículas.

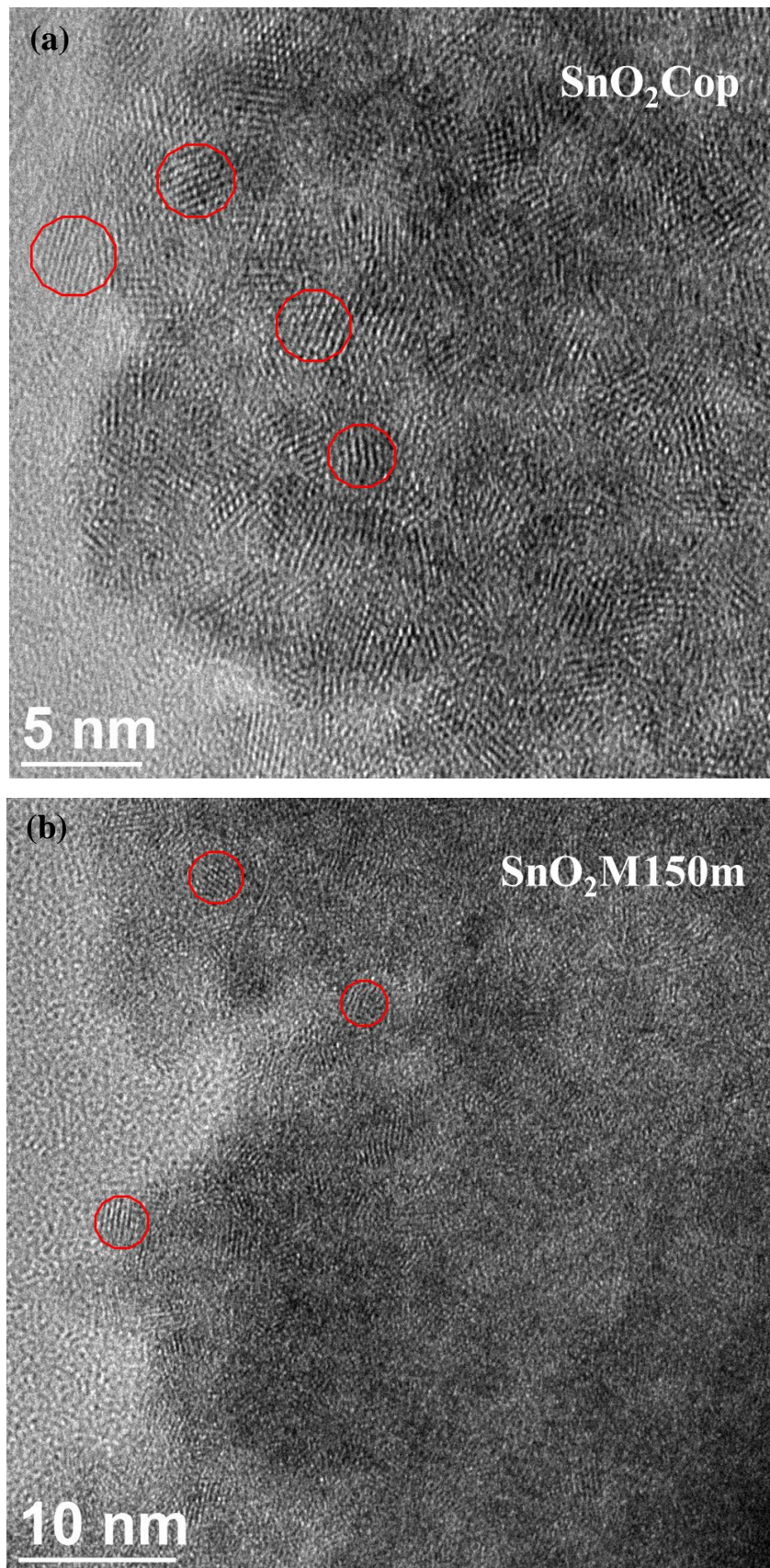


FIGURA 4.7 - Imagens de MET das amostras: a) SnO<sub>2</sub>Cop. b) SnO<sub>2</sub>M150m



A eficiência fotocatalítica das amostras de SnO<sub>2</sub> submetidas à moagem foi avaliada por meio da cinética de degradação de uma solução de Rodamina B (RhB), usada como modelo de poluente orgânico a ser degradado por ação do fotocatalisador e da radiação ultravioleta.<sup>17</sup> Os dados da cinética de degradação foram coletados a partir do gráfico da concentração do corante em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta. O experimento controle (branco) consistiu na verificação da fotólise da solução do corante, com a exposição desta, sem o fotocatalisador, à radiação UV, sob as mesmas condições dos sistemas para degradação fotocatalítica. A FIGURA 4.8 exibe o gráfico da cinética de fotodegradação da RhB e nele pode-se observar que aproximadamente 5% da RhB foi degradada por efeito da fotólise após 30 minutos de exposição à radiação UV. Neste mesmo tempo, observou-se que para a amostra SnO<sub>2</sub>Cop a degradação foi de aproximadamente 10%, o que era esperado devido à usual baixa atividade do SnO<sub>2</sub><sup>31, 32, 35</sup>. No entanto, a atividade fotocatalítica das amostras moídas aumentou expressiva e proporcionalmente ao tempo de moagem até o tempo de 90 minutos, uma vez que a moagem por 150 minutos não resultou em aumento de fotoatividade comparada à observada com 90 minutos de moagem.

Em todos os casos observou-se a mesma tendência de degradação e, portanto, espera-se que a ordem da reação seja a mesma para todas as amostras. A determinação da ordem da reação é importante, pois fornece informações sobre o mecanismo de reação, se este é único durante o tempo de monitoramento e se é o mesmo para as diferentes amostras.

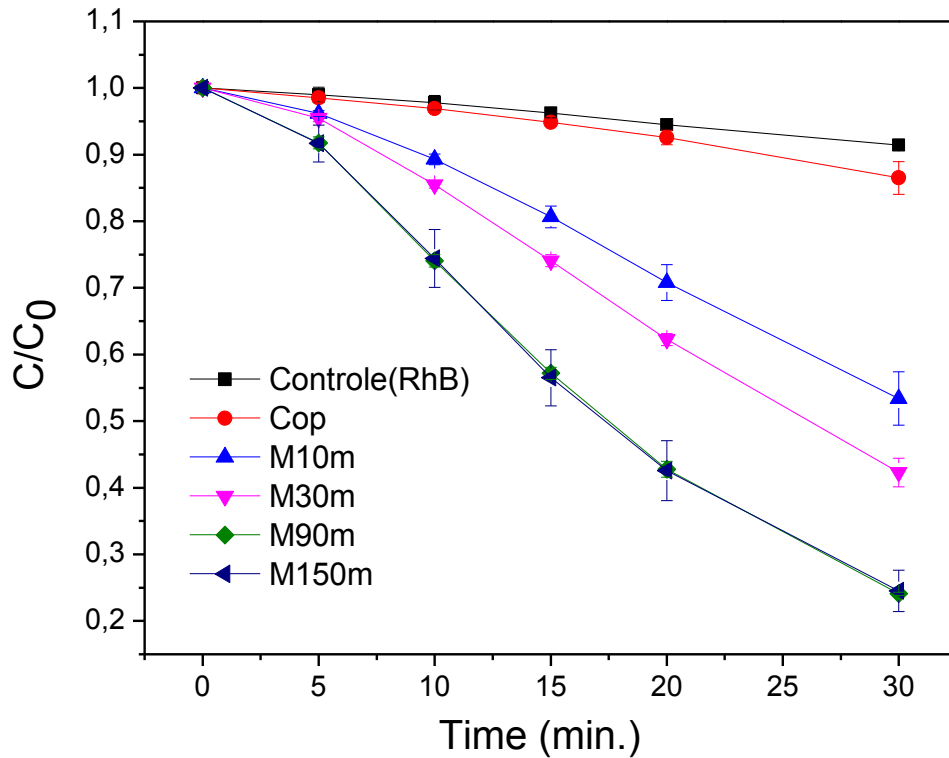


FIGURA 4.8 - Ensaio de degradação de RhB sob radiação UV para as amostras de SnO<sub>2</sub> moídas em moinho de bolas por diferentes tempos

Considerando-se que a fonte de luz é constante e também o número de sítios ativos na superfície do catalisador, desde que não haja envenenamento da superfície do catalisador<sup>23</sup>, espera-se que a reação siga a cinética de pseudo-primeira ordem, tal que a taxa de reação é descrita pela equação (5) a seguir:

$$r = -\frac{d[RhB]}{dt} = k[RhB] \quad (5)$$

onde  $r$  é a taxa de reação,  $[RhB]$  é a concentração de RhB,  $t$  é o tempo de reação e  $k$  é a constante cinética da reação. Integrando-se a equação da taxa descrita pela equação (6) tem-se que:

$$\ln \frac{[RhB]}{[RhB]_0} = -kt \quad (6)$$

De acordo com a equação 6, o ajuste linear do gráfico de  $\ln [RhB]/[RhB]_0$  pelo tempo de reação deve fornecer uma reta cujo coeficiente angular é igual a  $k$ . Os valores de  $k$  e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos estão apresentados na TABELA 4.2.

A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos ocorre principalmente por dois mecanismos, conhecidos como oxidação direta e indireta. Na oxidação direta o composto adsorvido no fotocatalisador é diretamente oxidado na sua superfície. Um par elétron-buraco é formado com a irradiação do material e o buraco ( $h^+$ ) carregado positivamente, tende a migrar para a superfície do material oxidando o composto adsorvido. A oxidação indireta, por sua vez, ocorre quando o par elétron-buraco age formando radicais livres a partir de grupos superficiais tais como M-OH,  $O_2$ ,  $H_2O$  adsorvida e outros, formando, principalmente, as espécies radicalares  $\cdot OH$ ,  $HO_2\cdot$  e  $O_2^{\cdot -}$ , que são capazes de oxidar os componentes orgânicos em solução<sup>84-86</sup>. No sistema estudado, provavelmente a oxidação direta não tem um papel relevante, uma vez que a adsorção da RhB não é significativa na superfície das partículas de  $SnO_2$ . Portanto, a oxidação indireta deve ser o mecanismo predominante na degradação fotocatalítica da RhB.

Os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) fotogerados são frequentemente considerados as espécies principais responsáveis pela reação fotocatalítica de oxidação indireta. Portanto, a detecção de radicais  $\cdot OH$  produzidos durante a irradiação pode fornecer informações valiosas acerca do mecanismo de degradação. A fim de se medir a taxa de fotogeração de radicais  $\cdot OH$ , aplicou-se o método descrito por ISHIBASHI et al., baseado na resposta de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico, formado na reação entre o ácido tereftálico (ATF) e os radicais  $\cdot OH$ , como mostrado na FIGURA 4.9. De acordo com ISHIBASHI



et al.<sup>77</sup>, quando uma solução  $4 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de ácido tereftálico é usada para reagir com o radicais  $\cdot\text{OH}$  fotogerados, a intensidade de fluorescência em 425nm, resultante da excitação do ácido 2-hidroxitereftálico em 315nm, é diretamente proporcional à concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$ .

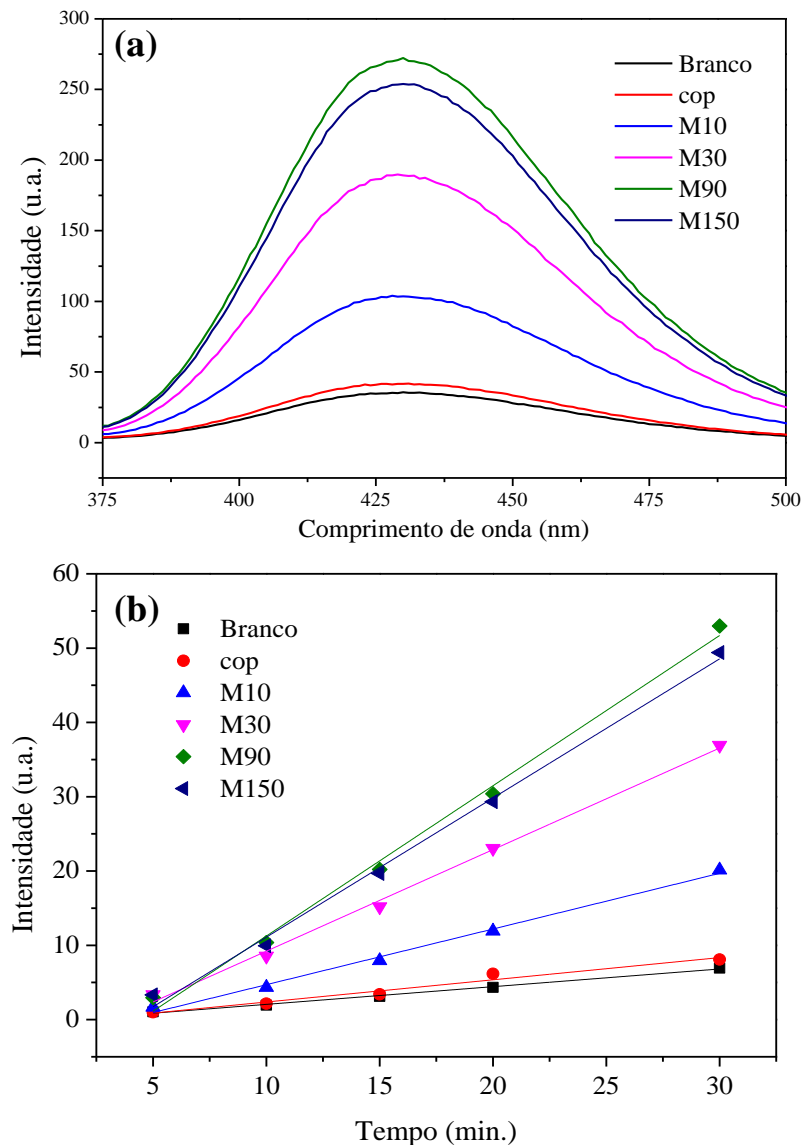


FIGURA 4.9 - Ensaio de Fotogeração de radicais hidroxila sob radiação UV para as amostras de  $\text{SnO}_2$  moídas em moinho de bolas por diferentes tempos: a) detecção do ácido 2-hidroxitereftálico por fluorimetria, b) cinética de formação dos radicais hidroxila

O ensaio de detecção de radicais hidroxila está apresentado na FIGURA 4.9 (a), com o gráfico da intensidade de fluorescência pelo tempo de iluminação para cada condição de moagem. O experimento controle (branco) deste ensaio foi realizado submetendo-se uma alíquota da solução de ácido tereftálico pura, sem a dispersão de fotocatalisadores, à radiação UV sob as mesmas condições experimentais dos sistemas para fotogeração de radicais hidroxila. Na FIGURA 4.9 (b) É possível observar a mesma tendência dos experimentos de fotodegradação de RhB, isto é, a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional ao tempo de moagem até 90 minutos.

Visto que o ácido 2-hidroxitereftálico é produzido de acordo com a quantidade de radicais hidroxila na solução, a intensidade de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico é diretamente proporcional à quantidade de radicais hidroxila gerados, e a taxa de formação do produto deve ser proporcional à taxa de formação dos radicais hidroxila e os valores obtidos a partir da espectroscopia de fluorescência podem ser usados para o cálculo da constante de taxa de geração de radicais hidroxila. Considerando-se que o número de sítios ativos no fotocatalisador é constante, espera-se que a reação siga uma cinética de pseudo primeira-ordem, assim como a cinética de degradação fotocatalítica da RhB. Assim,

$$r = -\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k[\text{ATF}] \quad (7)$$

onde  $r$  é a taxa de reação,  $[\text{ATF}]$  é a concentração de ácido tereftálico,  $t$  é o tempo de reação e  $k$  é a constante cinética de formação do radical hidroxila. Porém, o ácido tereftálico se encontra em excesso e a sua concentração pode ser considerada constante durante todo o processo, tal que a equação da taxa de reação pode ser escrita como uma cinética de pseudo ordem-zero (Equação 4.9)<sup>58</sup>:

$$r = -\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k_{OH} \quad (8)$$

Integrando-se a equação 8, e assumindo-se que a concentração de radicais hidroxila é igual a zero, a seguinte equação é obtida:

$$[\cdot\text{OH}]_t = k_{OH}t \quad (9)$$

A partir da equação 9 tem-se que o valor de  $k_{OH}$  pode ser obtido como o coeficiente angular do ajuste linear do gráfico de  $[\cdot\text{OH}]_t$  pelo tempo, tal que para o valor de  $[\cdot\text{OH}]_t$  considera-se a intensidade de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico formado no tempo  $t$ . Os valores de  $k_{OH}$  obtidos neste experimento estão apresentados na TABELA 4.2 e na FIGURA 4.10, onde é possível verificar que ambas as constantes,  $k$  (da degradação fotocatalítica da RhB) e  $k_{OH}$  (da degradação fotocatalítica de  $\cdot\text{OH}$ ) exibem a mesma tendência em função do tempo de moagem.

TABELA 4.2 - Constantes cinéticas de degradação fotocatalítica de RhB ( $k_{RhB}$ ), de fotogeração de radicais hidroxila ( $k_{OH}$ ) e valores de área superficial das amostras moídas em moínho de bolas por diferentes tempos.

<b>Amostra</b>	<b><math>k_{RhB} \cdot 10^{-2}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>k_{OH}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>Área Superficial específica (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>Cop</b>	0,48	0,96	0,30	0,96	188
<b>M10</b>	2,1	0,95	0,75	0,99	165
<b>M30</b>	2,9	0,95	1,37	0,99	151
<b>M90</b>	4,9	0,97	2,02	0,99	127
<b>M150</b>	4,9	0,98	1,87	0,99	131

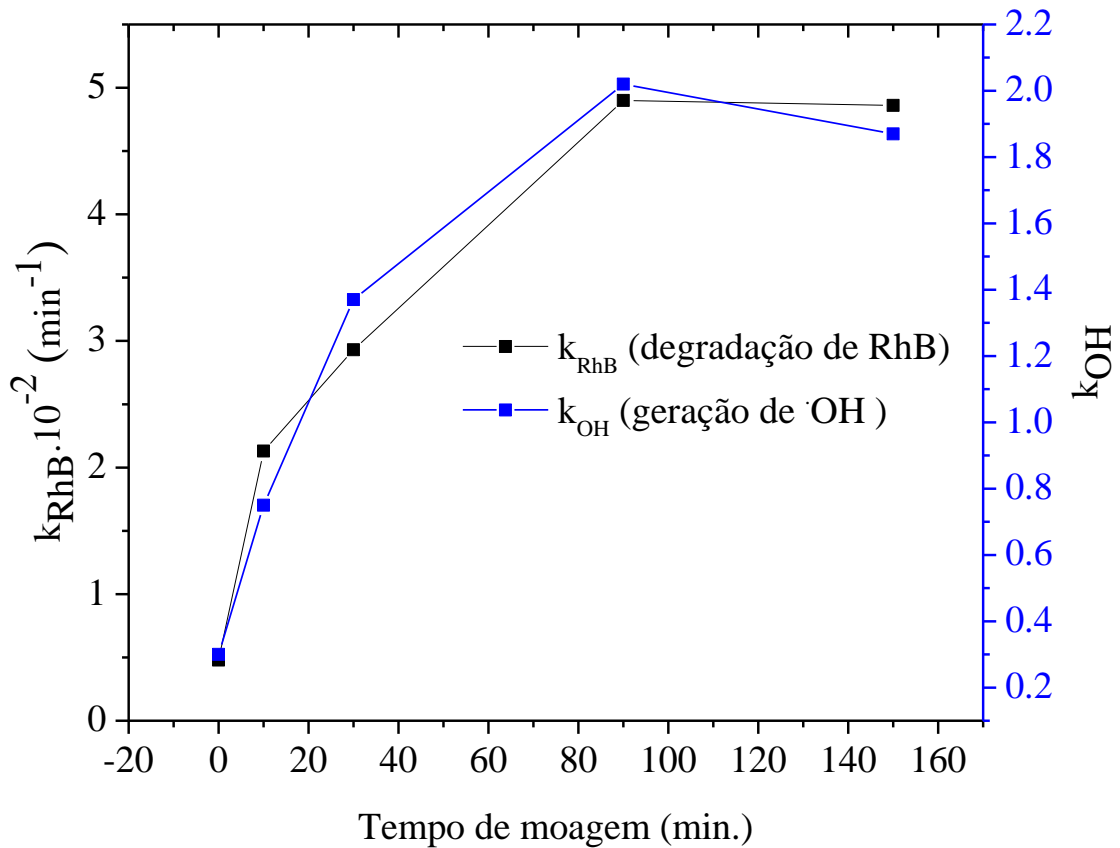


FIGURA 4.10 - Gráfico das constantes cinéticas de fotodegradação de RhB ( $k_{RhB}$ ) e de fotogeração de radicais hidroxila ( $k_{OH}$ ) em função do tempo de moagem.

Sabe-se que a área superficial específica de um material é um importante parâmetro no processo catalítico, uma vez que é diretamente proporcional ao número de sítios ativos na superfície do material. Assim, o efeito da moagem na área superficial do material foi investigado a fim de se avaliar a correlação com o aumento na atividade fotocatalítica do material. A análise de adsorção de  $N_{2(g)}$  para determinar a área superficial específica pela modelagem BET revelou que a área superficial específica do material tende a diminuir em função do tempo de moagem. A amostra estoque,  $SnO_2Cop$  tem uma área superficial de  $188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e este valor diminui até o mínimo de  $127 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na amostra moída por 90 minutos. Embora fosse esperado que a área superficial específica dos materiais aumentasse com a moagem, o resultado

obtido pode ser explicado pela compactação das partículas e dos aglomerados com o colapso da estrutura xerogel, levando a uma provável perda de porosidade e, conseqüentemente, de área superficial específica.

Como discutido anteriormente, ao se trabalhar com semicondutores é fundamental conhecer a energia de band gap dos materiais, pois quaisquer variações significativas nessa propriedade podem variar o perfil de absorção de radiação dos materiais e afetar diretamente a atividade fotocatalítica.

As energias de band-gap dos materiais foram determinadas por espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (DRS). A intensidade de energia eletromagnética remetida da amostra é obtida pela função de Kubelka-Munk (Equação 10)<sup>87</sup>,

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (10)$$

que correlaciona a refletância ( $R_{\infty}$ ) ao coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e ao coeficiente de espalhamento ( $S$ ) da amostra. Próximo ao limite da banda o valor de  $\alpha$  aumenta devido à absorção óptica do material, como mostrado na Equação 11

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (11)$$

onde  $h$ ,  $\nu$ ,  $E_g$  e  $A$  são a constante de Planck, a frequência da luz, a Energia de band gap e uma constante, respectivamente. O valor de  $n$  é determinado pelo tipo de transição ótica do semicondutor ( $n = 1$  para transição direta e  $n = 4$  para transição indireta). Considerando-se para o  $\text{SnO}_2$  a transição direta, os valores de  $E_g$  podem ser estimados a partir do gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  pela energia

( $h\nu$ ). Os valores de  $E_g$  são definidos pela extrapolação da parte decrescente do gráfico ao eixo X, onde  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , como mostrado na FIGURA 4.11.

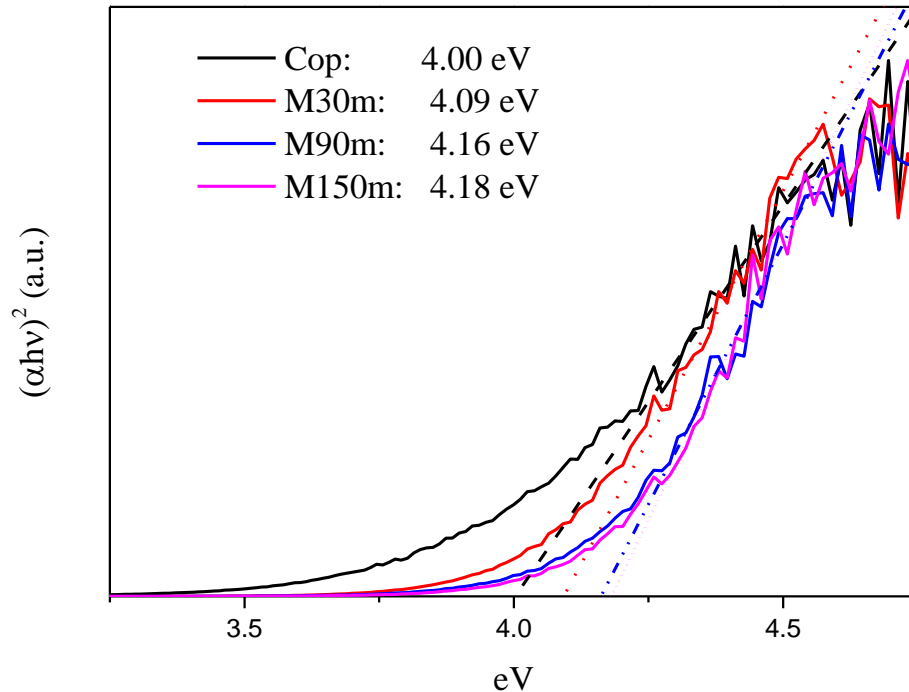


FIGURA 4.11 - Espectros de absorção de UV-Vis por refletância difusa com intensidade expressa pela função de Kubelka-Munk em função da energia em eV.

Os valores de energias de band gap obtidos para as amostras em função da moagem, entre 4,00 eV e 4,18 eV, são bastante próximos, com diferenças dentro das margens de erro da medida por DRS e, portanto, não se pode considerar que houve diferença significativa nas energias de band gap das amostras em função da moagem. Além disso, o aumento nos valores de energia de band gap das amostras em função do tempo de moagem é contrário ao efeito fotocatalítico observado. O aumento da fotoatividade dos materiais deveria ser resultado de uma redução da energia de band gap das amostras em função do tempo de moagem. Assim, acredita-se que as diferenças observadas nos valores

deva-se à margem de erro experimental e também ao fato de as amostras variarem quanto à granulometria (tamanhos dos aglomerados) e isto causar alterações no padrão de refletância difusa.

Apesar da diminuição da área superficial específica após a moagem dos materiais, o aumento da atividade fotocatalítica está associado ao colapso da rede xerogel. Quando o xerogel é fragmentado, a dispersão dos materiais em solução aquosa é favorecida – isto foi notado durante os experimentos fotocatalíticos – e a superfície do material torna-se mais disponível para reação. Além disso, o colapso da rede xerogel pode ser favorável à exposição de grupos superficiais, adsorvidos na superfície do material, convenientes à formação de radicais, tais como M-OH e água adsorvida. No entanto, o colapso da estrutura xerogel não parece ser o único responsável pela notável diferença na atividade das amostras devido à moagem, uma vez que é somente um efeito de acessibilidade à superfície.

As caracterizações dos materiais discutidas anteriormente mostram que o processamento por moagem não é responsável por nenhuma mudança estrutural que possa explicar o ganho de atividade devido à moagem. Por outro lado, o trabalho mecânico realizado nesse tipo de processamento pode modificar algumas características superficiais, que explicariam o aumento de atividade dos materiais. O experimento para avaliar a fotogeração de radicais hidroxila nos fornece um indicativo de que o aumento na atividade fotocatalítica está relacionado à presença e à exposição de grupos superficiais que podem ser convertidos a radicais pelo mecanismo de oxidação indireta da RhB, principalmente M-OH e água adsorvida. Acredita-se, portanto, que esta seja a justificativa para os resultados observados.

Uma das técnicas mais poderosas para se estudar a adsorção de água em sólidos é a espectroscopia de infravermelho médio (MIR – *middle infrared*) com transformada de Fourier (FTIR-MIR). Porém, devido à alta sensibilidade do feixe de MIR, não somente as moléculas de água são

detectadas, mas também o vapor de água presente no caminho óptico do feixe. Além disso, as amostras devem ser desgaseificadas em alto vácuo em uma célula de FTIR *in situ* para se obter um espectro com razão sinal-ruído alta o suficiente para se analisar os estiramentos da ligação OH dos grupos hidroxila superficiais e das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas<sup>75, 88</sup>. Essas dificuldades experimentais podem ser evitadas utilizando-se o espectro de absorção e infravermelho próximo (NIR – *near infrared*, 800 – 2500 nm), que são dificilmente afetadas pelo vapor de H<sub>2</sub>O em condições ambientes, uma vez que o coeficiente de absorvidade molar da H<sub>2</sub>O na região do infravermelho próximo é muito menor comparada à do infravermelho médio, e os sobretons e combinações de bandas de modos vibracionais fundamentais atribuídos a moléculas de H<sub>2</sub>O podem ser obtidos na região do NIR em atmosfera ambiente<sup>26</sup>. TAKEUCHI et al.<sup>75</sup> estudaram estruturas de água adsorvidas em TiO<sub>2</sub> (P-25, Degussa) em condições ambiente utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo por refletância difusa (DR-NIR), e foram capazes de caracterizar as ligações de hidrogênio intermoleculares de clusters de H<sub>2</sub>O adsorvidos na superfície do TiO<sub>2</sub>.

A FIGURA 4.12 apresenta os espectros de DR-NIR obtidos para as amostras de SnO<sub>2</sub>, nos quais é possível observar 3 bandas principais com intensidade máxima em torno de 6890 cm<sup>-1</sup> (1433 nm), 5170 cm<sup>-1</sup> (1935 nm) e 4468 cm<sup>-1</sup> (2238 nm), cujas atribuições estão expressas na TABELA 4.3. Sabe-se que o sinal do espectro de DR-NIR é dependente da granulometria do material e, como o processamento por moagem é responsável pela fragmentação da estrutura xerogel, o tamanho dos aglomerados varia de uma amostra para a outra e, portanto, a magnitude da intensidade dos espectros. Como mostrado na TABELA 4.3, há duas bandas principais relacionadas à adsorção de grupos OH e H<sub>2</sub>O<sup>89</sup>, e os espectros foram normalizados pela intensidade do ponto correspondente a 6890 cm<sup>-1</sup>, que é o ponto de máxima intensidade da combinação ( $\nu_1 + \nu_3$ ) dos modos vibracionais de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) e



assimétrico ( $\nu_3$ ) de ligações OH em moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A normalização pela intensidade desta banda da água permitiu estimar, qualitativamente, a extensão da presença de grupos OH em água adsorvida na superfície do  $\text{SnO}_2$  por meio da comparação relativa das áreas da banda centrada em  $5170\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à combinação ( $\delta + \nu_3$ ) dos modos vibracionais de torção ( $\delta$ ) e estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) das moléculas de água fisissorvidas na superfície do sólido. A partir da FIGURA 4.12 é possível verificar que a intensidade e a área dessa banda aumentam proporcionalmente ao tempo de moagem, seguindo a mesma tendência dos experimentos fotocatalíticos, isto é, as maiores áreas são encontradas para as amostras moídas por 90 e 150 minutos, indicando que essas amostras têm mais grupos OH e água adsorvidos na sua superfície.

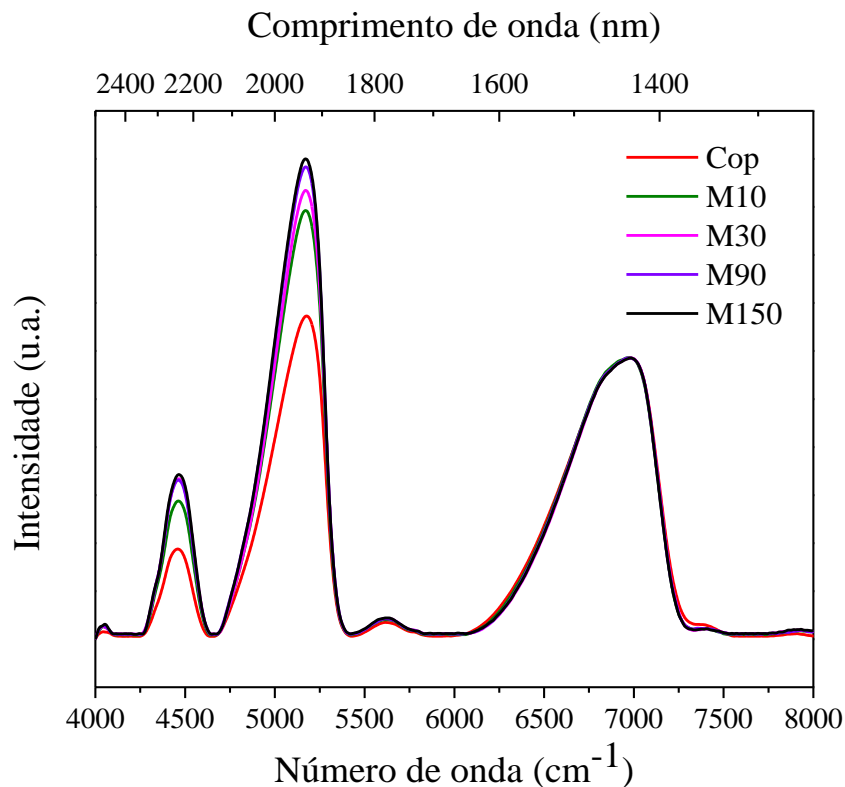


FIGURA 4.12 - Espectros de infravermelho próximo das amostras moídas por diferentes tempos, normalizadas em função do pico a  $6890\text{ cm}^{-1}$ .

TABELA 4.3 - Principais bandas relacionadas à água nos espectros de NIR

<b>Banda</b>	<b>Atribuição do modo vibracional.</b>	<b>Descrição da Banda</b>
6980 cm <sup>-1</sup> (1433 nm)	( $\nu_1 + \nu_3$ )H <sub>2</sub> O	Estiramentos simétrico ( $\nu_1$ ) e assimétrico ( $\nu_3$ ) de moléculas de H <sub>2</sub> O.
5170 cm <sup>-1</sup> (1934 nm)	( $\delta + \nu_3$ )H <sub>2</sub> O	Torção ( $\delta$ ) e estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) de moléculas de H <sub>2</sub> O fisissorvidas.

Uma vez que o SnO<sub>2</sub> é estruturalmente semelhante ao TiO<sub>2</sub> e que as bandas de interesse no espectro de NIR são referentes às ligações de hidrogênio na água, usou-se a mesma abordagem de TAKEUCHI et al. para caracterizar os grupos OH e a água adsorvidos no SnO<sub>2</sub>. Para isto, realizou-se a deconvolução da banda centrada em 5170 cm<sup>-1</sup> nos espectros de NIR das amostras SnO<sub>2</sub>Cop e SnO<sub>2</sub>M90m como mostrado na FIGURA 4.13. A deconvolução foi realizada utilizando-se a função pseudo-Voigt1 no software OriginPro 8. Os espectros foram deconvoluídos em três componentes, atribuídos aos diferentes estados das moléculas de H<sub>2</sub>O, dependendo do número de ligações de hidrogênio intermoleculares (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>n</sub>). Os números de onda correspondentes a cada estado das moléculas de água estão listados na TABELA 4.4 e a FIGURA 4.14 ilustra os modelos concretos desses estados das moléculas de água em função das ligações de hidrogênio intermoleculares realizadas.

TABELA 4.4 - Componentes determinados pela deconvolução de combinação das bandas ( $\delta + \nu_3$ ) em 1934 nm do espectro de NIR<sup>75</sup>

<b>H<sub>2</sub>O adsorvida no SnO<sub>2</sub></b>	<b>Estado da molécula de H<sub>2</sub>O</b>
5188 cm <sup>-1</sup> (1928 nm)	S <sub>1</sub> ; com uma ligação de H ativa
5027 cm <sup>-1</sup> (1989 nm)	S <sub>2</sub> ; com duas ligações de H ativas
4841 cm <sup>-1</sup> (2066 nm)	S <sub>n</sub> ; H <sub>2</sub> O com duas ligações de H ativas e uma (ou duas) ligação(ões) de H passiva(s) (cadeia polimérica de moléculas de H <sub>2</sub> O)

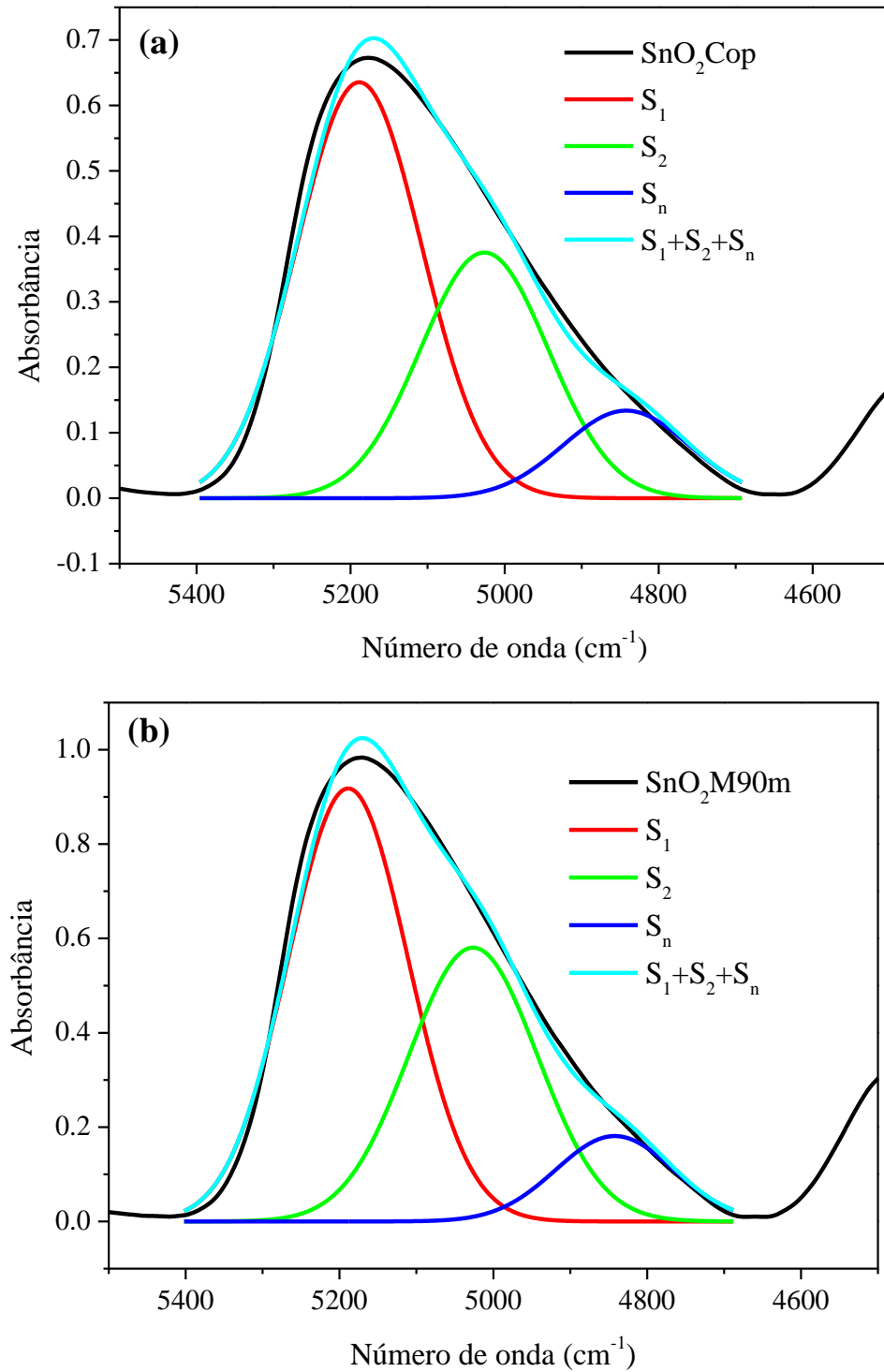


FIGURA 4.13 - Deconvolução dos espectros de NIR para as componentes S1, S2 e Sn das amostras: a) SnO<sub>2</sub>Cop b) SnO<sub>2</sub>M150m

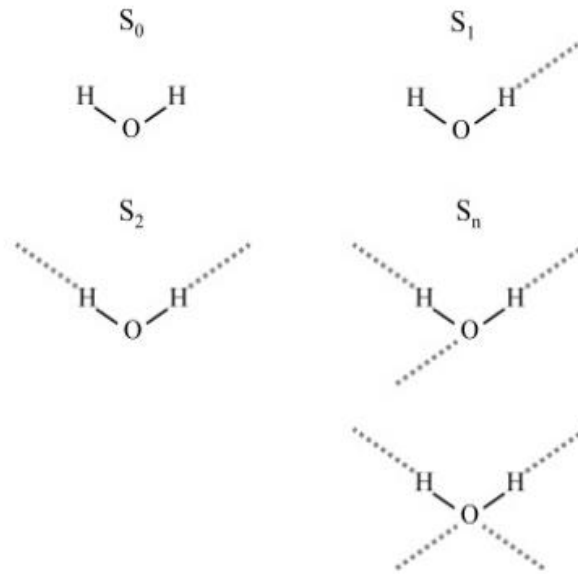


FIGURA 4.14 - Modelos dos componentes das moléculas de  $H_2O$  com diferentes números de ligações de hidrogênio: (□) ligação covalente, (---) ligação de hidrogênio<sup>75</sup>.

Os espectros deconvoluídos exibiram o mesmo perfil para ambas as amostras, isto é, a contribuição de cada componente seguiu o mesmo padrão: o estado  $S_1$  é a componente mais relevante, seguida pelo estado  $S_2$  e pelo estado  $S_n$ . Os valores das áreas de cada componente da deconvolução estão mostrados na TABELA 4.5. Esta sequência sugere que as moléculas de água adsorvidas no  $SnO_2$  têm, predominantemente, uma única ligação de hidrogênio ativa, em concordância com o que TAKEUCHI et al.<sup>75</sup> observaram para o perfil de adsorção de água no  $TiO_2$ . Além disso, em comparação com os valores de referência para os três componentes no espectro de NIR para a  $H_2O$  em fase líquida, observou-se um deslocamento em direção a menores de números de onda para as moléculas de  $H_2O$  adsorvidas, indicando que essas moléculas são estabilizadas pelo processo de adsorção. A partir da contribuição de cada componente da banda no espectro, um modelo estrutural de um cluster de  $H_2O$  na superfície sólida do  $TiO_2$  foi proposto por TAKEUCHI et al.<sup>75</sup>, e pode ser adaptado para o  $SnO_2$ , como pode ser observado na FIGURA 4.15. A existência

dessas multicamadas de moléculas de H<sub>2</sub>O é devida à interação direta das moléculas de água com os cátions superficiais ou grupos hidroxila (M-OH) na superfície do sólido, formando uma camada de moléculas de H<sub>2</sub>O quimissorvidas, e posteriormente as moléculas de H<sub>2</sub>O ligadas por ligações de hidrogênio formam multicamadas de moléculas de H<sub>2</sub>O fisissorvidas (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>n</sub>)<sup>75, 88</sup>. Assim, como é improvável haver cátions superficiais nas amostras de SnO<sub>2</sub>, postula-se que a existência das multicamadas de água adsorvidas na superfície deva-se à presença de grupos OH fortemente ligados à estrutura do sólido e que a medida da extensão da adsorção de água por meio das medidas de NIR seja uma medida indireta da presença desses grupos.

TABELA 4.5 - Resultados das áreas de cada componente das bandas da deconvolução do espectro de NIR

<b>Amostra</b>	<b>SnO<sub>2</sub>Cop</b>	<b>SnO<sub>2</sub>M90m</b>	<b>% da área total da banda (SnO<sub>2</sub>Cop)</b>	<b>% da área total da banda (SnO<sub>2</sub>M90m)</b>
<b>S1</b>	129.18	179.35	55.64	53.87
<b>S2</b>	78.09	121.72	33.64	36.56
<b>Sn</b>	27.37	34.73	11.78	10.43
<b>S1+S2+Sn</b>	234.64	335.80	101.07	100.86
<b>Área total da banda (u.a.)</b>	232.16	332.94	100.00	100.00

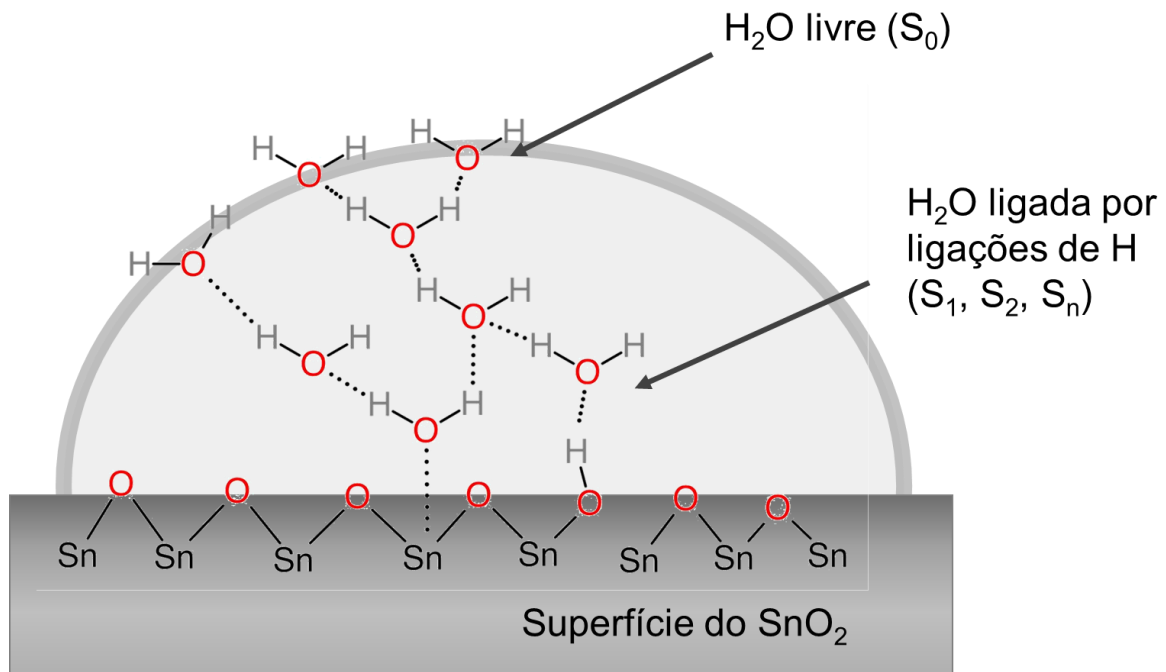


FIGURA 4.15 - Modelo estrutural do cluster de H<sub>2</sub>O adsorvido na superfície do sólido. Adaptado de TAKEUCHI et al.<sup>75</sup>

De fato, sabendo-se que a catálise é um fenômeno superficial e que as propriedades dos átomos na superfície diferem das propriedades no seio do material, tem-se que a reatividade dos átomos da superfície é determinada pela natureza das ligações no retículo cristalino e é afetada pelas propriedades estéricas e de energia dos defeitos na superfície. A ativação mecânica pode alterar a superfície do material modificando as ligações da superfície e são essas modificações as responsáveis pela anisotropia das propriedades dos cristais e pela geração de novos sítios ativos para a catálise<sup>39</sup>. A ativação mecânica do ZnO, segundo as observações de MOLCHANOV et al.<sup>43</sup>, ocorre devido à quebra das ligações no retículo cristalino do ZnO, ou entre os pontos de interação entre os cristais, gerando defeitos pontuais ou de superfície, principalmente contornos de grão de baixo ângulo. A geração desses defeitos em sólidos iônicos resulta na concentração de íons na superfície e, conseqüentemente, na adsorção de espécies para equilibrar o sistema<sup>90</sup>. Os autores observaram que os cátions Zn<sup>2+</sup> gerados

no processo tornaram-se novos sítios catalíticos ativos no processo, favorecendo a quimissorção do oxigênio<sup>39</sup>.

No caso do SnO<sub>2</sub>, os resultados observados da atividade fotocatalítica e do grau de adsorção de água em função do tempo de moagem podem ser explicados segundo a mesma linha de raciocínio. A moagem quebra as ligações que mantêm as partículas unidas da estrutura xerogel gerando defeitos pontuais e superfície nos pontos de ruptura, resultando na concentração de íons na superfície, sendo estes os possíveis novos sítios ativos superficiais, os quais são prontamente equilibrados pela quimissorção de moléculas de gás presentes no meio, O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sup>90</sup>.

Assim sendo, considerando-se que o efeito fotocatalítico está associado a uma mudança nas características superficiais, pode-se questionar se o resultado observado é um efeito temporário ao invés de um real aumento na atividade fotocatalítica. A fim de se resolver esta questão, analisou-se a resposta fotocatalítica da amostra SnO<sub>2</sub>M90m em três ciclos catalíticos subsequentes, onde observamos um comportamento constante, isto é, a atividade fotocatalítica se manteve ao longo do tempo nos três ciclos, como pode ser observado na FIGURA 4.16 e na TABELA 4-6 com os valores das constantes cinéticas para os três ciclos. Este é um forte indicativo de que a modificação na superfície é permanente, isto é, a interação da superfície do óxido com grupos OH<sup>-</sup> e moléculas de H<sub>2</sub>O é favorecida pela maior quantidade de pontos de interação após a moagem, e estes são regenerados após os sucessivos processos fotocatalíticos.

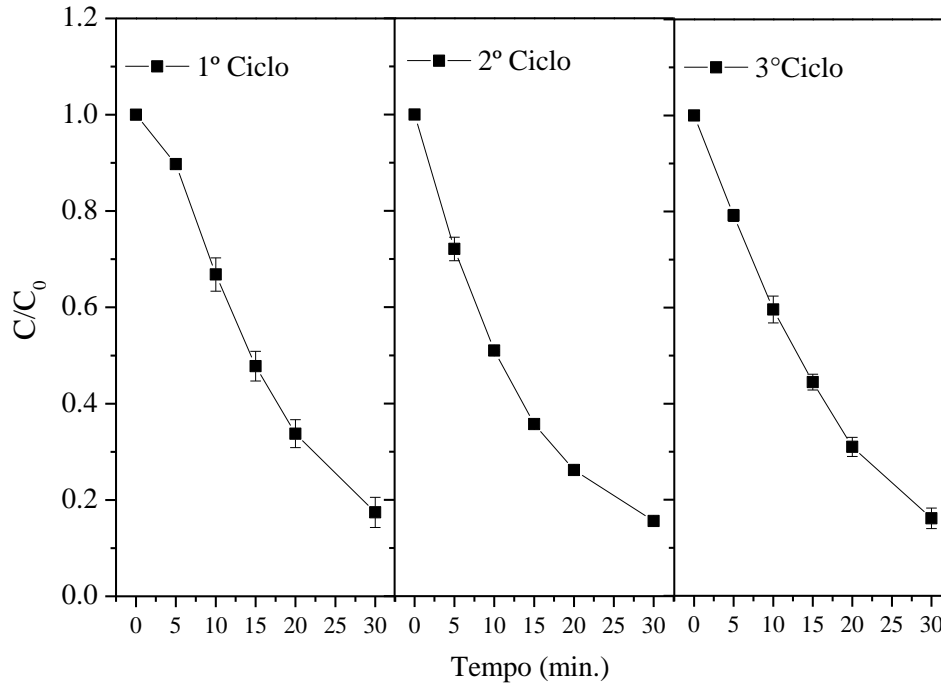


FIGURA 4.16 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB utilizando-se a amostra SnO<sub>2</sub>M90m por três ciclos consecutivos em triplicata.

TABELA 4-6 - Constantes cinéticas de fotodegradação da RhB em três ciclos - avaliação do reúso das partículas.

Ciclo	$k_{RhB} \cdot 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
1º	6.1	0.982
2º	6.3	0.994
3º	6.2	0.995

O efeito da moagem foi avaliado também utilizando-se o SnO<sub>2</sub> comercial (SnO<sub>2</sub>Com) na mesma fase cristalina. Esta verificação foi necessária para saber-se se o aumento na fotoatividade do material ocorria de forma geral com o SnO<sub>2</sub> ou se era uma característica específica do SnO<sub>2</sub> sintetizado pelo método citado. Para isto amostras de SnO<sub>2</sub>Cop e SnO<sub>2</sub>Com foram moídas manualmente em um almofariz de ágata e testadas na fotodegradação de RhB. A moagem utilizando-se o almofariz de ágata mostrou-se quase tão eficiente



quanto a moagem em moinho de bolas em testes anteriores e, portanto, foi utilizada como uma alternativa rápida para o teste dos materiais. Verificou-se que a moagem, ao contrário do observado para a amostra SnO<sub>2</sub>Cop-alm, diminuiu a atividade fotocatalítica do SnO<sub>2</sub>Com (FIGURA 4.17). A partir dessa verificação foi possível concluir que o efeito observado tem direta dependência com a rota de síntese do material. O material comercial, obtido da Sigma-Aldrich, não apresentou ativação por meio da moagem, e a redução de sua atividade fotocatalítica após esse processo, deve-se, provavelmente, à compactação da amostra após a moagem. Além disso, o difratograma de raios X do SnO<sub>2</sub> comercial apresenta picos estreitos e muito bem definidos, indicando maior grau de cristalinidade e maiores tamanhos de cristalito. Outro fator importante a ser considerado na comparação desses materiais é a existência de uma etapa de calcinação para o SnO<sub>2</sub>Com. A calcinação do material é responsável pela diminuição da área superficial específica e eliminação de defeitos superficiais que são os pontos que geram os grupos OH fortemente ligados à superfície, e isto reduz a capacidade de a amostra gerar radicais na sua superfície<sup>39, 43</sup>.

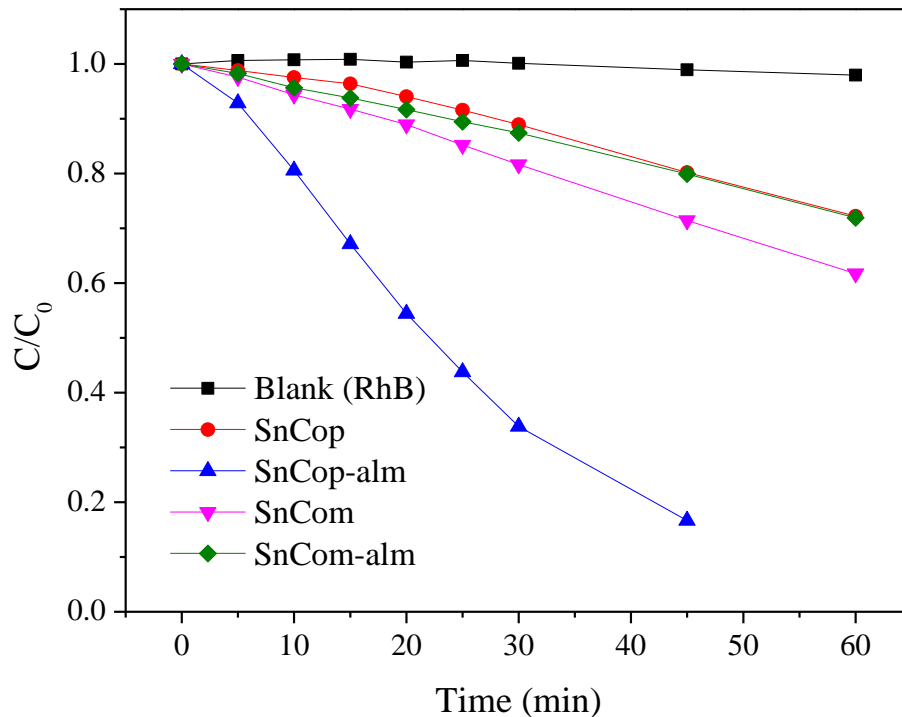


FIGURA 4.17 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB avaliando-se o efeito da moagem em almofariz (alm) para o SnO<sub>2</sub>Cop e SnO<sub>2</sub> comercial (SnO<sub>2</sub>Com)

#### 4.2.2 Ativação por Tratamento Hidrotérmico

Uma segunda possibilidade de ativação da superfície do SnO<sub>2</sub> foi a realização de tratamento hidrotérmico das amostras. Neste caso, supõe-se que o efeito de hidroxilação da superfície por condições hidrotérmicas poderia promover uma reorganização das características químicas da superfície, saturando o catalisador de forma semelhante ao material moído. Para isto, o SnO<sub>2</sub>Cop foi tratado em um reator hidrotérmico por um período de 4 horas em diferentes temperaturas: 50, 100, 150 e 200°C. Os difratogramas das amostras submetidas aos tratamentos hidrotérmicos estão apresentados na FIGURA 4.18. Por meio deles é possível observar que o tratamento hidrotérmico a 200°C deixou os picos do difratograma mais intensos devido, provavelmente, à recristalização da amostra.

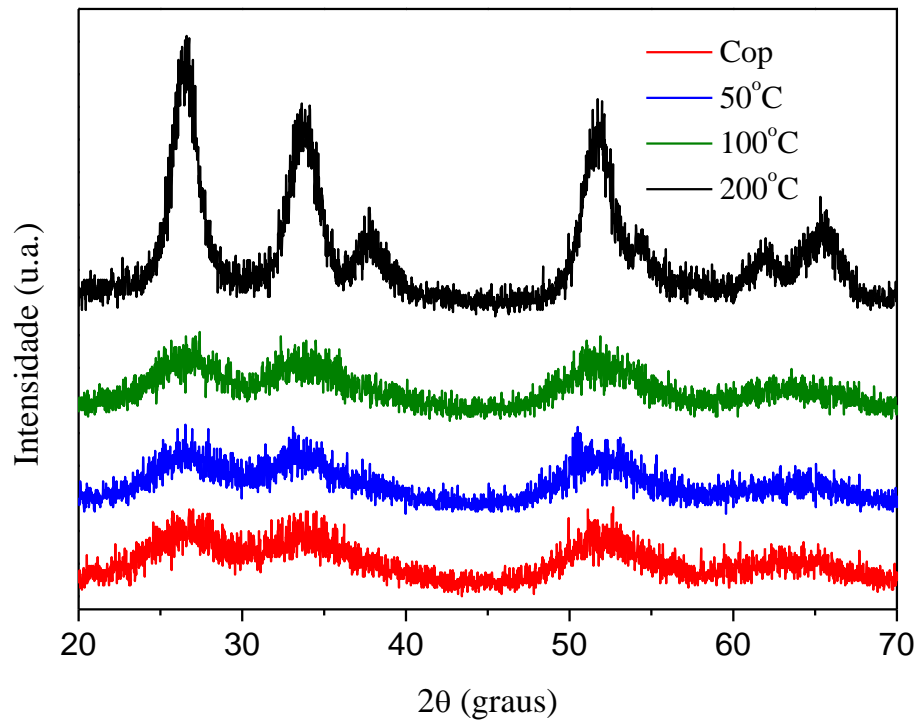


FIGURA 4.18 - Difratoogramas de raios X das amostras de SnO<sub>2</sub>Cop submetidas a tratamento hidrotérmico por 4 horas em diferentes temperaturas.

O ensaio de degradação fotocatalítica de RhB com as amostras submetidas a tratamento hidrotérmico está apresentado na FIGURA 4.19, mostrando que nos tratamentos hidrotérmicos em temperaturas superiores a 150°C observa-se um aumento significativo na atividade fotocatalítica, sendo o tratamento a 200°C o melhor resultado obtido. Tratamentos a temperaturas superiores não foram realizados devido a limitações experimentais.

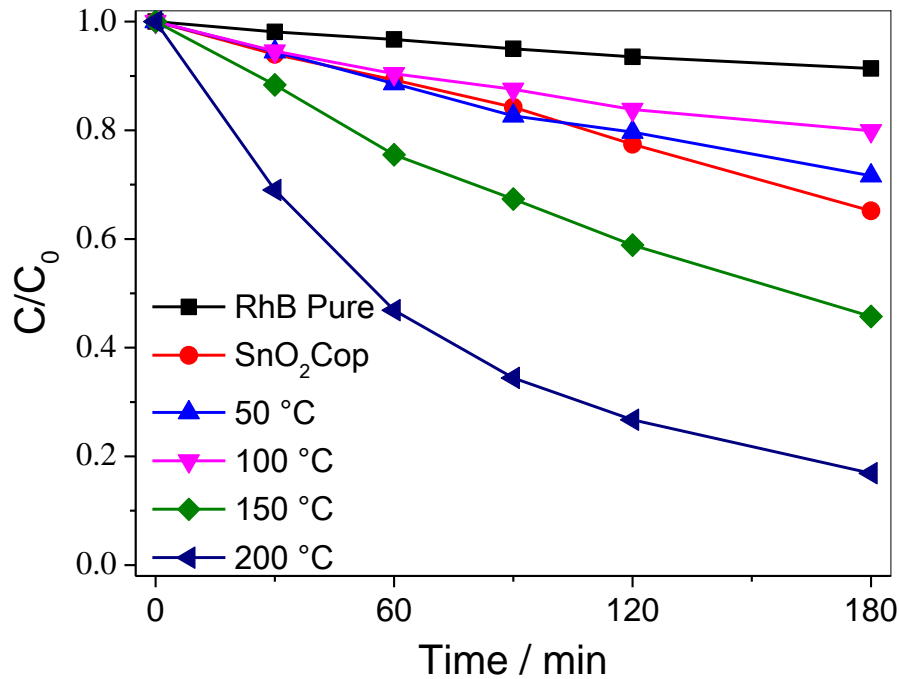


FIGURA 4.19 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB para amostras de SnO<sub>2</sub> submetidas a tratamento hidrotérmico por 4 horas em diferentes temperaturas.

Vale a pena ressaltar que, apesar do aumento na fotoatividade do SnO<sub>2</sub> após tratamento hidrotérmico, este é bem menor do que o observado na ativação mecânica, o que pode ser verificado no tempo necessário para a degradação de 80% da RhB. Este valor é alcançado entre 30 e 40 minutos de exposição à luz UV para a amostra ativada por 90 minutos de moagem e após 180 minutos para a amostra ativada por tratamento hidrotérmico a 200°C por 4 horas

### 4.2.3 Combinação dos efeitos

Verificadas as contribuições da moagem e do tratamento hidrotérmico na ativação fotocatalítica do SnO<sub>2</sub>, verificou-se a influência de ambos os métodos de processamento combinados de diferentes formas. A

FIGURA 4.20 apresenta a degradação fotocatalítica da RhB nas diferentes combinações. A moagem, que neste caso foi realizada manualmente com um almofariz de ágata é indicada pela letra “M”, o tratamento hidrotérmico a 200°C por 4 horas é representado pela sigla “HT” e a sequência dos códigos indica a sequência dos processamentos. Assim, a amostra “M\_HT”, foi submetida à moagem e posteriormente ao tratamento hidrotérmico e a amostra “HT\_M” foi submetida ao tratamento hidrotérmico e posteriormente à moagem.

Os testes de degradação fotocatalítica indicaram que a moagem isolada (M) é o procedimento de ativação fotocatalítica mais efetivo para o SnO<sub>2</sub>Cop. O tratamento hidrotérmico (HT) isolado, como discutido anteriormente, foi responsável por um pequeno ganho de atividade do material, mas irrelevante comparado à moagem. Além disso, foi possível verificar que o tratamento hidrotérmico realizado após a moagem do SnO<sub>2</sub> (M\_HT) neutraliza o ganho de atividade da moagem, levando-a praticamente ao mesmo patamar de atividade da amostra HT. A amostra tratada hidrotérmicamente e depois moída (HT\_M) apresentou atividade fotocatalítica intermediária, indicando que a moagem é mais indicada como processamento final da amostra.

A partir desses resultados pode-se concluir que o tratamento hidrotérmico das amostras induz à recristalização da superfície, eliminando os efeitos da ativação por ação mecânica. De fato, isso é esperado visto que, no processo hidrotermal, favorece-se a reorganização da rede cristalina e a eliminação dos defeitos pontuais gerados pela moagem. O efeito de desativação por energia térmica após a moagem foi observado também por MOLCHANOV et al.<sup>43</sup> para o ZnO. Eles observaram que os defeitos pontuais gerados pela moagem vibratória eram eliminados por calcinação ou mesmo na aplicação no material como catalisador em um sistema a alta temperatura. Assim, pode-se afirmar que o ganho de cristalinidade e a hidroxilação superficial obtidos com o tratamento hidrotérmico são menos significativos do que a ativação superficial por meio da geração de defeitos superficiais, como ocorrer na moagem.

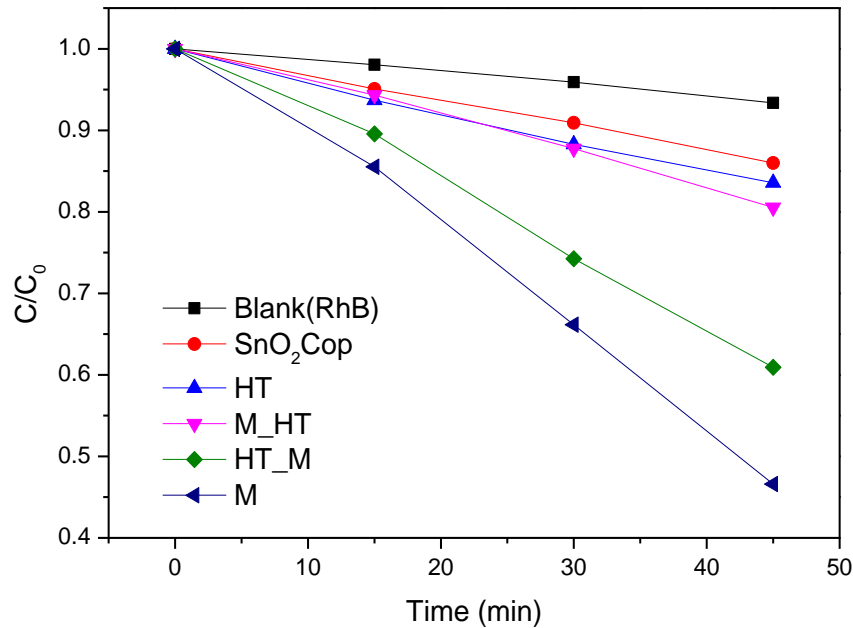


FIGURA 4.20 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB para comparação dos efeitos de ativação do SnO<sub>2</sub>Cop e combinação entre eles.

## 5 Avaliação do Efeito de Formação de Heteroestruturas na Fotoatividade do SnO<sub>2</sub>

### 5.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como Candidato à Formação de Heteroestruturas.

Considerando-se o histórico da literatura, optou-se pelo óxido de nióbio como alternativa para formação de heteroestrutura com SnO<sub>2</sub>. A rota de síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizada foi descrita por LOPES et al.<sup>2, 63</sup> utilizando-se o complexo amoniacal de nióbio (NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O) como precursor metálico. O difratograma de raios X apresentado na FIGURA 5.1 para a amostra sintetizada por este método exibe o padrão referente à fase ortorrômbica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e foi denominada Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CAN. A síntese deste material foi realizada nas condições que os autores observaram melhor resposta fotocatalítica, sem modificações.

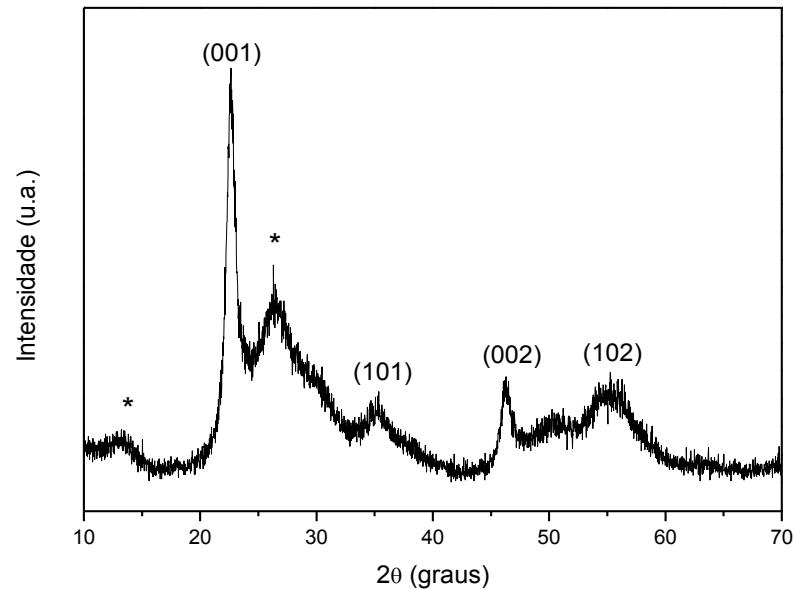


FIGURA 5.1 - Difratoograma de raios X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$ , sintetizado a partir do complexo amoniacal de nióbio. Os planos cristalográficos correspondem à fase ortorrômbica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (#PDF 24-1003) e os picos indicados por (\*) devem-se à presença do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cristalizado<sup>71</sup>.

Os mesmos processamentos que levaram à ativação fotocatalítica do  $\text{SnO}_2$  foram aplicados também ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$  a fim de se avaliar a sua influência e de se descobrir a melhor condição para ambos os óxidos para produção das heteroestruturas de  $\text{SnO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ .

### 5.1.1 Ativação Mecânica do $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Uma amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$  foi moída em almofariz de ágata ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-alm}$ ) de forma semelhante às amostras de  $\text{SnO}_2$  moídas manualmente e a sua atividade fotocatalítica foi testada por meio da degradação de RhB. A FIGURA 5.2 a seguir exhibe os resultados deste ensaio.

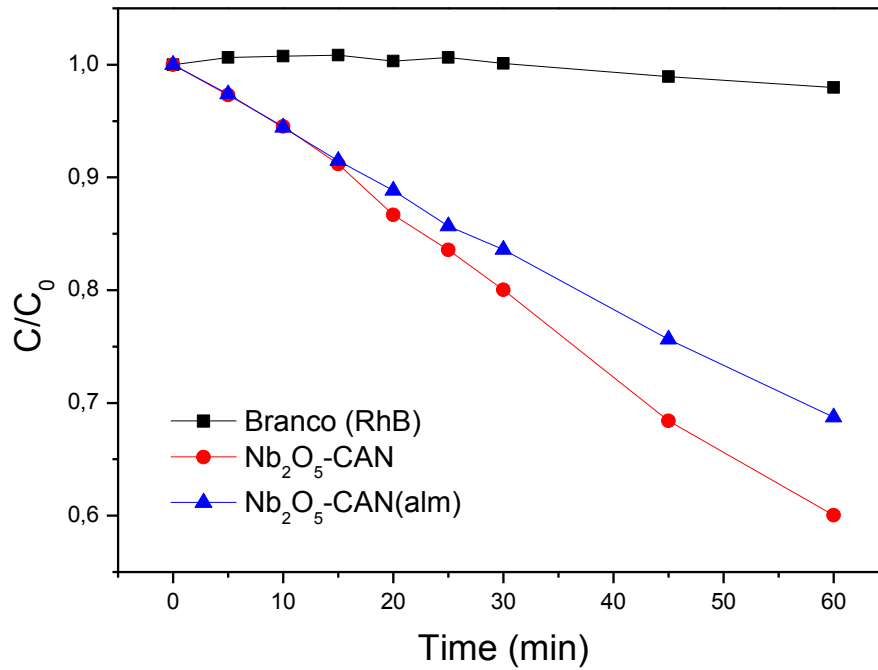


FIGURA 5.2 - Ensaio de degradação fotocatalítica da RhB para avaliação do efeito da moagem na ativação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CAN.

Os resultados do ensaio de fotodegradação mostraram que a moagem não exerce um efeito de ativação na amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CAN e que, ao contrário do observado para o SnO<sub>2</sub>, a moagem diminui a fotoatividade do material. De fato, não era esperado que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fosse ativado mecanicamente como o SnO<sub>2</sub> por efeitos de modificação da superfície, uma vez que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um óxido bastante ácido, com ponto isoelétrico menor que 2,0, e sabe-se que este é um indicativo de alta hidroxilação superficial inerente ao material.

### 5.1.2 Ativação por Tratamento Hidrotérmico

Apesar de a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CAN ser hidrotérmica (125°C por 12 horas), um tratamento adicional foi realizado a 200°C por 4 horas, em condições semelhantes às avaliadas para o SnO<sub>2</sub>. Porém, os dois tratamentos hidrotérmicos, o de síntese e o de ativação, ocorreram em diferentes ambientes



químicos. O tratamento de síntese ocorreu na presença de peróxido de hidrogênio e de todos os íons do complexo amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].n\text{H}_2\text{O}$ ), enquanto o tratamento de ativação foi realizado somente com as partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CAN em água destilada. O resultado do tratamento hidrotérmico de ativação pode ser observado na degradação fotocatalítica da RhB apresentada na FIGURA 5.3 a seguir.

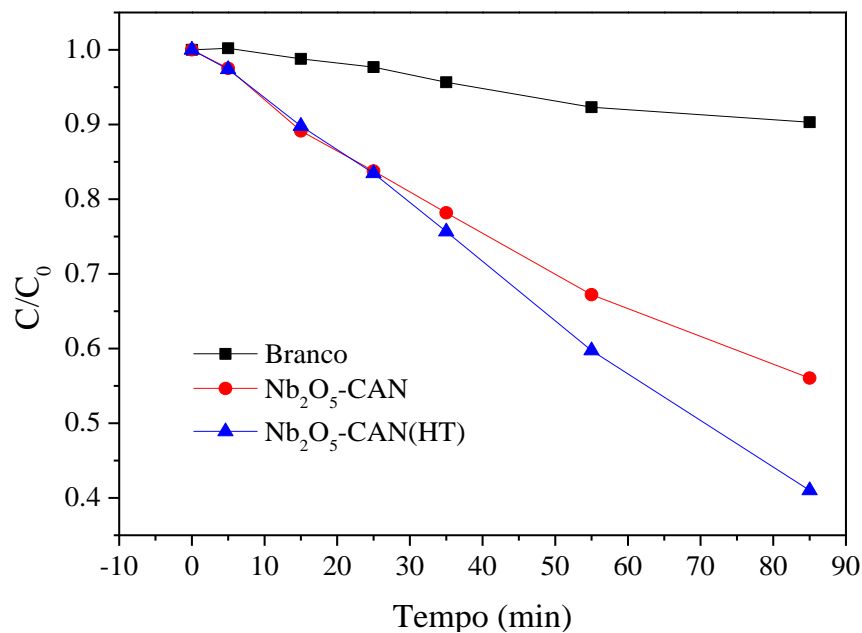


FIGURA 5.3 - Ensaio de degradação fotocatalítica da RhB para avaliação do tratamento hidrotérmico na ativação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -CAN.

O resultado do ensaio de degradação fotocatalítica indicou que o tratamento adicional das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultou num ganho de atividade fotocatalítica ao final dos 85 minutos de exposição à radiação UV, em que a amostra que passou pelo tratamento hidrotérmico adicional degradou aproximadamente 20% a mais do corante. Apesar de LOPES et al. terem definido a temperatura de  $125^\circ\text{C}$  como a condição de síntese mais apropriada à fotodegradação de poluentes orgânicos e que maiores temperaturas de tratamento eram desfavoráveis à aplicação, o aumento da atividade fotocatalítica

após o tratamento hidrotérmico adicional pode ser explicado pela limpeza de contaminantes da superfície do fotocatalisador com o tratamento adicional. Acredita-se que a simples lavagem do óxido após a síntese não tenha sido o suficiente para eliminar as impurezas adsorvidas na superfície do catalisador e que o tratamento hidrotérmico adicional tenha sido favorável à eliminação desses por processos de solubilização. De fato, isto foi comprovado por meio da espectroscopia de infravermelho – FTIR, tendo sido verificada a redução e o desaparecimento de algumas bandas. Os espectros de FTIR das amostras estão apresentados na FIGURA 5.4 e a atribuição das bandas na TABELA 5.1.

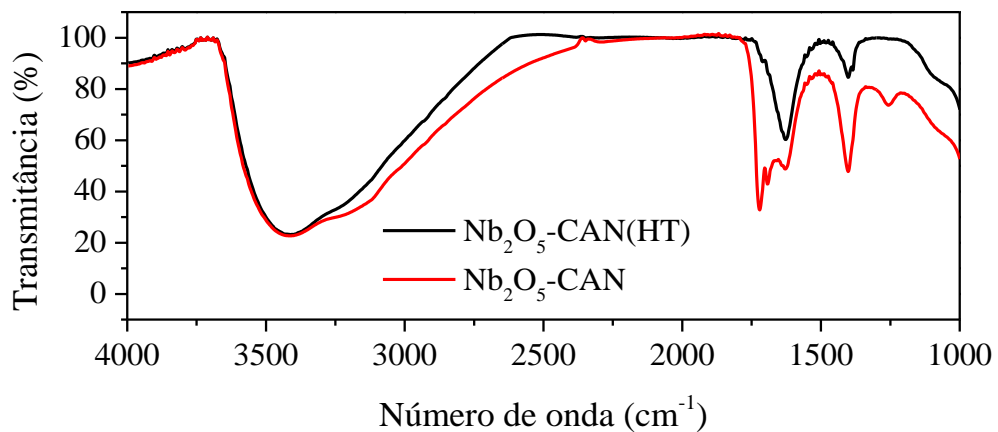


FIGURA 5.4 - Espectros de infravermelho médio (FTIR) das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratada (HT) e não tratada hidrotérmicamente.

TABELA 5.1 - Atribuição das bandas de interesse observadas no espectro de FTIR para as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	3400	3130	1720	1410	1260
Ligação	$\text{H}_2\text{O ads.}$	-OH	C=O	$\text{C}(=\text{O})_2$	N-O

É possível observar no espectro de FTIR da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{HT}$  a diminuição da intensidade das bandas atribuídas aos resíduos de síntese em 1720

e  $1410\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao íon oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) do precursor, e o desaparecimento da banda em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação N-O, resultante da oxidação da amônia a espécies  $\text{NO}_x$ <sup>63</sup>.

## **5.2 Formação de Heteroestruturas de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Avaliação da Atividade Fotocatalítica**

As heteroestruturas  $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas a partir das partículas pré-formadas de  $\text{SnO}_2$  e de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a partir do complexo amoniacal de nióbio<sup>63</sup> -  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].n\text{H}_2\text{O}$ ) apresentadas anteriormente neste trabalho. A síntese consistiu na mistura dos óxidos, moídos em almofariz, nas proporções estipuladas em água destilada, formando uma suspensão diluída, com o tratamento hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}$  por quatro horas. Durante o tratamento o processo de reação consistiu, teoricamente, nas seguintes etapas: difusão das partículas de cada óxido no meio até colisão entre elas, dessorção de ligantes na superfície do material e coalescência após ajuste cristalográfico, como mostrado na FIGURA 5.5, em que, após a colisão, ocorre a formação de um complexo intermediário e, posteriormente, a formação das heteroestruturas.<sup>57, 58</sup> Os difratogramas das heteroestruturas, bem como os óxidos precursores, tratados sob as mesmas condições, estão apresentados na FIGURA 5.6:

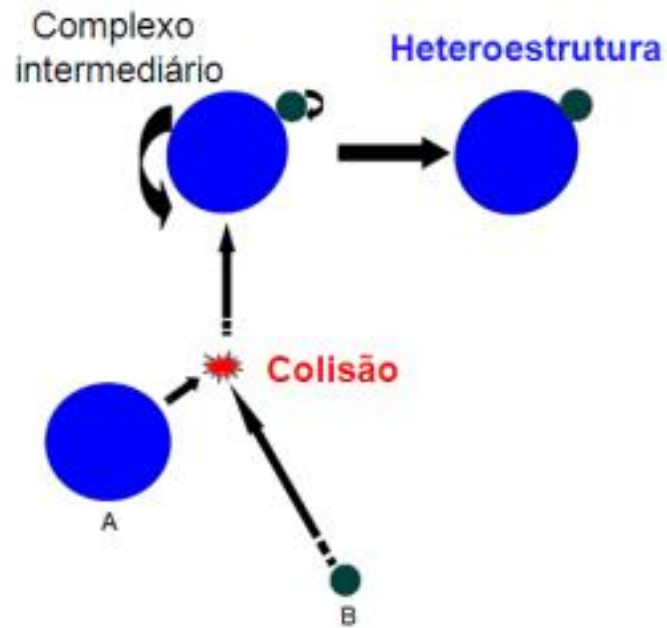


FIGURA 5.5 - Modelo do processo de colisão, coalescência e formação da heteroestrutura.

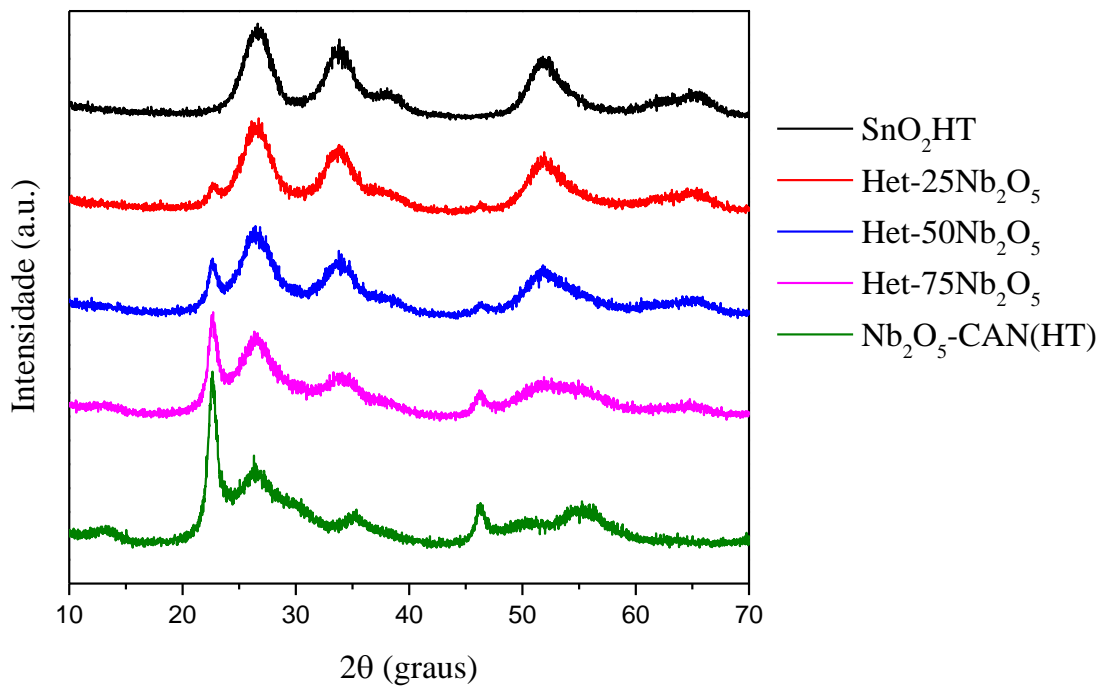


FIGURA 5.6 - Difractogramas de raios X das heteroestruturas sintetizadas em diferentes proporções e de seus óxidos precursores.

A partir dos difratogramas de raios X é possível comprovar a presença das duas fases nas heteroestruturas com intensidades relativas proporcionais à proporção de cada óxido. Mas somente os difratogramas não comprovam a formação de heteroestruturas, uma vez que as misturas físicas dos óxidos apresentariam padrões de difração semelhantes. A comprovação da formação de heteroestruturas pode ser obtida diretamente a partir dos ensaios fotocatalíticos (FIGURA 5.7) em comparação com as atividades das misturas físicas dos óxidos tratados sob as mesmas condições das heteroestruturas.

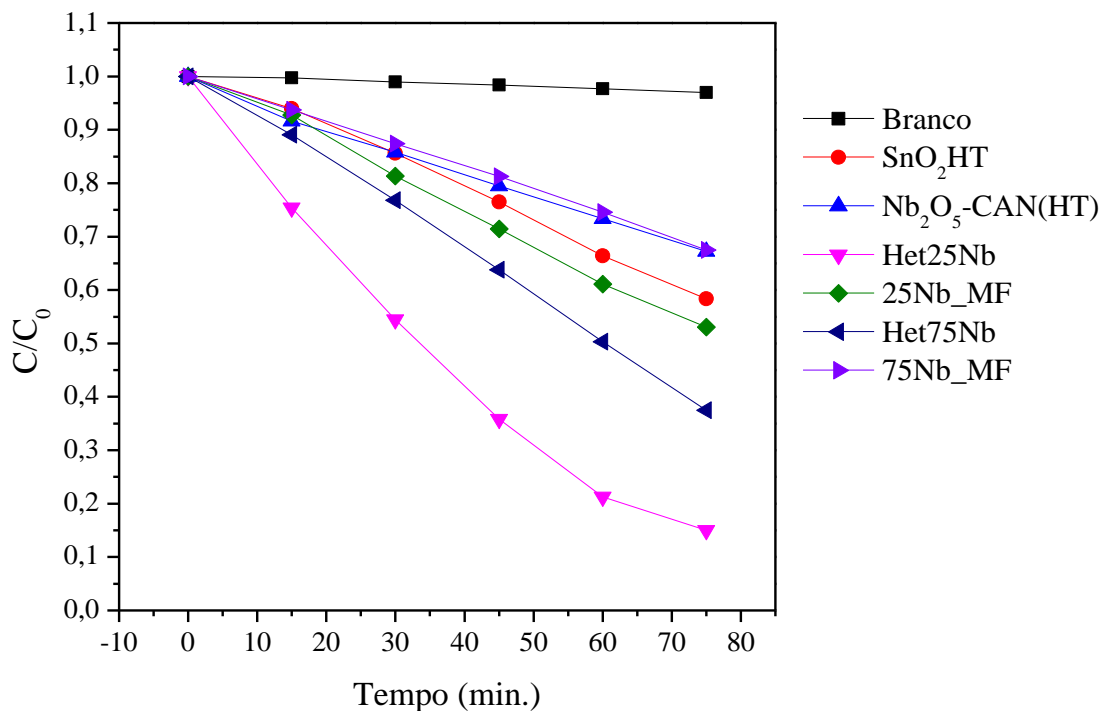


FIGURA 5.7 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB a partir das heteroestruturas (Het), das misturas físicas nas mesmas proporções (MF) e dos óxidos precursores tratados nas mesmas condições.

No ensaio de degradação da RhB percebe-se claramente a maior eficiência das heteroestruturas em comparação às fases isoladas e às misturas físicas. A heteroestrutura com 25% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Het25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foi a amostra que

apresentou maior atividade fotocatalítica, degradando aproximadamente 85% do corante, enquanto a mistura física na mesma proporção levou à degradação de apenas 45% após o mesmo tempo de irradiação. Com 75% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a heteroestrutura ( $\text{Het75Nb}_2\text{O}_5$ ) apresentou o segundo melhor resultado, degradando 30% a mais que a mistura física na mesma proporção entre os óxidos. Os valores das constantes cinéticas da reação de degradação da RhB por ação das heteroestruturas, misturas físicas e fases isoladas estão apresentados na TABELA 5.2. Este resultado é um forte indicativo da formação de heterojunções entre os óxidos, uma vez que claramente há um efeito adicional à atividade fotocatalítica intrínseca de cada óxido. Como discutido anteriormente, considerando-se a heterojunção entre o  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com a excitação do material a partir da luz UV, os elétrons e buracos fotogerados tendem a migrar de um óxido para o outro, aumentando o seu tempo de vida. Com um maior tempo de vida das cargas fotogeradas estas têm tempo hábil de migrar para a superfície do fotocatalisador e promover as reações de interesse e a consequência disto é um aumento nas taxas de reação de oxidação que ocorrem na superfície dos fotocatalisadores. Este tipo de reação pode, portanto, ser usado como critério na avaliação de formação da heterojunção entre os óxidos, uma vez que os outros fatores que poderia influenciar a fotoatividade dos materiais são os mesmos nas fases isoladas e nas misturas físicas, e que todos são provenientes das mesmas sínteses e passaram por tratamentos semelhantes.

TABELA 5.2 - Constantes cinéticas da degradação de RhB por meio das heteroestruturas, misturas físicas e óxidos precursores.

<b>Amostra</b>	<b><math>k_{\text{RhB}} \cdot 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Branco(RhB)</b>	0,042	0,986
<b>SnO<sub>2</sub>HT</b>	0,73	0,972
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>HT</b>	0,52	0,998
<b>Het25Nb</b>	2,6	0,988
<b>25Nb_PM</b>	0,87	0,989
<b>Het75Nb</b>	1,3	0,966
<b>75Nb_PM</b>	0,52	0,992

O efeito da moagem foi avaliado também nas heteroestruturas por meio de ensaios de degradação fotocatalítica de RhB. Para isto, uma fração da amostra de heteroestrutura que apresentou melhores resultados (Het-25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foi moída manualmente em almofariz (Het-25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>M) e sua atividade fotocatalítica foi comparada à da amostra original e aos óxidos precursores nas mesmas condições. Observou-se que a moagem não resultou em ganho de atividade fotocatalítica para as heteroestruturas, mas em perda, uma vez que a amostra de heteroestrutura moída degradou aproximadamente 30% a menos que a amostra original. Esse efeito deletério da moagem para a heteroestrutura pode ser explicado pela possível ruptura de heterojunções devido ao trabalho mecânico realizado, que reduziu a fotoatividade do material a um nível mais baixo, porém comparável ao da amostra SnO<sub>2</sub>HTM. Comparando-se os ensaios de degradação fotocatalítica apresentados nas FIGURAS 5.7 e 5.8, percebe-se que a atividade fotocatalítica da amostra Het25NbHTM aproximou-se à da mistura física dos óxidos (25NbMF), sendo este também um indicativo da possível ruptura de heterojunções.

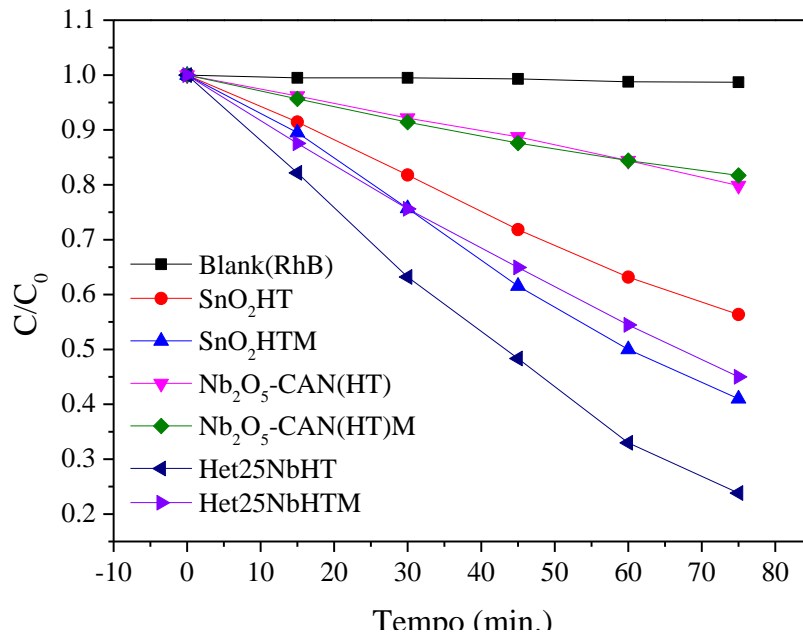


FIGURA 5.8 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB para avaliação do efeito da moagem na heteroestrutura e da moagem posterior ao tratamento hidrotérmico nos óxidos precursores.

A formação de heteroestruturas de  $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sua atividade fotocatalítica também foram avaliadas utilizando-se partículas pré-formadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas por outra rota de síntese, em que o óxido foi obtido a partir do  $\text{NbCl}_5$  como precursor de nióbio, numa adaptação da síntese descrita por UEKAWA et al.<sup>72</sup> (Seção 3.1.3). Os testes preliminares realizados com essas partículas mostraram uma baixa atividade fotocatalítica comparada à do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado a partir do complexo amoniacal de nióbio e, portanto, as alternativas de ativação de superfície apresentadas não foram testadas para estas partículas.

Heteroestruturas foram sintetizadas com essas partículas utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CAN}$ . A FIGURA 5.9 apresenta os difratogramas de raios-X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PN}$ , do  $\text{SnO}_2\text{HT}$  e da heteroestrutura formada a partir deles com 50% de cada óxido ( $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}(1:1)$ ). É possível perceber claramente a presença das duas fases no difratograma da heteroestrutura.



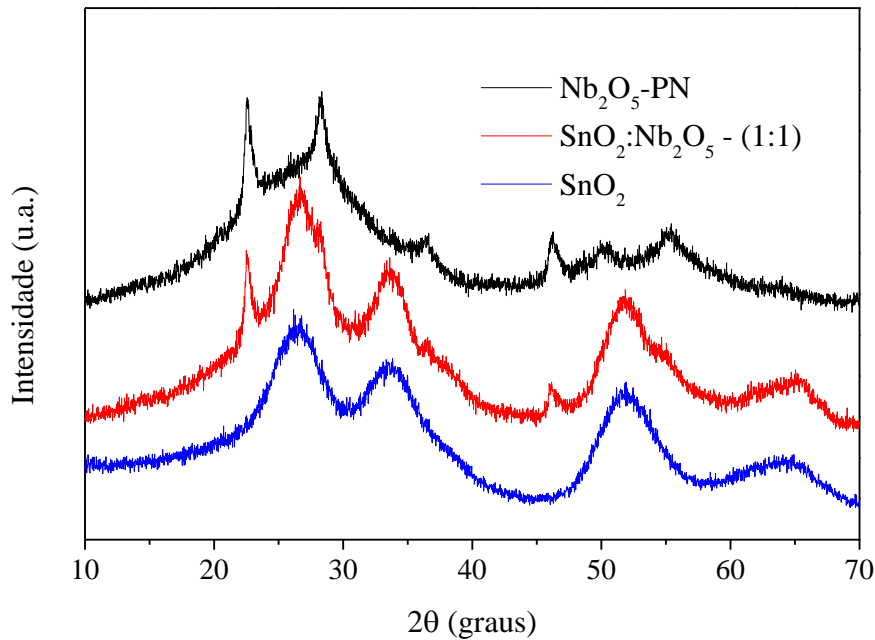


FIGURA 5.9 - Difractogramas de raios-X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN e da heteroestrutura com o  $\text{SnO}_2$  na proporção de 50% de cada óxido.

As heteroestruturas foram sintetizadas em diferentes proporções, variando-se de 20 a 80% de cada óxido, conforme pode ser observado na TABELA 5.3. Os ensaios de degradação fotocatalítica de RhB a partir das heteroestruturas e das fases isoladas (FIGURA 5.10) mostraram que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN apresenta atividade fotocatalítica muito baixa, degradando em torno de 30% da RhB em 3 horas de iluminação. A sua baixa atividade fotocatalítica justifica a tendência observada para as heteroestruturas, uma vez que as maiores proporções de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN resultaram nas heteroestruturas menos ativas. O  $\text{SnO}_2$  só não foi mais ativo que a Het1, mas o ganho de fotoatividade foi baixo comparado à fase isolada e não é possível afirmar que seja devido à formação de heterojunções. Além disso, a partir desses resultados, podemos concluir que as características estruturais e superficiais das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem influenciar a viabilidade de formação de heteroestruturas com o  $\text{SnO}_2$ .

TABELA 5.3 - Nomes e composição das heteroestruturas sintetizadas a partir do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN e do  $\text{SnO}_2$

Nome	% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% $\text{SnO}_2$
Het1	20	80
Het2	33	66
Het3	50	50
Het4	66	33
Het5	80	20

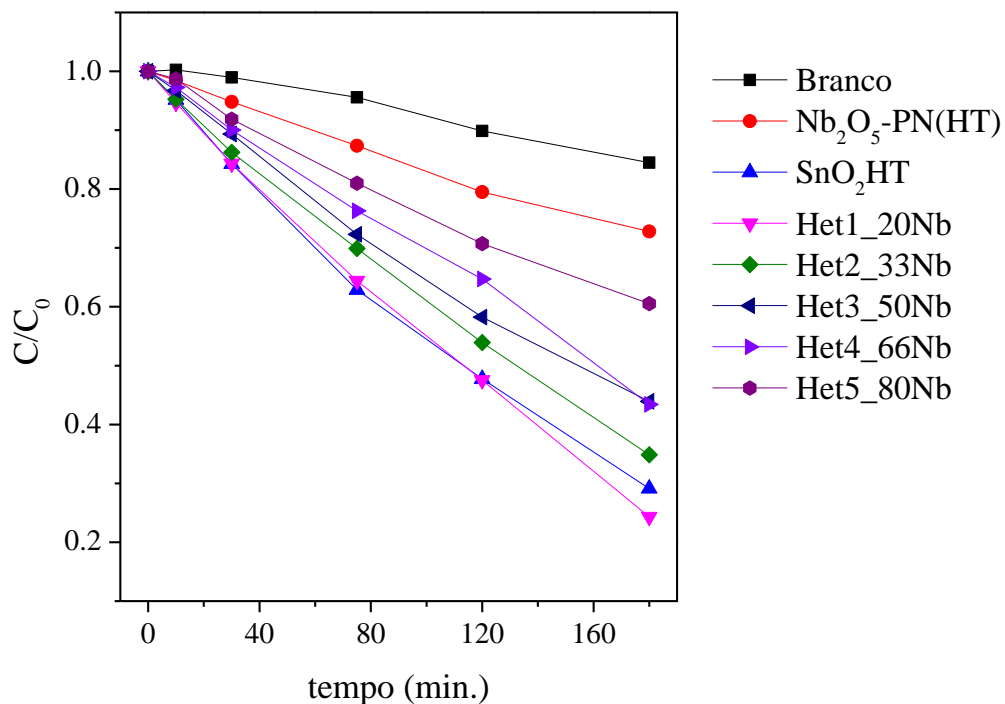


FIGURA 5.10 - Ensaio de degradação fotocatalítica de RhB a partir do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -PN e das heteroestruturas sintetizadas a partir dele.

As duas rotas de síntese empregadas para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são semelhantes e têm como etapas intermediárias a formação do peroxo complexo de nióbio e a sua decomposição via tratamento hidrotérmico para formação do óxido. Pode-se concluir, portanto, que a natureza do precursor, representada pelo seu contraíon,

é uma variável relevante para a atividade fotocatalítica do material e também para a viabilidade de formação de heteroestruturas. No entanto, mais caracterizações seriam necessárias para a determinação dos fatores determinantes para baixa atividade fotocatalítica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PN}$  e da sua viabilidade para formação de heteroestruturas.

## 6 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a conclusão de que as características de superfície são determinantes nas propriedades fotocatalíticas do SnO<sub>2</sub> sintetizado pelo método empregado. Foi possível concluir também que, apesar de o SnO<sub>2</sub> não ser capaz de reduzir o oxigênio molecular para diminuir a taxa de recombinação, bons resultados puderam ser obtidos somente com a ativação de sua superfície. Dentre as principais observações tem-se que:

- O processamento por moagem tem papel fundamental na ativação do SnO<sub>2</sub> como fotocatalisador devido à geração de defeitos na superfície do óxido, que são potenciais novos sítios catalíticos.
- A ativação mecânica do SnO<sub>2</sub> está intimamente ligada à presença de grupos OH e água adsorvidos na superfície, devido à geração de defeitos, que aumentam a quantidade de grupos OH quimissorvidos e, conseqüentemente, afeta o perfil de adsorção de água dos materiais.
- O SnO<sub>2</sub> também pode ser ativado por meio de tratamento hidrotérmico, somente com água, devido, provavelmente, à maior hidroxilação da superfície.
- A ativação da superfície por meio da moagem é mais efetiva que o tratamento hidrotérmico, e a combinação dos dois efeitos demonstrou que o tratamento hidrotérmico suprime a ativação obtida com a moagem.
- A formação de heteroestruturas do tipo SnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi viável a partir do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CAN. As heteroestruturas apresentaram maior atividade fotocatalítica que as fases isoladas e misturas físicas, demonstrando a provável heterojunção entre as fases.

## 7 Sugestões para Trabalhos Futuros

As conclusões deste trabalho sugerem uma série de experimentos futuros para a melhor compreensão dos fenômenos observados e para a aplicação dos conhecimentos adquiridos a outros materiais. Entre os possíveis trabalhos estão:

- Avaliação da formação de defeitos na superfície devido à ativação mecânica por meio de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)
- Avaliação da formação de heteroestruturas com o SnO<sub>2</sub> em reação de estado sólido, por meio de moagem.
- Aplicação da ativação mecânica a outros fotocatalisadores.

## 8 Referências Bibliográficas.

1. FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. D. & SCHMACHTENBERG, N., "processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental". REGET, **18** (1), 79, 2014.
2. LOPES, O. F.; DE MENDONCA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C. & RIBEIRO, C., "Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application in heterogeneous photocatalysis". Quim. Nova, **38** (1), 106, 2015.
3. SILVA, C. G. A. D. & COLLINS, C. H., "Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes". Quím. Nova, **34**, 665, 2011.
4. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. M., "Photochemical processes for water treatment". Chem. Rev., **93** (2), 671, 1993.
5. AKSU, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review". Process Biochem., **40** (3), 997, 2005.
6. BASHEER, C.; NARASIMHAN, K.; YIN, M.; ZHAO, C.; CHOOOLANI, M. & LEE, H. K., "Application of micro-solid-phase extraction for the determination of persistent organic pollutants in tissue samples". J. Chromatogr. A, **1186** (1), 358, 2008.
7. DE MORAIS, J. L. & ZAMORA, P. P., "Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates". J. Hazard. Mater., **123** (1), 181, 2005.
8. TABRIZI, G. B. & MEHRVAR, M., "Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances". J. Environ. Sci. Heal. A, **39** (11-12), 3029, 2004.
9. NEYENS, E. & BAEYENS, J., "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". J. Hazard. Mater., **98** (1), 33, 2003.
10. BRITO, N. N. & SILVA, V. B. M., "Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental". REEC; **3** (1), 2012.

11. PUPO NOGUEIRA, R. F. & GUIMARÃES, J. R., "Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system". *Water Res.*, **34** (3), 895, 2000.
12. FUJISHIMA, A. & HONDA, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature*, **238**, 37, 1972.
13. NAKATA, K. & FUJISHIMA, A., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications". *J. Photochem. Photobio. C*, **13** (3), 169, 2012.
14. PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J. & ESPLUGAS, S., "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review". *Appl. Catal. B-Environ.*, **47** (4), 219, 2004.
15. RAUF, M. A. & ASHRAF, S. S., "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution". *Chem. Eng. J.*, **151** (1), 10, 2009.
16. HENDERSON, M. A., A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, **66** (6-7), 185, 2011.
17. HERRMANN, J. M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catal. Today*, **53** (1), 115, 1999.
18. MOHAMED, R. M.; MCKINNEY, D. L. & SIGMUND, W. M., "Enhanced nanocatalysts". *Mat. Sci. Eng. R.*, **73** (1), 1, 2012.
19. TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A. & AMAL, R., "Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors". *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (5), 629, 2012.
20. GRATZEL, M., "Photoelectrochemical cells". *Nature*, **414** (6861), 338, 2001.
21. AKPAN, U. G. & HAMEED, B. H., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review". *J. Hazard. Mater.*, **170** (2), 520, 2009.
22. WANG, Y.; HAO, Y.; CHENG, H.; MA, J.; XU, B.; LI, W. & CAI, S., "The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> electrode". *J. Mater. Sci.*, **34** (12), 2773, 1999.

23. DE MENDONCA, V. R. & RIBEIRO, C., "Influence of TiO<sub>2</sub> morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis". *Appl. Catal. B-Environ.*, **105** (3-4), 298, 2011.
24. GERISCHER, H. & HELLER, A., "The role of oxygen in photooxidation of organic-molecules on semiconductor particles". *J. Phys. Chem.-US.*, **95** (13), 5261, 1991.
25. Vinodgopal, K. & Kamat, P. V., "Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo-dye using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled semiconductor thin-films". *Environ. Sci. Technol.*, **29** (3), 841, 1995.
26. MOURAO, H.; AVANSI, W. & RIBEIRO, C., "Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B". *Mater. Chem. Phys.*, **135** (2-3), 524, 2012.
27. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. D.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C., "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". *Quím. Nova*, **32**, 2181, 2009.
28. PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W. & CHOI, W., "Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications". *J. Photochem. Photobio. C*, **15** (Supplement C), 1, 2013.
29. BANDARA, J. & RANASINGHE, R. A. S. S., "The effect of MgO coating on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> for the degradation of chlorophenol and textile colorants; the correlation between the photocatalytic activity and the negative shift of flatband potential of SnO<sub>2</sub>". *Appl. Catal. A-General*, **319** (Supplement C), 58, 2007.
30. LIU, G.; WANG, L. Z.; YANG, H. G.; CHENG, H. M. & LU, G. Q., "Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring". *J. Mater. Chem.*, **20** (5), 831, 2010.
31. KIM, S. P.; CHOI, M. Y. & CHOI, H. C., "Photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in methylene blue degradation". *Mater.Res. Bull.*, **74** (Supplement C), 85, 2016.
32. ELANGO, G. & ROOPAN, S. M., "Efficacy of SnO<sub>2</sub> nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye". *J. Photochem. Photobio. B*, **155** (Supplement C), **34**, 2016.



33. ZHENG, L.; ZHENG, Y.; CHEN, C.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K. & ZHU, J., "Network Structured SnO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity". *Inorg. Chem.*, **48** (5), 1819, 2009.
34. ZHANG, Z.; SHAO, C.; LI, X.; ZHANG, L.; XUE, H.; WANG, C. & LIU, Y., "Electrospun Nanofibers of ZnO–SnO<sub>2</sub> Heterojunction with High Photocatalytic Activity". *J. Phys. Chem. C*, **114** (17), 7920, 2010.
35. ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; NACEUR, B. & NOUREDDINE, B., "SnO<sub>2</sub> foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis". *J. Alloy. Compd.*, **679**, 408, 2016.
36. HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y. & BAHNEMANN, D. W., "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95** (1), 69, 1995.
37. FOX, M. A. & DULAY, M. T., "Heterogeneous photocatalysis". *Chem. Rev.*, **93** (1), 341, 1993.
38. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. & YATES, J. T., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chem. Rev.*, **95** (3), 735, 1995.
39. BUYANOV, R. A.; MOLCHANOV, V. V. & BOLDYREV, V. V., "Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity". *Catal. Today*, **144** (3), 212, 2009.
40. VLADIMIR, V. B., "Mechanochemistry and mechanical activation of solids". *Russ. Chem. Rev.*, **75** (3), 177, 2006.
41. PIERMATTEI, A.; KARTHIKEYAN, S. & SIJBESMA, R. P., "Activating catalysts with mechanical force". *Nat. Chem.*, **1**, 133, 2009.
42. XU, C.; DE, S.; BALU, A. M.; OJEDA, M. & LUQUE, R., "Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications". *Chem. Commun.*, **51** (31), 6698, 2015.
43. MOLCHANOV, V. V.; BUYANOV, R. A.; TSYBULYA, S. V.; KRYUKOVA, G. N.; SHMAKOV, A. N.; BORONIN, A. I. & VOLODIN, A. M., "Effect of Mechanochemical Activation on the Catalytic Properties of Zinc Oxide". *Kinet. Catal.*, **45** (5), 684, 2004.

44. SHOUMKOVA, A. & STOYANOVA, V., "Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station "Maritsa 3", Bulgaria". *Fuel*, **103** (Supplement C), 533, 2013.
45. SANO, T.; TSUTSUI, S.; KOIKE, K.; HIRAKAWA, T.; TERAMOTO, Y.; NEGISHI, N. & TAKEUCHI, K., "Activation of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase". *J. Mater. Chem. A*, **1** (21), 6489, 2013.
46. CHOUDHARY, V. R.; BANERJEE, S. & UPHADE, B. S., "Activation by hydrothermal treatment of low surface area ABO<sub>3</sub>-type perovskite oxide catalysts". *Appl. Catal. A-General*, **197** (2), L183, 2000.
47. YU, J.; YU, H.; CHENG, B.; ZHOU, M. & ZHAO, X., "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder (P25) by hydrothermal treatment". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **253** (1), 112, 2006.
48. MOURÃO, H. A. J. L.; AVANSI, W.; OLIVEIRA, J. E.; FIRMIANO, E. S. & RIBEIRO, C., "A Study of the Precursors and Photoactivity of Nanostructures of Ti Oxides Synthesized by the Alkaline Hydrothermal Method". *Sci. Adv. Mater.*, **5** (1), 71, 2013.
49. ZHANG, Z. P.; SUN, H. P.; SHAO, X. Q.; LI, D. F.; YU, H. D. & HAN, M. Y., "Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures". *Adv. Mater.*, **17** (1), 42, 2005.
50. ZHENG, H. Y.; LI, Y. J.; LIU, H. B. A.; YIN, X. D. & LI, Y. L., "Construction of heterostructure materials toward functionality". *Chem. Soc. Rev.*, **40** (9), 4506, 2011.
51. HUANG, X.; SHANG, L.; CHEN, S.; XIA, J.; QI, X. P.; WANG, X. C.; ZHANG, T. R. & MENG, X. M., "Type-II ZnO nanorod-SnO<sub>2</sub> nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties". *Nanoscale*, **5** (9), 3828, 2013.
52. KAMAT, P. V., "Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design". *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (5), 663, 2012.
53. DE CASTRO, I. A.; AVANSI, W. & RIBEIRO, C., "WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties". *Crystengcomm*, **16** (8), 1514, 2014.

54. WANG, Y.; WANG, Q.; ZHAN, X.; WANG, F.; SAFDAR, M. & HE, J., "Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review". *Nanoscale*, **5** (18), 8326, 2013.
55. TADA, H.; HATTORI, A.; TOKIHISA, Y.; IMAI, K.; TOHGE, N. & ITO, S., "A patterned-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer type photocatalyst". *J. Phys. Chem. B*, **104** (19), 4585, 2000.
56. WANG, C. H.; SHAO, C. L.; ZHANG, X. T. & LIU, Y. C., "SnO<sub>2</sub> Nanostructures-TiO<sub>2</sub> Nanofibers Heterostructures: Controlled Fabrication and High Photocatalytic Properties". *Inorg. Chem.*, **48** (15), 7261, 2009.
57. DE MENDONCA, V. R.; LOPES, O. F.; FREGONESI, R. P.; GIRALDI, T. R. & RIBEIRO, C., "TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance". *Appl. Surf. Sci.*, **298**, 182, 2014.
58. DE MENDONCA, V. R.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; NIEDERBERGER, M. & RIBEIRO, C., "Heterostructure formation from hydrothermal annealing of preformed nanocrystals". *J. Mater. Chem. A*, **3** (5), 2216, 2015.
59. NOWAK, I. & ZIOLEK, M., "Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis". *Chem. Rev.*, **99** (12), 3603, 1999.
60. FURUKAWA, S.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K. & TANAKA, T., "Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Hydrocarbons over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>". *J. Phys. Chem. C*, **115** (39), 19320, 2011.
61. FURUKAWA, S.; OHNO, Y.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K. & TANAKA, T., Selective Amine Oxidation Using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalyst and O<sub>2</sub>. *Acs Catal.*, **1** (10), 1150, 2011.
62. PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O. & COSTA, L. L., "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation". *Appl. Catal. B-Environ.*, **82** (3-4), 219, 2008.
63. LOPES, O. F.; PARIS, E. C. & RIBEIRO, C., "Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study". *Appl. Catal. B-Environ.*, **144**, 800, 2014.

64. ZIOLEK, M., "Niobium-containing catalysts - the state of the art". *Catal. Today*, **78** (1-4), 47, 2003.
65. LI, L. H.; DENG, J. X.; YU, R. B.; CHEN, J.; WANG, Z. & XING, X. R., "Niobium pentoxide hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity". *J. Mater. Chem. A*, **1** (38), 11894, 2013.
66. XU, Y. & SCHOONEN, M. A. A., "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals". *Am. Mineral.*, **85** (3-4), 543, 2000.
67. FIZ, R.; HEMANDEZ-RAMIREZ, F.; FISCHER, T.; LOPEZ-CONESA, L.; ESTRADE, S.; PEIRO, F. & MATHUR, S., "Synthesis, Characterization, and Humidity Detection Properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods and SnO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Heterostructures". *J. Phys. Chem. C*, **117** (19), 10086, 2013.
68. RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; GIRALDI, T. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. & LEITE, E. R., "Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis". *J. Phys. Chem. B*, **108** (40), 15612, 2004.
69. LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; BELTRAN, A. & ANDRES, J., "Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature". *Appl. Phys. Lett.*, **83** (8), 1566, 2003.
70. GIRALDI, T. R. "Contribuição Da Química Coloidal Para Novas Estratégias De Deposição De Filmes Finos De Óxidos: Um Estudo No Sistema SnO<sub>2</sub>:Sb". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 124 p
71. LOPES, O. F. "Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Estudo de suas Propriedades Fotocalíticas". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Dissertação de mestrado, 74 p
72. UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y. J. & KAKEGAWA, K., "Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol". *J. Colloid and Interf. Sci.*, **264** (2), 378, 2003.
73. LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R., "Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions". *Chem. Phys.*, **328** (1-3), 229, 2006.

74. CULLITY, B. D., Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley: 1967. cap. 9.
75. TAKEUCHI, M.; MARTRA, G.; COLUCCIA, S. & ANPO, M., "Investigations of the Structure of H<sub>2</sub>O Clusters Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Surfaces by Near-Infrared Absorption Spectroscopy". J. Phys. Chem. B, **109** (15), 7387, 2005.
76. PERRY, R. B., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Second Edition (Hiemenz, P. C.). J. Chem. Educ., **64** (12), A328, 1987.
77. ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K., "Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique". Electrochem. Commun., **2** (3), 207, 2000.
78. GIRALDI, T. R. "Contribuição Da Química Coloidal Para Novas Estratégias De Deposição De Filmes Finos De Óxidos: Um Estudo No Sistema SnO<sub>2</sub>:Sb". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 124 p
79. OLIVEIRA, C. R. D. "Estudo em Crescimento Orientado de Nanocristais em Colóides". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 86 p.
80. DE MENDONÇA, V. R. "Estudos Sobre a Síntese e Propriedades Fotocatalíticas de Heteroestruturas de Óxidos Metálicos: o Caso do TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 100 p.
81. NIEDERBERGER, M. & PINNA, N., Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application. Springer: London, 2009; p 216-220.
82. WU, N. L.; HWANG, J. Y.; LIU, P. Y.; HAN, C. Y.; KUO, S. L.; LIAO, K. H.; LEE, M. H. & WANG, S. Y., "Synthesis and characterization of Sb-doped SnO<sub>2</sub> xerogel electrochemical capacitor". J. Electrochem. Soc., **148** (6), A550, 2001.
83. WU, S. S.; CAO, H. Q.; YIN, S. F.; LIU, X. W. & ZHANG, X. R., "Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO<sub>2</sub> nanocrystals". J. Phys. Chem. C, **113** (41), 17893, 2009.

84. CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J. & HOFFMANN, M. R., "Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids". *Environ. Sci. Technol.*, **28** (5), 786, 1994.
85. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catal. Today*, **53** (1), 51, 1999.
86. ISHIBASHI, K.-I.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K., "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst". *J. Photochem. Photobio. A*, **134** (1), 139, 2000.
87. CAO, J.; LUO, B.; LIN, H.; XU, B. & CHEN, S., "Thermodecomposition synthesis of WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties". *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112** (Supplement C), 288, 2012.
88. TAKEUCHI, M.; SAKAMOTO, K.; MARTRA, G.; COLUCCIA, S. & ANPO, M., "Mechanism of Photoinduced Superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Surface". *J. Phys. Chem. B*, **109** (32), 15422, 2005.
89. POPESCU, D. A.; HERRMANN, J.-M.; ENSUQUE, A. & BOZON-VERDURAZ, F., "Nanosized tin dioxide: Spectroscopic (UV-VIS, NIR, EPR) and electrical conductivity studies". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (12), 2522, 2001.
90. CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D., *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley: 1996. p. 156.