

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

**SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
HETEROESTRUTURAS TiO₂/SnO₂**

Vagner Romito de Mendonça*

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

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

***bolsista CNPq**

São Carlos - SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M539sp Mendonça, Vagner Romito de.
Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas
TiO₂/SnO₂ / Vagner Romito de Mendonça. -- São Carlos :
UFSCar, 2014.
100 f.

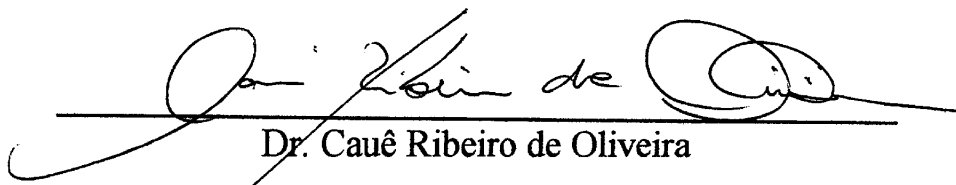
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

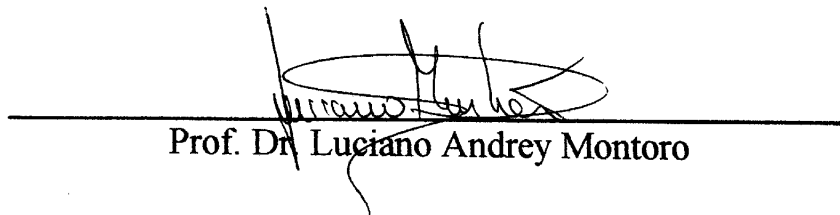
1. Físico-química. 2. Síntese química. 3. Fotocatálise. 4.
Óxidos metálicos. I. Título.

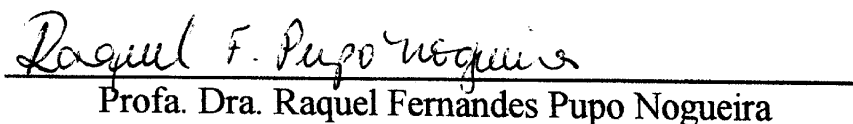
CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

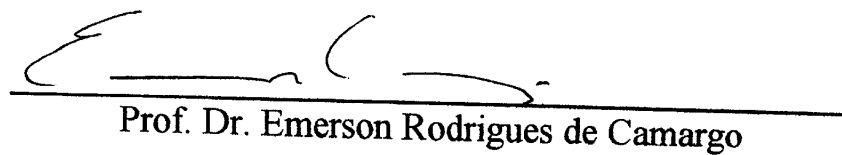
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Vagner Romito de Mendonça, realizada em 14 de março de 2014:


Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira


Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro


Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira


Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo


Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

“A educação tem raízes amargas, mas seus frutos são doces.”

Aristóteles

“Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações. Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos.”

Albert Einstein

“Se a educação sozinha não pode transformar a sociedade, tampouco sem ela a sociedade muda.”

Paulo Freire

Dedico este trabalho à minha família, em especial meus pais Helena e Didice.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos acompanha mesmo sem nosso pedido;

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação e, principalmente, pela amizade construída;

Ao Prof. Markus Niederberger, que me recebeu e me concedeu todo o suporte necessário durante minha estadia sob sua supervisão na ETH – Zurique/Suíça;

À UFSCar, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de poder realizar meus estudos de pós-graduação;

À EMBRAPA/CNPDIA e todo seu corpo técnico-científico, pela estrutura fornecida para o desenvolvimento destes estudos;

Ao CNPq pela bolsa concedida e suporte em diversos projetos paralelos que possibilitaram a execução de importantes análises.

À FAPESP por seu apoio através do CEPID, e Petrobras pelo suporte financeiro ao Laboratório de Nanocaracterização da UFSCar, por possibilitarem diversas análises aqui contidas;

Ao Dr. Raul Arenal do Laboratório de Microscopia Avançada da Universidade de Zaragoza/Espanha, por toda ajuda durante o curto período em que lá estive.

À Marta Akemi Fujita, impossível traduzir em palavras o seu significado em minha vida;

Aos meus amigos de longa data Ulisses, Leonardo e Carlos. Neles encontrei o sentido da palavra amizade;

Aos Doutores Waldir, Henrique e Cleocir, sempre dispostos a ajudar;

Aos amigos da Embrapa, em especial ao Osmando, pela frutífera parceria, e Elaine, pelas discussões e conselhos nem sempre precisos, mas sempre úteis;

Ao Renato Lajaram, Thiago Faheina e Fábio Plotegher. A Banda 13/8 foi a melhor opção para necessária distração nestes anos.

A todos os outros amigos e familiares que fizeram parte desta caminhada;

E, finalmente, aos meus pais e irmão, que sempre estiveram e sempre estarão comigo, independente do que acontecer.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Valores de parâmetros de rede e ângulo de difração em diversas direções cristalográficas para o TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo.	7
TABELA 3.1 – Identificação das amostras e proporção entre os óxidos.	21
TABELA 4.1 – Domínios de coerência cristalográfica referentes ao TiO_2	34
TABELA 4.2 – Constante de velocidade e área superficial específica das heteroestruturas e TiO_2 precursor.	45

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Sequência de eventos após excitação de um semicondutor: 1) formação das cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+), pela absorção de um fóton ($h\nu > E_{bg}$); 2) recombinação das cargas e liberação de energia na forma de fótons ou fônons; 3) transferência dos e^- da BC para aceptores ligados à superfície do semicondutor (geralmente o O_2); 4) Formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV.....	2
FIGURA 1.2 – Heteroestrutura composta por ZnO e SnO ₂ . É perceptível na imagem a interface definida entre os óxidos. ¹⁶	5
FIGURA 1.3 – Diferentes tipos de heterojunções. 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; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade.....	5
FIGURA 1.4 – Esquema mostrando níveis energéticos na formação de heterojunção entre TiO ₂ anatásio e SnO ₂ rutilo (grandezas fora de escala). ²⁹	8
FIGURA 1.5 – Gráfico mostrando a variação da energia livre de um núcleo durante a formação de uma partícula. Os processos são esquematizados na forma de reações químicas na parte inferior da Figura.	10
FIGURA 1.6 – Ilustração dos mecanismos de crescimento cristalino. a) <i>Maturação de Ostwald</i> , as partículas grandes crescem à custa das menores. b) <i>Coalescência Orientada</i> , a estrutura resultante é, geralmente, anisotrópica..	13
FIGURA 3.1 – Reator hidrotérmico convencional e seus componentes.	17
FIGURA 3.2 – Sistema reator de micro-ondas <i>CEM Discover</i> . a) Monitoramento das condições de reação em tempo real; b) reator hidrotérmico; c) tubo para reação pressurizada em pequenos volumes (máximo de 10 mL).	18
FIGURA 3.3 – Esquema de síntese das heteroestruturas TiO ₂ /SnO ₂ . a) método sol gel hidrolítico; b) método dos precursores poliméricos.	20
FIGURA 3.4 – Imagem do fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos.....	28

FIGURA 3.5 – Reação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e ácido tereftálico, gerando o composto fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico.....	30
FIGURA 3.6 – Esquema da montagem do experimento para detecção da formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ durante irradiação com luz UV.....	31
FIGURA 4.1 – Padrão de DRX das amostras sintetizadas. Os picos foram identificados de acordo com as fichas cristalográficas PDF #41-1445 para SnO_2 rutilo, e PDF #21-1272 para TiO_2 anatásio.	33
FIGURA 4.2 – Espectros Raman das heteroestruturas sintetizadas.	35
FIGURA 4.3 – Imagens de MEV e espectros de EDX para as amostras sintetizadas pelo método sol gel hidrolítico. a) e b) Hid1; c) e d) Hid3.	37
FIGURA 4.4 – Imagens de MEV e espectros de EDX para as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. a) e b) Prec1; c) e d) Prec3.....	38
FIGURA 4.5 – Imagens de HRTEM de heteroestruturas sintetizadas. Em destaque são mostradas as distâncias interplanares referentes ao SnO_2	39
FIGURA 4.6 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV. A Referência utilizada foi o TiO_2 precursor. Proporções em massa de SnO_2 : 1 - 18,4%; 2 - 47,4%; 3 - 64,3%. a) amostras Prec; b) amostras Hid; c) Espectro de absorção no UV-visível da RhB durante irradiação.....	41
FIGURA 4.7 – Gráfico mostrando a fotoatividade por unidade de área para as heteroestruturas.	45
FIGURA 4.8 – Ensaio de detecção da formação dos radicais $\cdot\text{OH}$. a) espectros de luminescência do produto ácido 2-hidroxitereftálico obtidos em diferentes tempos de reação; b) gráfico do máximo de intensidade ($\lambda = 425\text{nm}$) pelo tempo de reação.....	47
FIGURA 4.9 – Gráfico mostrando a capacidade de geração de radical hidroxila por unidade de área para as heteroestruturas.	49
FIGURA 4.10 – Espectros de PL dos óxidos isolados e das heteroestruturas. a) TiO_2 (amostra referência) e SnO_2 ; b) amostras Prec; c) amostras Hid.	52

FIGURA 4.11 – Espectros de FTIR das heteroestruturas sintetizadas. a) amostras Prec; b) amostras Hid.....	53
FIGURA 4.12 – Gráfico mostrando a concentração de grupos OH superficiais por unidade de área superficial das heteroestruturas.	56
FIGURA 4.13 – Difractogramas dos óxidos precursores. a) SnO ₂ rutilo (PDF #41-1445); b) TiO ₂ anatásio (PDF #21-1272).....	57
FIGURA 4.14 – Imagens de MET dos óxidos precursores. a) SnO ₂ rutilo; b) TiO ₂ anatásio.	59
FIGURA 4.15 – Distribuição de tamanho de partículas para os óxidos precursores das heteroestruturas. a) SnO ₂ ; b) TiO ₂	59
FIGURA 4.16 – Esquema mostrando o processo de colisão, coalescência e formação da heteroestrutura.	63
FIGURA 4.17 – Esquema mostrando a relação de raio das partículas.....	64
FIGURA 4.18 – Imagens de MET e análises de EDX em diferentes pontos da amostra tratadas a 150 °C por 1h. a) e b) 20% m/m SnO ₂ ; c) 50% m/m SnO ₂ . .	67
FIGURA 4.19 – Imagens de HRTEM das heteroestruturas contendo 20% em massa de SnO ₂ e tratadas por 1h. a) 150 °C; b)175 °C.	69
FIGURA 4.20 – Imagens de MET das heteroestruturas obtidas por tratamento hidrotérmico convencional. a) Imagem de baixa magnificação mostrando a dispersão do SnO ₂ por sobre o TiO ₂ ; b) Imagem mostrando pontos de possíveis formação de heterojunção TiO ₂ /SnO ₂ em uma única partícula de TiO ₂ . As setas vermelhas indicam a coalescência de partículas de SnO ₂ ; c) Imagem de alta resolução mostrando um ponto de possível formação de heterojunção, indicado pela seta vermelha, entre os diferentes óxidos.	71
FIGURA 4.21 – Alinhamento de bandas para a heteroestrutura do tipo 2 TiO ₂ /SnO ₂ , formação dos radicais [•] OH, reação destes com o ácido tereftálico e detecção do produto ácido 2-hidroxitereftálico.	73
FIGURA 4.22 – Detecção da formação de radicais [•] OH pelas heteroestruturas. a) espectro de luminescência contínuo do produto ácido 2-hidroxitereftálico em	

diferentes tempos de reação; b) gráfico do máximo de intensidade ($\lambda = 425\text{nm}$) pelo tempo de reação.....	75
FIGURA 4.23 – Relação entre variáveis que influenciam na resposta do teste e quantidade de SnO_2	77
FIGURA 4.24 – Gráfico mostrando a relação entre k_{OH} e % m/m de SnO_2	78
FIGURA 4.25 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO_2 e heteroestruturas contendo 10% em massa de SnO_2	80
FIGURA 4.26 – a) Valores de k_{OH} em diferentes períodos de reação para as heteroestruturas e TiO_2 puro tratados nas mesmas condições; b) Gráfico da concentração de P em função do tempo t (Equação 4.32). Na figura são mostrados os limites de [P] nos extremos de $t \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$	82
FIGURA 4.27 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO_2 heteroestruturas contendo 20% m/m de SnO_2 tratadas em diferentes períodos de tempo.	85
FIGURA 4.28 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO_2 e heteroestruturas contendo 20% m/m de SnO_2	86
FIGURA 4.29 – Espectros de FTIR do TiO_2 precursor e deste óxido tratado hidrotermicamente (200 °C/64h).	87
FIGURA 4.30 – Relação entre k_{OH} e temperatura de síntese das heteroestruturas e de tratamento do TiO_2	88

RESUMO

SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE HETEROESTRUTURAS $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$: Heteroestruturas, sistemas contendo diferentes semicondutores em direto contato físico, têm sido aplicadas em estudos de fotocatalise heterogênea por conta de suas adequadas propriedades eletrônicas. Este trabalho teve por objetivo traçar um paralelo entre o processamento e as propriedades exibidas por heteroestruturas de óxidos metálicos. Por conta de suas características físicas e químicas, os óxidos TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo são apropriados para compor um sistema modelo. Na primeira parte, este trabalho lidou com a síntese de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ por duas diferentes rotas: Sol gel hidrolítico (Hid) e Precursores poliméricos (Prec). Suas propriedades fotocatalíticas foram estudadas pela degradação do corante rodamina B (RhB) sob radiação UV. Os resultados mostraram que as heteroestruturas apresentam maior fotoatividade que o TiO_2 isolado, resultado este relacionado com a migração de carga entre os óxidos, característica de heteroestruturas, como mostrado por análises de espectroscopia de fotoluminescência. A homogeneidade na formação da fase (i.e., dispersão do SnO_2 sobre o TiO_2) foi influenciada pelo método de síntese, como mostrado pela difratometria de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios X. O principal mecanismo de degradação da RhB foi relacionado à formação de radicais $\cdot\text{OH}$, que por sua vez foi relacionada à quantidade e natureza de grupos hidroxilas superficiais nos fotocatalisadores, como determinado por análises de espectroscopia no infravermelho médio. Neste sentido, o método Prec foi mais adequado na dispersão de maiores quantidades de SnO_2 , e na obtenção de estruturas com maior concentração de grupos hidroxilas superficiais. Na segunda parte, por conta da dificuldade de controle morfológico em meios de cristalização simultâneos e para isolar o efeito da migração de cargas entre os

óxidos, foi estudada a possibilidade de formação das heteroestruturas por agregação e coalescência das partículas pré-formadas induzidas por tratamento hidrotérmico. Os óxidos em diferentes morfologias foram sintetizados isoladamente e tratados hidrotermicamente em diferentes condições de tempo, temperatura e proporção mássica. Um modelo cinético baseado em reações limitadas por difusão foi aplicado na análise do processo. A capacidade de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelas estruturas durante radiação UV foi utilizada para verificação da migração de cargas. Os resultados demonstraram a possibilidade de obtenção de heteroestruturas por este processo de agregação e coalescência e a migração de cargas entre os óxidos, mesmo sendo a interface um ponto de recombinação de cargas. Este ponto foi confirmado comparando-se as capacidades de geração de radicais hidroxila pelas heteroestruturas com a capacidade do TiO_2 anatásio, a fase ativa, tratado nas mesmas condições hidrotérmicas.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ HETEROSTRUCTURES: Heterostructures, systems containing two dissimilar semiconductors in direct contact, has been applied in heterogeneous photocatalysis due to their electronic properties. This work aimed at studying heterostructures containing metallic oxides. Due to their suitable features, both anatase TiO_2 and rutile SnO_2 were chosen to compose a model-system. In the first part, this work dealt with the synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ heterostructures by using two different routes: the sol gel hydrolytic (Hid) and the polymeric precursor method (Prec). The heterostructures photocatalytic properties were evaluated by the photodegradation of rhodamine B dye (RhB) under UV radiation. The results showed that heterostructures were more active than pristine TiO_2 , the same used to make heterostructures. That finding was related to charge migration between oxides, a heterostructure feature, as showed by photoluminescence spectroscopy analysis. The homogeneity in the phase formation (i.e., SnO_2 dispersion over TiO_2) was influenced by the synthesis method, as showed by X ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy with X ray microanalysis. The main RhB degradation mechanism was correlated with the process of $\cdot\text{OH}$ radical generation, which in turn was related to the concentration and nature of the surface hydroxyl groups on the photocatalyst surface, as determined by infrared spectroscopy analysis. Accordingly, the polymeric precursor method was shown to be more adequate for dispersing higher amounts of SnO_2 in comparison with the hydrolytic sol gel method. In the second part, due to the difficulty of a controlling morphology in a one-pot crystallization of two components, and to isolate the effect of charge migration between oxides, it was studied the possibility of obtaining heterostructures from pre formed nanoparticles by an aggregation and coalescence process induced by hydrothermal annealing. Morphologically

different oxides were separately synthesized and hydrothermally treated in different conditions. A kinetic model based on a diffusion controlled process was applied in the analysis of results. The ability of generating $\cdot\text{OH}$ radicals under UV radiation was used to verify the charge migration. The results demonstrated the possibility of obtaining heterostructures by an aggregation followed by a coalescence process. It was also showed the charge migration between oxides, despite the interface being a point of charge recombination. The heterostructure formation was confirmed by comparing the heterostructure capability to generate $\cdot\text{OH}$ radicals with anatase TiO_2 , the active phase, when treated in the same hydrothermal conditions.

SUMÁRIO

1 –	INTRODUÇÃO.....	1
1.1 –	Semicondutores e a Fotocatálise Heterogênea	2
1.2 –	Heteroestruturas e sua Aplicação em Processos Fotocatalíticos	4
1.3 –	Crescimento de Cristais	9
1.4 –	Comentários Gerais	14
2 –	OBJETIVOS	15
3 –	PARTE EXPERIENTAL	16
3.1 –	Síntese dos Materiais	16
3.1.1 –	Reatores Hidrotérmicos	16
3.1.2 –	Heteroestruturas TiO_2/SnO_2 – Métodos Sol Gel Hidrolítico e Precusores Poliméricos	18
3.1.3 –	Heteroestruturas TiO_2/SnO_2 a partir de Partículas Pré-formadas.....	21
3.1.3.1 –	Síntese dos Óxidos Precusores.....	22
3.1.3.2 –	Obtenção das Heteroestruturas a partir dos Óxidos Pré-formados	23
3.2 –	Métodos de Caracterização Utilizados	24
3.2.1 –	Difratometria de Raios X.....	24
3.2.2 –	Espectroscopia Raman.....	25
3.2.3 –	Fisissorção de N_2 : Medidas de Área Superficial Específica	25
3.2.4 –	Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	26
3.2.5 –	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	27
3.2.6 –	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	27
3.3 –	Avaliação do Potencial Fotocatalítico	28
3.4 –	Taxa de Formação de Radicais $\cdot OH$	29
4 –	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 –	Estudo Comparativo sobre Metodologias de Síntese para Obtenção de Heteroestruturas TiO_2/SnO_2	32
4.1.1 –	Síntese e Caracterização	32
4.1.2 –	Propriedades Fotocatalíticas.....	40

4.1.3 –	Relação entre propriedades estruturais e fotocatalíticas	46
4.2 –	Heteroestruturas a partir de Partículas Pré-formadas	56
4.2.1 –	Os Óxidos Precursores	57
4.2.2 –	Modelo Cinético para o Crescimento das Heteroestruturas	60
4.2.3 –	Verificação da Formação de Heteroestruturas	66
4.2.4 –	Análise dos Resultados.....	75
5 –	CONCLUSÕES	90
6 –	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
7 –	REFERÊNCIAS	93

1 – INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado e contínuo da população mundial, atrelado à necessidade do desenvolvimento econômico, tem provocado graves problemas ambientais como a contaminação de águas potáveis por compostos orgânicos provenientes de efluentes industriais e/ou agrícolas.¹

Diferentes metodologias para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos tem sido pesquisadas, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) devido principalmente a sua simplicidade e alta eficiência na degradação de diferentes contaminantes.² Em linhas gerais, os POA's se baseiam na formação de radicais com alto poder oxidante, tais como $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$, capazes de promover a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos.³ Uma variante dos POA's é a geração dos radicais oxidantes pela irradiação de luz sobre semicondutores, processo esse denominado fotocatalise heterogênea.⁴

Em 1972, Fujishima e Honda observaram, em um trabalho pioneiro, que uma suspensão de TiO_2 , quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a oxidação da água gerando H_2 e O_2 .⁵ Desde então muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e, posteriormente, de compostos orgânicos, promovida por semicondutores, especialmente aqueles em escala nanométrica, por conta de sua elevada área superficial específica.

Apesar do contínuo desenvolvimento nesta linha de pesquisa, alguns fatores necessitam ainda ser aprimorados. Materiais nanoestruturados alternativos, como o caso das heteroestruturas, sistemas contendo mais de um material (semicondutor ou metal) em direto contato em uma mesma partícula,⁶ vem ganhando destaque por conta de suas propriedades adequadas para aplicação em fotocatalise. Porém, metodologias de síntese e aplicação destes são, ainda, um grande desafio.

1.1 – Semicondutores e a Fotocatálise Heterogênea

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, sendo a diferença de energia entre estas bandas (estados energéticos) chamada de banda proibida (E_{bg}), região onde não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados.¹ O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Quando um fóton com energia igual ou superior à energia E_{bg} incide sobre a superfície de um semicondutor, pode ocorrer a promoção de um elétron (e^-) da BV para a BC, com geração concomitante de um buraco (h^+) na BV.⁷ Uma representação esquemática mostrando os processos que ocorrem no semicondutor após a sua ativação é apresentada na Figura 1.1.

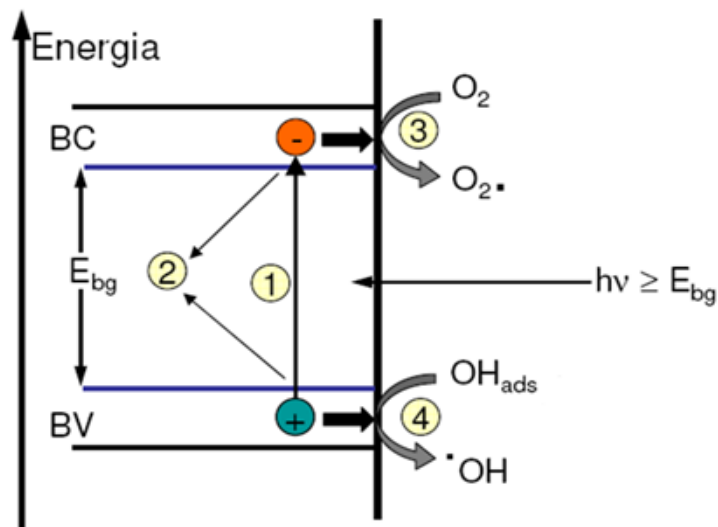


FIGURA 1.1 – Sequência de eventos após excitação de um semicondutor:⁸
 1) formação das cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+), pela absorção de um fóton ($h\nu > E_{bg}$); 2) recombinação das cargas e liberação de energia na forma de fótons ou fônons; 3) transferência dos e^- da BC para aceptores ligados à superfície do semicondutor (geralmente o O_2); 4) Formação de radicais hidroxila ($\cdot OH$) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV.

Os buracos da banda de valência são poderosos oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 e +3,5 V *vs* ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio), enquanto que os elétrons da banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V *vs* ENH). Ambos os valores são dependentes do semiconductor e de determinadas condições do meio, como por exemplo, o pH.⁹ Grupos hidroxilas ou água adsorvidos na superfície do semiconductor podem ser oxidados a radicais $\cdot\text{OH}$, que possuem potencial suficiente para oxidar diversos compostos orgânicos ($\cdot\text{OH}/\text{OH} = 2,8 \text{ V vs ENH}$). Este mecanismo de degradação de compostos orgânicos é dito indireto, uma vez que há outro componente, no caso o radical hidroxila, além do material fotocatalisador e o substrato a ser degradado. Além dessa possibilidade, os substratos podem ainda ser diretamente oxidados pelos buracos na BV, desde que ocorra, em uma etapa anterior, a adsorção destes na superfície da partícula, num mecanismo dito direto. Estas duas são as principais rotas de degradação de compostos orgânicos em solução.¹⁰

Dentre os diversos fatores que influenciam na fotoatividade dos semicondutores, destacam-se o tamanho médio das partículas, sua área superficial específica, domínio de coerência cristalográfica, natureza e/ou quantidade de grupos/espécies presentes na superfície do semiconductor, exposição preferencial de um determinado plano cristalino mais reativo e o potencial de redução e oxidação das BV e BC, respectivamente.^{11,12} Porém, existem barreiras, tanto científicas quanto tecnológicas, para a obtenção e aplicação de semicondutores nanoestruturados no tratamento de efluentes. Uma destas barreiras está relacionada com a alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, ilustrada pelo processo 2 na Figura 1.1. Este processo de recombinação evita que as cargas fotogeradas, o elétron e^- e buraco h^+ , atinjam a superfície do semiconductor e promovam as reações redox pertinentes ao processo fotocatalítico.

1.2 – Heteroestruturas e sua Aplicação em Processos Fotocatalíticos

A recombinação do par e^-/h^+ formado no semiconductor pela absorção de fótons com energia maior que E_{bg} ocorre dentro de poucos nanossegundos, impossibilitando a migração das cargas para a superfície do semiconductor e posterior formação dos radicais, o que reflete de forma negativa no desempenho do fotocatalisador.¹³ A importância do O_2 durante o processo fotocatalítico se torna assim destacada, uma vez que este é passível de redução capturando o e^- excitado na BC (Processo 3 na Figura 1.1), inviabilizando o processo de recombinação. Para isso, a banda de condução com o elétron deve ter um potencial de redução negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular ($O_2/O_2^{\cdot-} = -0,33 \text{ V vs NHE}$).¹³ Considerando-se o exposto, a aplicação de semicondutores em sistemas contendo baixa concentração de oxigênio molecular, como por exemplo em elevadas temperaturas, teriam sua eficiência comprometida por conta do acréscimo na taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de contornar este problema. Uma importante estratégia para diminuir a taxa de recombinação do par e^-/h^+ é a formação de heteroestruturas.

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo a combinação de compostos de diferentes propriedades em um único material tem se tornado importante devido à possibilidade de melhores desempenhos quando comparados aos compostos individuais.^{14,15} Estruturas deste tipo foram, inclusive, o tema de pesquisa do alemão H. Kroemer e do russo Z. I. Alferov, laureados com o prêmio Nobel de Física em 2000.

Heteroestruturas – sistemas nos quais materiais de diferentes composições ou estruturas dividem uma interface comum, como exemplificado na Figura 1.2 – possibilitam o controle de diversos parâmetros de importância em tecnologias envolvendo semicondutores, tais como E_{bg} , massas efetivas e mobilidade dos portadores de carga, índices de refração, entre outros. Apesar de

relativamente nova, tem-se como previsão que esta já imensa área da ciência dos materiais influenciará fortemente o futuro do desenvolvimento de materiais com definidas funções.¹⁵

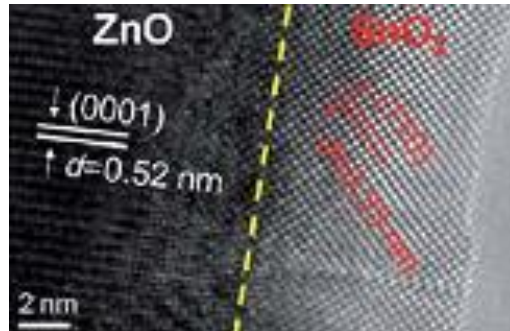


FIGURA 1.2 – Heteroestrutura composta por ZnO e SnO₂. É perceptível na imagem a interface definida entre os óxidos.¹⁶

As heteroestruturas são classificadas em três diferentes tipos, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais que a compõem. As possibilidades são mostradas na Figura 1.3.

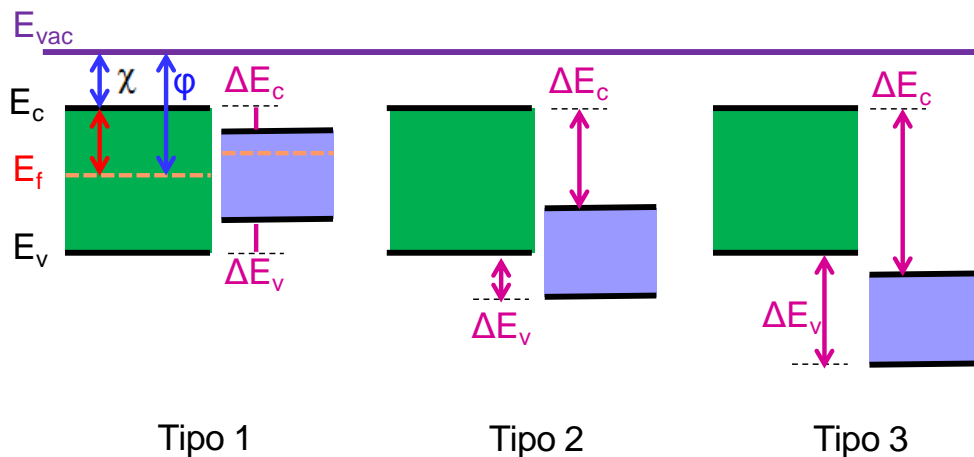


FIGURA 1.3 – Diferentes tipos de heterojunções. Na figura E_{vac} representa o ponto referencial de energia (vácuo); E_c é a energia da BC; E_v é a energia da BV; E_f é a energia de Fermi; ϕ é a função trabalho e χ é a eletroafinidade.

Cada tipo de heteroestrutura, ou heterojunção, se mostra mais adequada para específicas aplicações, dependendo das propriedades eletrônicas resultantes da criação de uma definida interface entre os materiais. A adequabilidade de uma determinada heteroestrutura em um processo está diretamente relacionada com a migração de cargas que ocorre na interface de conexão entre os dois materiais. Esta migração de carga se dá por conta da diferença dos potenciais químicos dos elétrons na estrutura cristalina, representados pelo nível de Fermi. O sentido do movimento das cargas é regido pela função trabalho de cada material e ocorrerá até se estabelecer o equilíbrio termodinâmico requerido.¹⁷

Diversos estudos mostram a utilização de heteroestruturas contendo semicondutores em variados campos de pesquisa. Exemplo é a sua utilização como sensores de gases,¹⁸ células solares,^{19,20} dentre outras.²¹

Por conta das propriedades exibidas por heteroestruturas, um campo claro para sua aplicação é a fotocatalise. Um dos maiores desafios em pesquisa envolvendo fotocatalise com semicondutores é a necessidade de se aumentar o tempo de vida das cargas fotogeradas. A utilização de heteroestruturas para este fim tem se mostrado versátil com relação à habilidade de manter a separação das cargas por um maior tempo, levando à melhorias nas propriedades fotocatalíticas de semicondutores.²² A heterojunção adequada para este fim é a do tipo 2.¹⁶ Por conta da relação entre as bandas dos semicondutores, e, principalmente, seus níveis de Fermi, há a migração das cargas (e^- e h^+) em direções opostas, o que previne sua recombinação. Neste sentido, um semicondutor com posições de banda adequadas atuaria como o O_2 em um sistema fotocatalítico, ainda que seja importante a presença desta molécula no meio reacional.

Diferentes combinações entre semicondutores formando heterojunções têm sido aplicadas no campo da fotocatalise. Exemplos são ZnO/SnO_2 ,²³ AgI/Ag_3PO_4 ,²⁴ $BiOCl/C_3N_4$,²⁵ $TiO_2/BiVO_4$,²⁶ $Bi_2WO_6/BiVO_4$,²⁷ dentre várias outras combinações.

Além dos citados, a junção entre TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo é adequada por conta das características químicas e físicas destes materiais, como baixa solubilidade em água, estabilidade em meios ácidos e alcalinos, dentre outras.¹⁰ Além disso, há o também adequado tipo de heterojunção formada na interface entre estes dois óxidos (heterojunção do tipo 2).^{28,29}

A possibilidade de obtenção de heteroestruturas envolvendo estes dois óxidos reside na proximidade dos parâmetros de rede em diversas direções cristalográficas, fator este primordial. Alguns valores são mostrados na Tabela 1.1 e foram obtidos pelas fichas cristalográficas #21-1272 e #41-1445 do ICDD (do Inglês *International Centre for Diffraction Data*), referentes à TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo, respectivamente. Esta proximidade em alguns valores facilita a formação da junção por conta da baixa distorção da rede cristalina na interface entre os óxidos.

TABELA 1.1 – Valores de parâmetros de rede e ângulo de difração em diversas direções cristalográficas para o TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo.

TiO_2 anatásio			SnO_2 rutilo		
2θ	(hkl)	$d_{\text{hkl}}(\text{nm})$	2θ	(hkl)	$d_{\text{hkl}}(\text{nm})$
25,281	(101)	0,352	26,611	(110)	0,333
37,800	(004)	0,238	37,949	(200)	0,236
53,890	(105)	0,170	51,780	(211)	0,175
55,060	(211)	0,167	54,757	(220)	0,167

A Figura 1.4 apresenta um esquema com os principais dados referentes à formação da heterojunção do tipo 2. Quando ambos os óxidos são excitados, a implicação prática da configuração eletrônica da heterojunção formada é o acúmulo de e^- na BC do SnO_2 , com os h^+ se movendo na direção contrária, acumulando-se na BV do TiO_2 . Esta movimentação de cargas é consequência da diferença entre as funções trabalhos dos óxidos. Em sólidos

semicondutores, o Nível de Fermi (E_F) reflete o potencial químico (μ) dos elétrons e está relacionado com a quantidade de portadores de cargas nas BV (h^+) e BC (e^-). Quando atingido o equilíbrio termodinâmico após a formação da heterojunção, μ deve ser constante por toda a estrutura. Desta forma, há a movimentação e o acúmulo de cargas nos diferentes semicondutores até que ocorra o alinhamento do Nível de Fermi (E'_F). Os h^+ presentes na BV do TiO_2 possuem alto poder oxidativo e são considerados os principais responsáveis pelo processo fotocatalítico.³⁰ Diversos exemplos demonstram o valor de heteroestruturas formadas por TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo em fotocatalise.^{28,29,30,31}

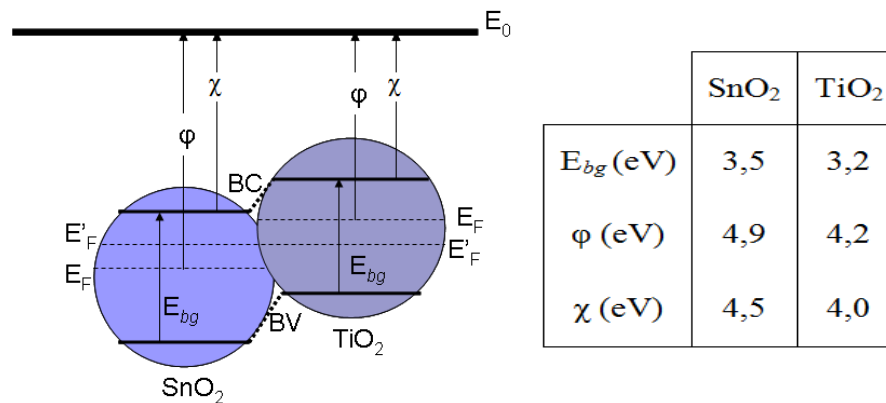


FIGURA 1.4 – Esquema mostrando níveis energéticos na formação de heterojunção entre TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo (grandezas fora de escala).²⁹

Porém, o processo fotocatalítico depende também de outros fatores além da migração de cargas entre os materiais. Muitos destes são consequência direta da metodologia de síntese utilizada. O controle simultâneo da morfologia dos componentes em uma síntese conjunta é difícil. Neste sentido, o uso de partículas pré-formadas como “blocos de construção” é uma estratégia para se ter controle sobre as características de cada componente da estrutura. Contudo, a formação de estruturas que permitam a migração de cargas entre os componentes, a partir desta estratégia e sem a ocorrência do processo de epitaxia, ainda não foi demonstrada.

1.3 – Crescimento de Cristais

Diante do desafio de se obter materiais complexos como as heteroestruturas, é primordial o entendimento dos mecanismos envolvidos no crescimento de cristais, uma vez que esta descrição pode ser adequadamente estendida para a descrição e entendimento da formação de heteroestruturas em sistemas coloidais.

Durante o processo de formação de uma partícula em um sistema reacional, há a ocorrência de duas etapas, nucleação e crescimento. Em alguns sistemas, estes processos ocorrem simultaneamente e são de difícil distinção, porém há uma sequência de eventos que podem ser descritos como na Figura 1.5, que descreve a variação da energia livre de um núcleo em função de seu raio, obtida pela Equação 1.1, considerando-se partículas esféricas.³²

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.1)$$

Para que seja possível o processo de crescimento, o núcleo deve vencer uma barreira de energia. A equação para energia livre do núcleo ($\Delta G(r)$) contém um termo referente à energia livre de formação do sólido por unidade de volume (ΔG_v) e outro relacionado à sua energia superficial (γ). Como a razão entre o número de átomos na superfície da partícula e no seu interior é inversamente proporcional ao raio da partícula (r), quanto menor a partícula, maior é a contribuição do termo referente à energia superficial na Equação 1.1. Desta forma, abaixo de um determinado raio crítico r^* , que é função das características dos átomos que compõem o núcleo, este é instável e pode ser redissolvido. Caso se atinja este valor de raio crítico, a energia de ligação entre os átomos que compõem o cristal se torna elevada o suficiente e a partícula tende a crescer até o estabelecimento do equilíbrio químico.³²

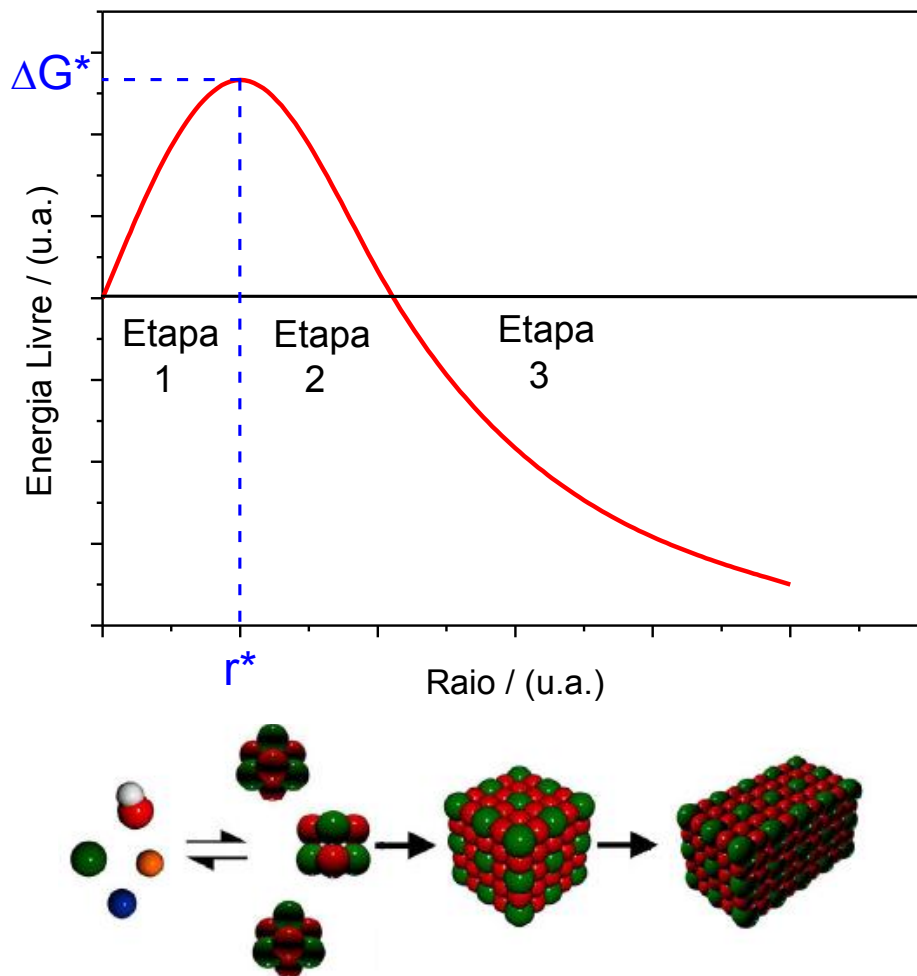


FIGURA 1.5 – Gráfico mostrando a variação da energia livre de um núcleo durante a formação de uma partícula. Os processos são esquematizados na forma de reações químicas na parte inferior da Figura.³³

Portanto, dividindo-se o processo em etapas, como mostrado na Figura 1.5, na Etapa 1 os reagentes devem atingir uma condição de interação termodinamicamente favorável. Esta pode ser induzida por variações nas condições de síntese, como temperatura, pH, concentração, entre outros. Por conta desta interação induzida, há a formação de um aglomerado. Este aglomerado pode superar a barreira energética imposta pela sua energia superficial. Já na seguinte Etapa 2, após o núcleo ter vencido a barreira de energia necessária, há o crescimento por meio do consumo de reagentes e/ou

agregação dos pequenos núcleos. Após a cristalização, há o processo de crescimento no qual a morfologia e o tamanho do cristal podem ser controlados por meio da variação de parâmetros de síntese ou ainda a adição de compostos que tenham interação com sítios específicos da superfície do cristal. Por último, na Etapa 3, há o crescimento do cristal pela agregação de estruturas já formadas ou difusão de espécies entre partículas. Aqui, o crescimento é ainda regido pela Equação 1.1, porém este se dá pela eliminação de uma interface comum, diminuindo assim a contribuição do termo energético referente à energia superficial, o que acarreta na diminuição da energia total do sistema.

Casos especiais mais facilmente analisáveis do processo de crescimento são os que não dependem de parâmetros reacionais, mas sim de parâmetros difusionais e da mobilidade relativa das partículas (Etapa 3 na Figura 1.5). Estes podem ser observados induzindo o crescimento das partículas após concluir a etapa de síntese, passo denominado crescimento no equilíbrio.

Na descrição do mecanismo clássico de crescimento de cristal, inicialmente considera-se a solubilidade da partícula formada (S_p) como função do seu raio (R_p) e da solubilidade do sólido ($S_{b,0}$), como mostrado na Equação 1.2, onde V_m é o volume molar, γ é a energia superficial, R é a constante universal dos gases, e T a temperatura absoluta.^{34,35}

$$S_p = S_{b,0} \exp\left(\frac{2V_m\gamma}{RT} \cdot \frac{1}{R_p}\right) \quad (1.2)$$

Esta relação é normalmente conhecida como *equação de Gibbs - Thomson*, e descreve a dependência da solubilidade de uma partícula formada com seu tamanho, relacionando também seu volume molar V_m e sua energia livre de superfície γ . Esta dependência é especialmente importante em partículas extremamente pequenas, visto que nestas, solubilização e reprecipitação podem ocorrer muito rapidamente. Usualmente, o termo em

exponencial é muito pequeno e a equação pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 1.3.

$$S_p \approx S_{b,0} \left(1 + \frac{2V_m \gamma}{RT} \cdot \frac{1}{R_p} \right) \quad (1.3)$$

Se as partículas se solubilizam e crescem imediatamente, ou seja, se a dissolução e reprecipitação são etapas rápidas, a taxa de crescimento pode ser interpretada como limitada pela difusão no meio circundante e descrita pela primeira lei de Fick. Desta forma, é obtida a relação usual descrita na Equação 1.4, que descreve o raio médio das partículas (R_p) em função do tempo, sendo D a constante difusional da lei de Fick para a difusão dos entes formadores do cristal.

$$R_p^3 - R_{b,0}^3 = \left(\frac{3DS_{b,0}V_m\gamma}{4RT} \right) t \quad (1.4)$$

Este mecanismo é conhecido como maturação de Ostwald (ilustrado na Figura 1.6 (a)), e descreve o crescimento de um grande número de nanopartículas.^{36,37}

Apesar da aplicabilidade do modelo previamente descrito, diversos estudos demonstram que o mecanismo não é o único responsável pelo crescimento de cristais, principalmente em sistemas nanométricos. O mecanismo denominado coalescência orientada foi proposto como outro processo significativo para o crescimento de estruturas nanométricas, sendo também observado em escala micrométrica.^{38,39,40,41} Diversos estudos utilizam este mecanismo na explicação do crescimento anisotrópico de diferentes materiais, tais como SnO_2 ,^{42,43} TiO_2 ,^{44,45} ZnS ,^{46,47} BiVO_4 ,⁴⁸ entre outros. Por este

mecanismo, nanocristais podem crescer pelo alinhamento cristalográfico e coalescência de partículas vizinhas pela eliminação da interface comum (como esquematizado na Figura 1.6 (b)). Pela natureza localizada do mecanismo de coalescência orientada, o processo leva frequentemente à formação de nanopartículas ou nanoestruturas com morfologias irregulares (anisotrópicas), não esperadas nos mecanismos clássicos. Estudos têm mostrado que o mecanismo é significativo nos primeiros estágios de crescimento, e pode estar envolvido na formação de partículas anisotrópicas em suspensão, como nanobastonetes e nanofios, pelo consumo das partículas como blocos de construção.^{42,49,50}

Para a construção de heteroestruturas, ambos os mecanismos de crescimento, clássico (maturação de Ostwald)^{51,52,53} e não clássico (coalescência orientada),^{54,55,56,57} de partículas no equilíbrio podem ser explorados. O foco principal deste estudo reside na obtenção de heteroestruturas e relação entre propriedades e mecanismo de síntese e crescimento, então estes serão discutidos de forma mais aprofundada no decorrer do texto.

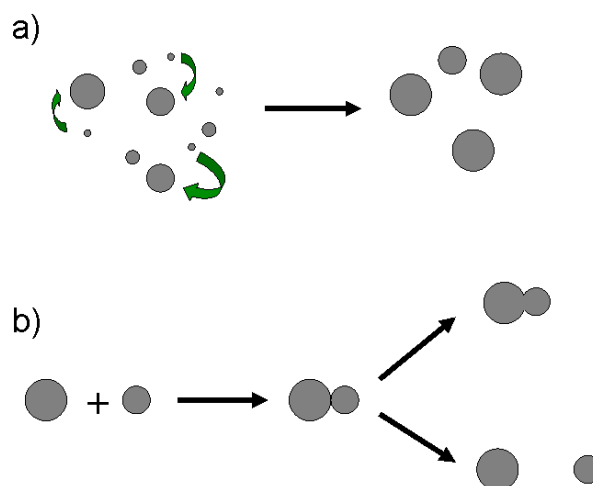


FIGURA 1.6 – Ilustração dos mecanismos de crescimento cristalino. a) *Maturação de Ostwald*, as partículas grandes crescem à custa das menores. b) *Coalescência Orientada*, a estrutura resultante é, geralmente, anisotrópica.

1.4 – Comentários Gerais

Do exposto, fica clara a importância de estudos envolvendo a síntese e as propriedades de heteroestruturas. Ademais, é estreita a relação entre o histórico de síntese dos materiais e suas propriedades finais, especialmente em escala nanométrica por conta da alta relação área/volume. Neste ponto se insere o tópico principal do estudo aqui apresentado.

Este trabalho é apresentado em duas partes que se relacionam entre si, ambas envolvendo o sistema TiO_2 anatásio / SnO_2 rutilo. Estes materiais são adequados para o estudo proposto devido a baixa probabilidade de dopagem de um cátion na rede cristalina do outro e a baixa solubilidade dos óxidos, podendo, desta forma, serem utilizados na construção de um sistema modelo. Na primeira parte foram estudadas a síntese e propriedades de heteroestruturas obtidas por duas diferentes rotas, método sol gel hidrolítico e método dos precursores poliméricos. Assim, buscou-se traçar um paralelo entre o histórico de processamento e as propriedades finais dos materiais, lançando-se mão sempre da idealização do processo de síntese das estruturas para explicar suas propriedades. Na segunda parte, foi testada a possibilidade de obtenção de heterojunções entre partículas pré-formadas, processo idealizado pelo mecanismo de coalescência orientada. A finalidade deste ponto foi, primeiro, isolar o efeito da migração de cargas, independentemente de outras características da amostra, entre partículas coalescidas na ausência de epitaxia. Além disso, uma vez que o desenvolvimento de uma metodologia de síntese controlável para um óxido, em termos de fase cristalina, tamanho, distribuição de tamanho, entre outros fatores, é mais fácil que a síntese conjunta de forma controlada, a formação de heteroestruturas a partir das partículas pré-formadas representaria um avanço nos estudos de materiais avançados.

2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi correlacionar as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas exibidas por materiais compostos por dois semicondutores em contato, à existência de heterojunção, diferenciando-os de compósitos convencionais. Ademais, buscou-se relacionar o histórico de processamento com as propriedades finais das heteroestruturas.

A fim de se atingir tal objetivo, o trabalho foi dividido em duas partes que se relacionam em torno deste: I) Estudo comparativo sobre a síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO_2 anatásio/ SnO_2 rutilo obtidas por duas diferentes metodologias; II) Estudo sobre a possibilidade de obtenção de heteroestruturas a partir dos óxidos pré-formados. Neste ponto também buscou-se isolar o efeito da migração de cargas entre os diferentes óxidos coalescidos sem o processo de epitaxia, de modo a se determinar a importância da interface cristalina nesta migração de cargas.

3 – PARTE EXPERIENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias experimentais empregadas neste trabalho. Primeiramente será mostrada a síntese dos materiais e posteriormente as técnicas analíticas empregadas na caracterização das amostras obtidas e as análises aplicadas no estudo das propriedades das heteroestruturas.

3.1 – Síntese dos Materiais

Nesta seção serão descritas as metodologias de síntese empregadas na obtenção das diversas amostras utilizadas neste trabalho. Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza maior que 98%, exceto quando indicado no texto, foram obtidos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

3.1.1 – Reatores Hidrotérmicos

Dois diferentes tipos de reatores hidrotérmicos foram utilizados neste estudo. O primeiro, aqui denominado convencional, é mostrado na Figura 3.1 e consiste em um reator de aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoroetileno (PTFE) onde é disposta a suspensão a ser tratada. O sistema é aquecido externamente por uma resistência elétrica diretamente ligada a um controlador de potência (Controlador Universal CNT 110 - ICON) que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura (termopar). Todo este sistema é disposto sobre agitador magnético, utilizado para garantir máxima dispersão do material de modo a se evitar aglomeração e também para evitar pontos de superaquecimento durante o tratamento.



FIGURA 3.1 – Reator hidrotérmico convencional e seus componentes.

Outro reator hidrotérmico utilizado neste estudo opera sob radiação de micro-ondas. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se um reator *CEM Discover* operando à frequência de 2,45 GHz.⁵⁸ A configuração básica do forno de micro-ondas consiste em uma fonte de micro-ondas (magnetron), um dispositivo de controle e uma cavidade. A Figura 3.2 mostra o reator utilizado nas sínteses de heteroestruturas. A cavidade é equipada com um mecanismo de velocidade de agitação magnética variável e um sensor infravermelho de temperatura. A potência é modulada como uma função da temperatura e atinge um máximo de 300 W. Resfriamento por ar comprimido permite um rápido decaimento da temperatura após o período de reação. As variáveis de reação podem ser monitoradas em tempo real, como mostrado também na Figura 3.2.

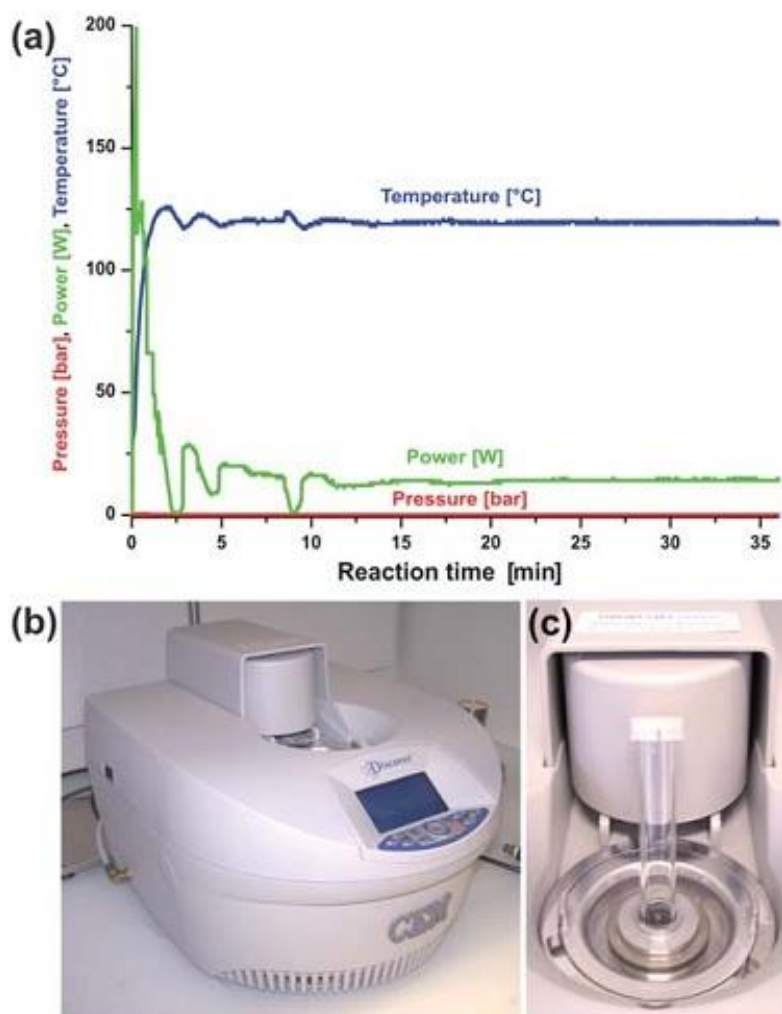


FIGURA 3.2 – Sistema reator de micro-ondas *CEM Discover*.⁵⁸
 a) Monitoramento das condições de reação em tempo real; b) reator hidrotérmico; c) tubo para reação pressurizada em pequenos volumes (máximo de 10 mL).

3.1.2 – Heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ – Métodos Sol Gel Hidrolítico e Precursores Poliméricos

As sínteses deste conjunto de amostras foram baseadas no crescimento do SnO_2 sobre TiO_2 cristalino, identificado como TiO_2 precursor (Aldrich, nanopowders – 99,7% de pureza).

Em ambos os métodos, dispersões coloidais contendo 2,0 g de TiO_2 precursor foram inicialmente preparadas em 50 mL de água deionizada, com resistividade maior que 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Para a síntese pelo método sol gel hidrolítico,⁵⁹ identificado como Hid, soluções precursores do SnO₂ foram preparadas dissolvendo-se cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl₂.2H₂O, Synth) em etanol absoluto (CH₃CH₂OH PA, Qhemis), resultando numa concentração final de cátions Sn²⁺ de 0,025 mol.L⁻¹. Esta solução foi adicionada lentamente sobre a previamente preparada suspensão coloidal de TiO₂ precursor nas proporções desejadas. Ao entrar em contato com a água, os cátions Sn²⁺ sofrem hidrólise e um precipitado branco é formado, indicando a formação do SnO₂. Ânions Cl⁻ foram eliminados por diálise, e o fim do processo foi determinado quando não mais precipitado correspondente ao AgCl pôde ser visualmente detectado após a mistura da água externa de diálise com solução 0,1 mol.L⁻¹ de AgNO₃.

Alternativamente, na rota dos precursores poliméricos,⁶⁰ identificada como Prec, uma resina polimérica de estanho foi obtida pela quelação do cátion metálico proveniente do sal (SnCl₂.2H₂O, Synth) utilizando ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O, Synth) como agente quelante e etileno glicol (C₂H₄(OH)₂, Synth) como polimerizante. O sal, na forma sólida, foi adicionado diretamente na solução do quelante e a proporção molar entre ácido cítrico e cátions estanho foi mantida em 3:1. A quantidade de etileno glicol adicionada foi condicionada a 50% a mais de massa com relação ao ácido cítrico. O processo de polimerização foi efetuado por 12 h em béquer com temperatura a 80 °C controlada por banho de glicerina. Posteriormente, à resina com controlada quantidade de cátions Sn²⁺ foi adicionada a suspensão previamente preparada contendo o TiO₂ precursor.

Em ambas as metodologias os materiais finais foram obtidos após eliminação por rotaevaporação. Uma vez que não houve etapas de lavagem e separação, como por centrifugação ou filtração, perdas de materiais que poderiam modificar a proporção entre os óxidos não são esperadas nestes procedimentos.

Após a obtenção dos sólidos, estes foram calcinados por 2 h (rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em mufla (EDG 3000) a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtenção do conjunto de amostras Hid e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o conjunto de amostras Prec. Esta diferença na temperatura de tratamento se deve ao fato de que no método Prec é necessária a eliminação de resíduos orgânicos advindos do ácido cítrico e do etileno glicol que permanecem no material. Em contraste, no método Hid, apenas solução alcoólica é produzida. Sendo assim, não foi necessária a utilização de altas temperaturas para eliminar o solvente orgânico, mesmo quando misturado em água.

A Figura 3.3 mostra um esquema das metodologias de síntese aplicadas nesta etapa.

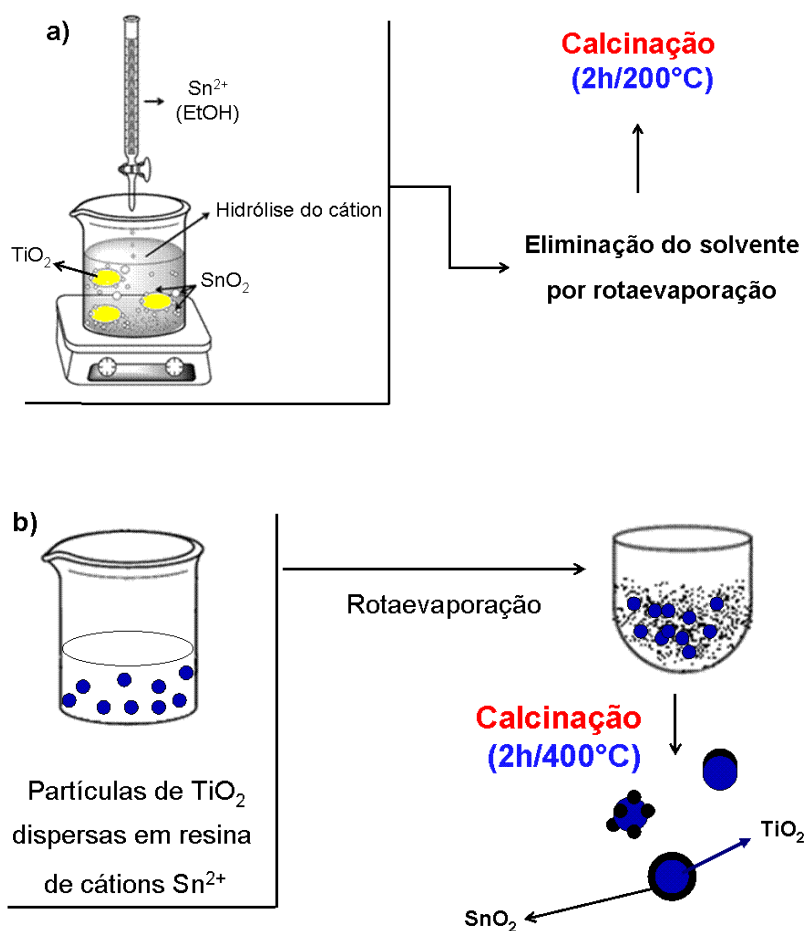


FIGURA 3.3 – Esquema de síntese das heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. a) método sol gel hidrolítico; b) método dos precursores poliméricos.

A Tabela 3.1 lista a proporção entre os óxidos para cada amostra sintetizada. Estas proporções foram determinadas seguindo algumas características dos óxidos. A menor proporção de SnO₂ foi descrita previamente como a proporção ótima em termos de propriedades fotocatalíticas, ainda que as heteroestruturas tenham sido obtidas por uma diferente metodologia de síntese das empregadas neste trabalho.⁶¹ As demais proporções estudadas representam aproximadamente a mesma massa entre os óxidos e o mesmo volume entre estes, considerando os valores de densidade mássica, de 3,8 g.cm⁻³ e 6,9 g.cm⁻³ para TiO₂ anatásio e SnO₂ rutilo, respectivamente.⁶²

TABELA 3.1 – Identificação das amostras e proporção entre os óxidos.

Método de síntese	Amostras	%m TiO ₂	%m SnO ₂
Referência	TiO ₂ precursor	100	0
Prec	Prec1	81.6	18.4
Hid	Hid1		
Prec	Prec2	52.6	47.4
Hid	Hid2		
Prec	Prec3	35.7	64.3
Hid	Hid3		

3.1.3 – Heteroestruturas TiO₂/SnO₂ a partir de Partículas Pré-formadas

Nesta etapa do trabalho, buscou-se verificar a possibilidade de se formar heterojunções entre partículas pré-formadas. Os materiais (TiO₂ anatásio e SnO₂ rutilo) foram escolhidos por apresentarem planos cristalográficos com distâncias interplanares próximas, o que facilita a formação de heteroestruturas. Outra característica importante de ambos os compostos é a baixa solubilidade, mesmo em condições extremas de temperatura e tamanho reduzido, o que previne a ocorrência de crescimento via *Maturação de Ostwald*, facilitando

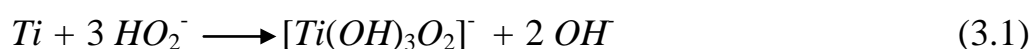
assim o controle do sistema, especialmente em termos morfológicos.

Os óxidos de titânio e de estanho foram separadamente sintetizados e posteriormente tratados em reatores hidrotérmicos para indução da formação das heteroestruturas. As metodologias de síntese descritas a seguir foram escolhidas por possibilitar a obtenção de cristais com tamanho e morfologia controlados e estreita distribuição de tamanho (< 20%), fatores importantes no estudo da obtenção de heteroestruturas a partir de partículas pré-formadas.

3.1.3.1 – Síntese dos Óxidos Precursores

O TiO₂ na estrutura anatásio foi obtido pela decomposição do peroxo complexo de titânio sob condições hidrotérmicas.⁴⁴ Esta rota foi escolhida para se evitar interferentes nas posteriores análises, uma vez que nesta rota não há a presença de haletos ou compostos orgânicos.

Para esta síntese, 1,0 g de Ti metálico (Aldrich, 100 mesh – 99,7%) foi adicionado em 300 mL de solução 3:1 de H₂O₂ (Synth – 29%)/ NH₃ (Synth – 30%). A suspensão foi deixada em banho de gelo até completa dissolução do metal, através de sua oxidação, resultando em uma solução amarela transparente do íon solúvel peroxotitanato [Ti(OH)₃O₂]⁻, formado de acordo com a Equação 3.1, adaptada da referência 63, descrita para a reação em meio alcalino.



Com o intuito de se obter o precursor do TiO₂, o complexo foi degradado por um rápido aquecimento até a ebulição e imediata imersão em banho de gelo. O precipitado resultante, que apresenta estrutura semelhante aos titanatos de cátion monovalentes, foi deixado sob agitação magnética por 12 h para liberação de resíduos de amônia e água oxigenada.

Após secagem em liofilizador, de modo a evitar degradação prévia do precursor pela ação de calor, 200 mg deste foram redispersados em água e as

suspensões foram tratadas em reator hidrotérmico convencional a 200 °C por 2 h. Os valores de temperatura e tempo de reação foram determinados por estudos prévios, sendo estes os valores mínimos que possibilitam a cristalização do material resultando em diferentes morfologias.¹² Após a cristalização, a suspensão resultante foi seca novamente em liofilizador para se evitar aglomeração do pó resultante.

Para a síntese do SnO₂, a rota utilizada foi a hidrólise do cátion Sn²⁺.⁵⁹ Para tal, uma solução etanólica de cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl₂.2H₂O, Synth) na concentração de 0,025 mol.L⁻¹ foi preparada. Sobre esta solução, foi adicionado lentamente água deionizada de modo a se ter proporção molar final entre Sn²⁺:H₂O de 1:500. Esta alta proporção entre água e cátion estanho (II) é necessária para se obter um alto número de pontos de nucleação de modo a se evitar o crescimento das partículas, mantendo assim seu diminuto tamanho e a baixa distribuição no valor deste. Após o processo de cristalização, os ânions cloreto foram eliminados por diálise, e o fim do processo foi determinado quando, após a mistura da água externa de diálise com solução 0,1 mol.L⁻¹ de AgNO₃, não pôde mais ser detectado visualmente a formação de precipitado correspondente ao AgCl. A eliminação de ânions Cl⁻ do ambiente de síntese e a não utilização de compostos orgânicos evitam a ocorrência de efeitos não previstos no crescimento do material.

3.1.3.2 – Obtenção das Heteroestruturas a partir dos Óxidos Pré-formados

As heteroestruturas foram sintetizadas por meio do tratamento hidrotérmico de suspensões coloidais contendo ambos os óxidos previamente sintetizados. Os tratamentos hidrotérmicos foram efetuados sob diferentes condições de proporção entre os óxidos, tempo e temperatura de tratamento, utilizando-se tanto o sistema convencional quanto o sistema de micro-ondas.

É reconhecido que a cinética de reações sob radiação

eletromagnética possui uma descrição complexa por depender de diversos fatores de difícil controle, tais como homogeneidade de campo, uniformidade de potência de radiação e geometria do reator.⁶⁴ Entretanto, ao se manter os parâmetros constantes, a técnica apresenta alta reprodutibilidade. Assim, comparações entre amostras obtidas em um mesmo reator e sob as mesmas condições citadas podem facilitar o entendimento do processo de crescimento seguido pelo sistema. O sistema convencional possui algumas desvantagens com relação ao de micro-ondas, principalmente o difícil controle de parâmetros como taxa de aquecimento e resfriamento e uniformidade da temperatura no seio da reação. Contudo, este sistema possui a vantagem de ser estável por longos períodos, podendo ser utilizados para este fim, uma vez que, em intervalos de tempo longos, variações na taxa de aquecimento e resfriamento se tornam menos importantes para fins de comparação dos produtos.

Para as amostras obtidas por tratamento hidrotérmico convencional, fixou-se um valor de concentração total de óxidos em $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Já para o tratamento hidrotérmico sob radiação de micro-ondas, por conta do baixo volume utilizado, ficou-se um valor de concentração de TiO_2 em $0,8 \text{ g.L}^{-1}$, sendo a concentração de SnO_2 variável, de acordo com a proporção desejada entre os óxidos, atingindo-se um valor máximo de concentração total de $1,6 \text{ g.L}^{-1}$, quando se tinha uma proporção mássica de 1:1.

3.2 – Métodos de Caracterização Utilizados

3.2.1 – Difratomia de Raios X

Análises de difratometria de raios X (DRX) foram utilizadas com o intuito de se verificar as fases cristalinas obtidas e também estimar o tamanho dos domínios de coerência cristalográfica através da equação de Scherrer.⁶⁵ As deconvoluções dos picos foram feitas utilizando a função de pseudo-voigt para determinação da largura à meia altura (FWHM). Para emissão dos raios X foi utilizado um anodo de cobre irradiado por uma corrente elétrica de 30 mA

acelerada por uma ddp de 30 kV. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à linha de emissão Cu K α . As condições de rotina utilizadas nas análises foram passo angular e tempo de integração de 0,02° e 1 s, respectivamente, com valores de 2 θ variável, dependente da amostra analisada. Aprofundamento sobre a técnica, instrumentação e utilização podem ser encontrados em livros textos dedicados a tal assunto.⁶⁵

3.2.2 – Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram utilizadas com o objetivo de se obter informações acerca do recobrimento do TiO₂ com SnO₂. Ao se utilizar feixes de baixa energia e potência, a supressão no sinal do TiO₂ pode ser relacionada com o recobrimento deste. Para tal análise, utilizou-se o equipamento FT-Raman Bruker RFS 100/s, utilizando laser YAG a 1063nm. Detalhes sobre a técnica podem ser obtidos em livros textos dedicados ao assunto.⁶⁶

3.2.3 – Fisissorção de N₂: Medidas de Área Superficial Específica

As análises de adsorção de N₂ a -196 °C foram utilizadas com o objetivo de se determinar a área superficial específica (SSA) dos materiais. As isotermas foram obtidas em um equipamento *ASAP 2000 (Micrometrics)*. Anteriormente à obtenção das isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (fase de degaseificação) sob baixa pressão à temperatura de aproximadamente 90 °C, até atingirem pressão de degaseificação inferior a 6 μ mHg.

A partir de isotermas de adsorção é possível determinar propriedades texturais dos sólidos, tais como área superficial específica e volume e diâmetro médio dos poros.⁶⁷ A área superficial específica dos

materiais foi determinada aplicando-se os dados obtidos à modelagem de BET, desenvolvida para descrição de adsorção em multicamadas.⁶⁸

3.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o intuito de se observar de forma direta a morfologia do material sintetizado. Além disso, como o feixe de elétrons provenientes do microscópio gera raios X característicos dos elementos que compõem a amostra, análises químicas para determinar a relação entre os óxidos foram também efetuadas utilizando-se detectores para a obtenção dos espectros de raios X (EDX). O microscópio utilizado foi um JEOL JSM 6510 (MEV/EDX).

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - do Inglês *high resolution transmission electron microscopy*) foi utilizada com o objetivo, além da análise morfológica, de se verificar a coalescência das partículas de diferentes óxidos. O microscópio utilizado foi um FEI Tecnai F20. Também foram feitas análises de EDX neste microscópio utilizando-se um detector EDAX / AMETEK (modelo EDS Si(Li) Detector). Análises foram também efetuadas em TEM FEI Titan 60-300 equipado com canhão por emissão de campo e corretor de aberração.

Para análises de MEV/EDX, as amostras sintetizadas foram adicionadas na forma de pó sobre o porta-amostra recoberto por fita carbono. Já para as análises de TEM, uma pequena quantidade do pó foi disperso em água utilizando banho ultrassônico. Gotejou-se uma pequena fração desta suspensão sobre uma rede de cobre de diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono, ou em grades de cobre contendo um filme fino de carbono amorfo, do tipo “Holey Carbon”. Para eliminar o excesso de solução gotejada, a rede encontrava-se sobre papel de filtro, que absorve o excesso de solução.

Detalhamento sobre as técnicas são encontradas em textos dedicados ao assunto^{69,70}

3.2.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência

Análises de espectroscopia de fotoluminescência foram efetuadas com o intuito de se estudar a estrutura eletrônica dos materiais sintetizados de modo a se verificar o comportamento de cargas foto geradas nas heteroestruturas. A intensidade dos espectros pode se relacionar com o grau de formação ou de recombinação do par elétron-buraco, dado diretamente relacionado com a formação de heterojunções.²⁹

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de luminescência Perkin Elmer modelo LS-50B. A excitação foi feita em 254 nm e o espectro obtido entre 300 e 500 nm, com o detector posicionado a 90° com relação ao feixe incidente. As aberturas das fendas de entrada e saída foram ambas de 10 nm, com uma velocidade de varredura de 50 nm.min⁻¹, sendo acumuladas cinco leituras para cada medida. As amostras foram preparadas pela dispersão do pó em água a uma concentração de aproximadamente 1,0 g.L⁻¹, dispersas por tratamento ultrassônico e as análises feitas em temperatura ambiente.

3.2.6 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os grupos hidroxilas adsorvidos na superfície dos materiais foram estudados utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho. Para tal foi empregado o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000. As amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr) na concentração de 0,3 % em massa. Após homogeneização, 100 mg da mistura resultante foram prensados sob pressão de 6 t.cm⁻² de modo a se obter as pastilhas, que foram tratadas a 90 °C por 4 h antes das análises. Os espectros foram obtidos após 32 corridas com resolução de 2 cm⁻¹ cada uma. Detalhes sobre a técnica, suas variações e aplicações podem ser obtidos em publicações especializadas.⁷¹

3.3 – Avaliação do Potencial Fotocatalítico

Para os testes fotocatalíticos, suspensões coloidais das amostras com concentração de 150 mg.L^{-1} foram preparadas em béqueres de 50 mL contendo 25 mL de solução de Rodamina B (RhB) $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Os ensaios de fotodegradação foram feitos utilizando-se um fotoreator termostaticado, com fonte de radiação UV (emissão centrada em 254 nm). O esquema do aparato está mostrado na Figura 3.4. A irradiação foi feita por toda a extensão do fotoreator, e todos os materiais foram posicionados simetricamente no reator para melhor condição de comparação. Em intervalos de tempo regulares, alíquotas foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível (Shimadzu UV-1601PC), com o intuito de se monitorar a evolução temporal da concentração do corante, uma vez que a absorbância e a concentração possuem uma relação direta, de acordo com a Lei de Lambert-Beer.⁷² Detalhes sobre os procedimentos e as condições dos testes fotocatalíticos são descritos nas referências 10 e 73.

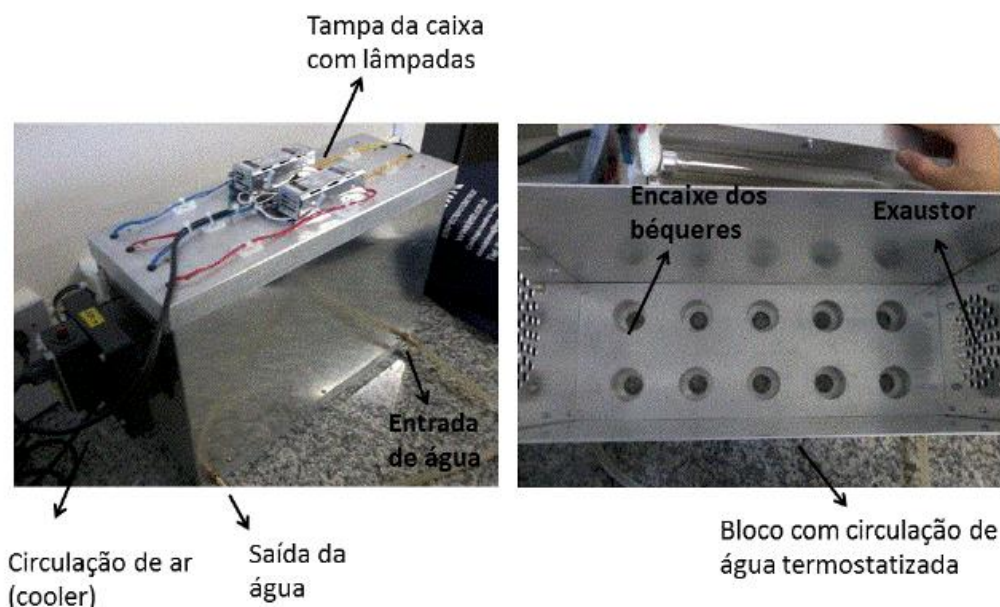


FIGURA 3.4 – Imagem do fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos.

3.4 – Taxa de Formação de Radicais $\cdot\text{OH}$

A taxa de formação do radical $\cdot\text{OH}$ durante radiação UV foi determinada de acordo com o método proposto por Ishibashi et al.⁷⁴ O intuito destas análises foi, primeiramente, inferir sobre o mecanismo de degradação do corante durante os testes fotocatalíticos. Num segundo momento, esta técnica permitiu também inferir sobre a formação da interface e consequente heterojunção entre os óxidos, como será explicado em maiores detalhes adiante.

A detecção dos radicais $\cdot\text{OH}$ foi feita de forma indireta, por meio da detecção do produto de reação entre este radical e um composto capturador. Neste trabalho, o ácido tereftálico foi utilizado como capturador. A reação entre este e os radicais $\cdot\text{OH}$ gera o ácido 2-hidroxitereftálico, um produto fluorescente. A reação é mostrada na Figura 3.5. Este composto é facilmente detectável pela sua banda característica em 425 nm, emitida quando excitado com luz de comprimento de onda de 315 nm. Como sua concentração no meio deve ser diretamente proporcional à concentração de radicais, quanto mais intenso o espectro, maior foi a quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ gerada pelo fotocatalisador. É importante salientar que é possível a polihidroxilação do anel aromático. Portanto, a concentração do produto final não pode ser diretamente extrapolada como a concentração de radicais gerados. Por outro lado, o ácido tereftálico é passível de oxidação apenas por $\cdot\text{OH}$, e não por h^+ na BV do semicondutor.⁷⁵

Para este estudo, solução de ácido tereftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, Aldrich, 98%) na concentração de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada em solução de NaOH (Isofar, >98%) $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Sobre esta solução foi preparada uma suspensão das amostras nas mesmas concentrações utilizadas nos testes fotocatalíticos. Todas as demais condições dos testes, como intensidade luminosa e temperatura, foram as mesmas utilizadas durante os ensaios de fotocatalise. Alíquotas foram adquiridas em intervalos de tempo regulares e a concentração do ácido 2-hidroxitereftálico foi monitorada utilizando o espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer LS 50B.

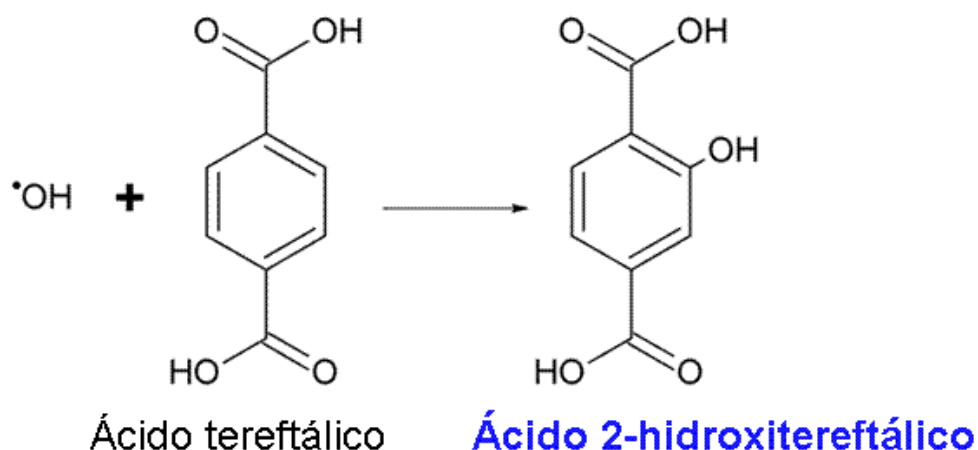


FIGURA 3.5 – Reação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e ácido tereftálico, gerando o composto fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico.

Outra montagem experimental utilizada nesta análise consistiu em adicionar pequenas alíquotas das suspensões contendo ambos os óxidos em solução de ácido tereftálico diretamente no fluorímetro com controle de temperatura e agitação magnética (Jasco FP-8500 - Xenon short arc lamp - Ushio - Jasco parts center, Modelo UXL-159 - com 150 W) iluminando constantemente a cubeta com a fonte de luz proveniente do espectrofotômetro em um comprimento de onda de 315 nm. A energia referente a este comprimento de onda é suficiente para excitar ambos os óxidos e o produto de reação entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e o ácido tereftálico. Desta forma a taxa de formação dos radicais hidroxila pôde ser mensurada concomitante à sua formação. Nesta montagem experimental os espectros foram obtidos a cada 60 s, sendo que foram necessários 30 s para a obtenção de cada espectro. Para cada amostra, foram feitas no mínimo 7 análises. Apenas as curvas com coeficiente de relação linear $r^2 > 0,999$ foram consideradas. Foi aplicado ainda o teste Q com nível de confiança de 99% para se descartar os dados discrepantes.⁷² A Figura 3.6 mostra o desenho experimental citado. Mais detalhes sobre esta metodologia serão dados na discussão dos resultados.

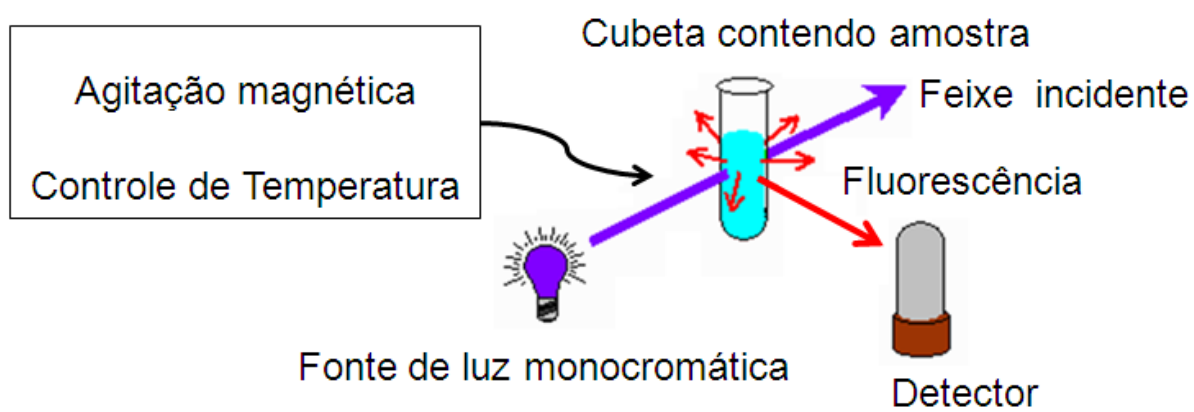


FIGURA 3.6 – Esquema da montagem do experimento para detecção da formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ durante irradiação com luz UV.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Estudo Comparativo sobre Metodologias de Síntese para Obtenção de Heteroestruturas TiO₂/SnO₂

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao estudo comparativo sobre metodologias de síntese aplicadas na obtenção de heteroestruturas contendo TiO₂ anatásio e SnO₂ rutilo. Estas heteroestruturas foram obtidas a partir do crescimento de SnO₂ sobre partículas cristalinas de TiO₂, de acordo com as metodologias descritas no item 3.1.

4.1.1 – Síntese e Caracterização

As metodologias de síntese aplicadas neste trabalho apresentam características distintas referentes à cinética de formação de uma fase sobre a outra. O motivo para a escolha dos métodos advém das cruciais diferenças nas etapas de síntese. No método sol gel hidrolítico, as nanopartículas de TiO₂ dispersas no meio coloidal onde ocorreria a hidrólise do cátion Sn²⁺, serviriam como pontos de nucleação para se induzir a cristalização do SnO₂, formando-se assim a interface entre os óxidos. Já no método dos precursores poliméricos, uma variante do método sol-gel onde a reação é não hidrolítica, o SnO₂ seria lentamente cristalizado durante o tratamento térmico da mistura contendo a resina polimérica de Sn e nanopartículas de TiO₂ dispersas nesta, tendo-se a formação das heteroestruturas.

Os difratogramas das heteroestruturas sintetizadas por ambos os métodos são apresentados na Figura 4.1. Foram identificados picos referentes às fases TiO₂ anatásio e SnO₂ rutilo, de acordo com as fichas cristalográficas PDF #21-1272 (TiO₂ anatásio) e PDF #41-1445 (SnO₂ rutilo). Os picos referentes ao TiO₂ anatásio possuem aproximadamente a mesma intensidade em todas as amostras. Este fato é evidenciado pela intensidade do pico em aproximadamente 25°.

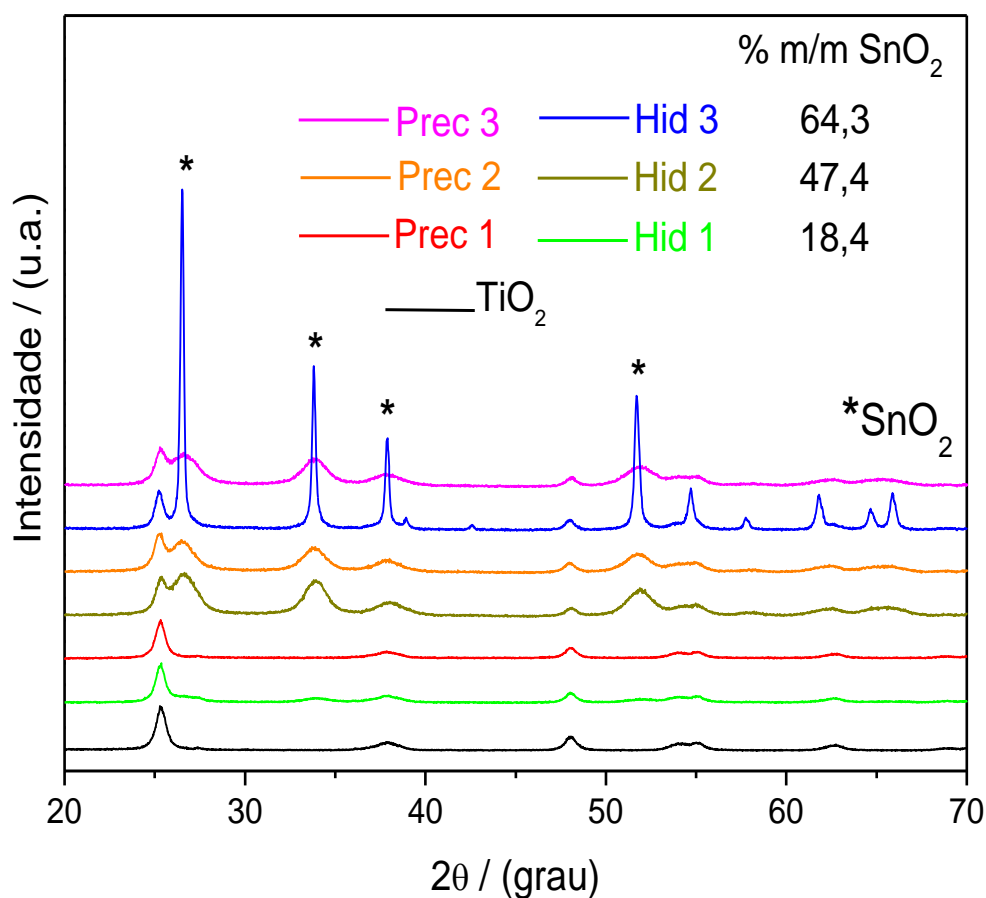


FIGURA 4.1 – Padrão de DRX das amostras sintetizadas. Os picos foram identificados de acordo com as fichas cristalográficas PDF #41-1445 para SnO₂ rutilo, e PDF #21-1272 para TiO₂ anatásio.

Para as amostras contendo a menor proporção de SnO₂ (Hid1 e Prec1), são de difícil identificação os picos referentes a este óxido devido à sua baixa concentração, mas também, e principalmente, por conta das características do óxido formado, como será discutido adiante, uma vez que esta concentração está acima do limite de detecção do aparelho, determinado como sendo de aproximadamente 2,5% em massa por meio da mistura física dos óxidos.

O aumento na intensidade dos picos referentes ao SnO₂ com o aumento em sua concentração é um indicativo da cristalização deste óxido na superfície das nanopartículas de TiO₂. Apesar das amostras Hid3 e Prec3

apresentarem a mesma proporção entre os óxidos, a amostra obtida pelo método sol gel hidrolítico apresenta picos referentes ao SnO₂ mais definidos. Estes picos mais bem definidos são um indicativo de que, nesta amostra, o SnO₂ foi formado na superfície do TiO₂ na forma de grandes cristalitos. Outra informação importante advinda desta análise é que o método dos precursores poliméricos, nas condições aplicadas neste trabalho, possibilitou maior uniformidade na dispersão do SnO₂ por sobre o TiO₂, o que resultou em cristalitos de tamanho reduzido e picos de difração alargados.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de domínios de coerência cristalográfica calculados para a fase TiO₂ anatásio na amostra precursora, Hid1 e Prec1. Estas são três amostras representativas para esta análise, uma vez que não apresentam picos referentes ao SnO₂ sobrepostos aos do TiO₂. Estes dados demonstram que os diferentes valores de temperatura utilizados no tratamento térmico não afetaram o tamanho de cristalito das amostras. Embora o tamanho de cristalito seja um importante fator relacionado à fotoatividade de semicondutores, no caso presente, por conta da proximidade dos valores, este possivelmente não afeta as propriedades da amostra.

TABELA 4.1 – Domínios de coerência cristalográfica referentes ao TiO₂.

Amostra	TiO ₂	Prec1	Hid1
Tamanho de cristalito/(nm)	12.6 ± 0.1	12.9 ± 0.1	13.3 ± 0.3

Com o intuito de se estudar o recobrimento do TiO₂, análises de espectroscopia Raman foram efetuadas com comprimento de onda de 1063nm. Os resultados são apresentados na Figura 4.2. Deslocamentos Raman em 144, 395, 515 e 639 cm⁻¹ correspondem aos modos vibracionais com simetria E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g da fase TiO₂ anatásio. Entretanto, não foi possível separar os deslocamentos Raman referentes à fase SnO₂ rutilo por conta de sobreposição

dos picos, uma vez que, para esta fase, o pico mais intenso ocorre em 632 cm^{-1} , sendo portanto sobreposto ao pico a 639 cm^{-1} da anatásio.

A diminuição na intensidade dos picos relacionados ao TiO_2 com o aumento da concentração de SnO_2 deve estar relacionado com o recobrimento deste último sobre o primeiro. Interessante notar que este efeito é mais evidente na amostra Prec3 do que na amostra Hid3. Este resultado pode estar associado ao fato de que na amostra obtida pelo método sol gel hidrolítico houve a formação de aglomerados de SnO_2 , como também já indicado pelas análises de DRX. Também pela análise de DRX foi observada a maior dispersão do SnO_2 quando utilizado o método dos precursores poliméricos, fato este que resultou em maior supressão das bandas referentes ao TiO_2 na espectroscopia Raman.

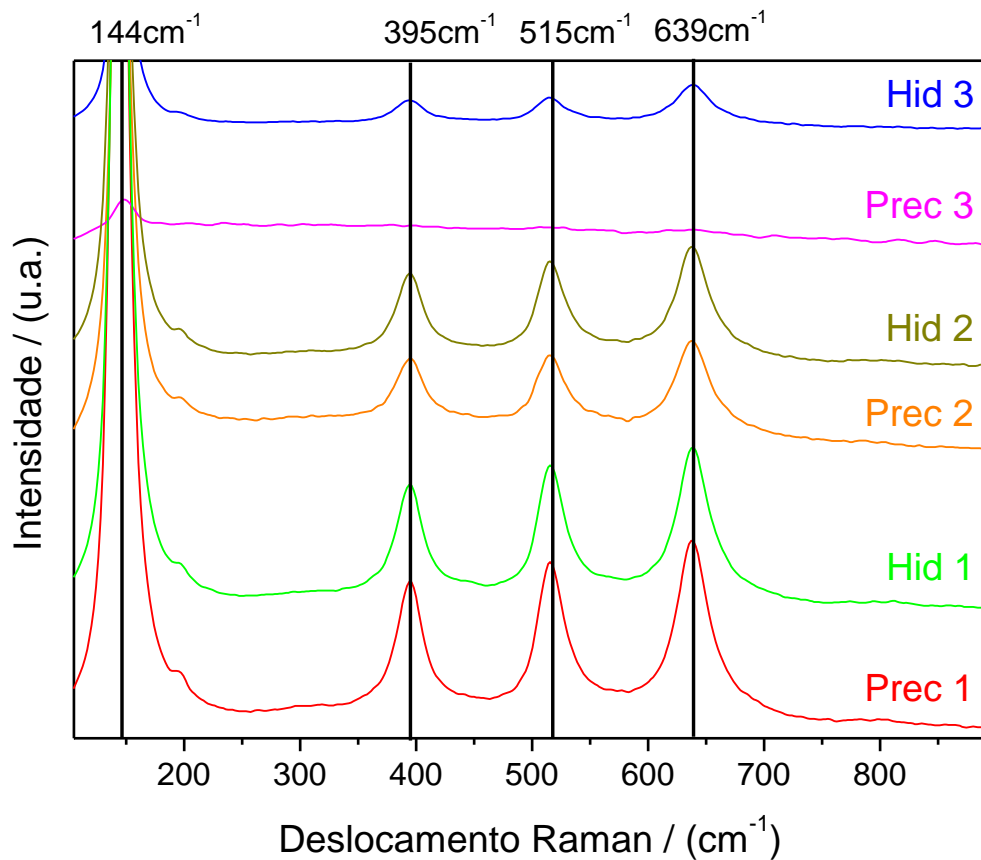


FIGURA 4.2 – Espectros Raman das heteroestruturas sintetizadas.

Relacionando-se os dados apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 com a metodologia de síntese aplicada, no método dos precursores poliméricos, partículas de SnO₂ são lentamente formadas sobre a superfície do TiO₂ durante o tratamento térmico, como representado na Figura 3.3. Este fator deve contribuir para sua maior dispersão. Em contraste, no método sol gel hidrolítico, a fase cristalina do SnO₂ se forma imediatamente quando os íons Sn²⁺ entram em contato com H₂O, em um processo significativamente mais rápido.⁵⁹ Assim, as partículas de SnO₂ podem precipitar separadamente das partículas de TiO₂, formando então os cristalitos de maiores tamanhos identificados no DRX. Mais especificamente, foi observado que as amostras Hid3 apresentaram no DRX picos de SnO₂ mais definidos e picos referentes ao TiO₂ no espectro Raman menos definidos, quando comparados aos da amostra Prec3.

De modo a se avaliar comparativamente a distribuição dos óxidos nas amostras, análises de MEV e EDX foram efetuadas para as heteroestruturas contendo a menor e maior proporção de SnO₂ em ambos os métodos. A Figura 4.3 apresenta as imagens e o espectro de EDX para as amostras Hid1 e Hid3. Apesar de não ser possível a análise quantitativa dos dados, por conta da baixa amostragem, é clara a diferença na intensidade dos picos referentes ao metal Sn, comparando com os picos do Ti nas amostras apresentadas.

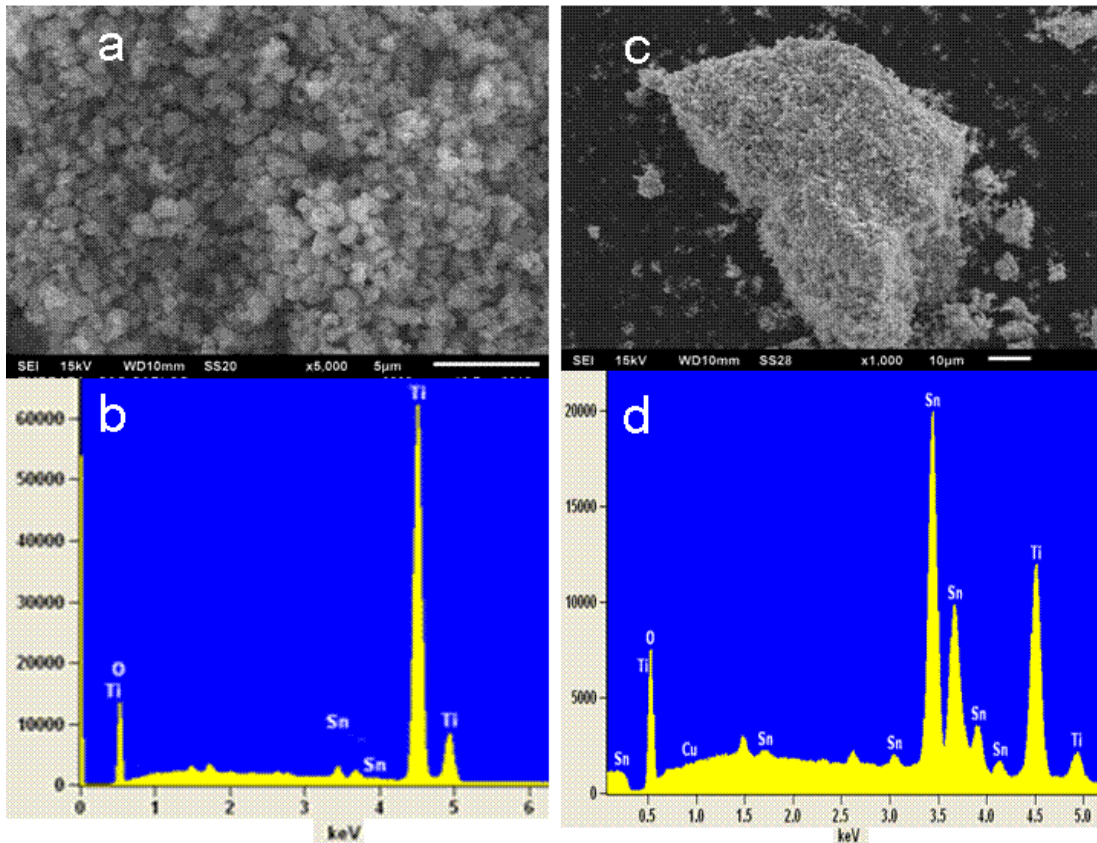


FIGURA 4.3 – Imagens de MEV e espectros de EDX para as amostras sintetizadas pelo método sol gel hidrolítico. a) e b) Hid1; c) e d) Hid3.

A Figura 4.4 mostra as imagens de MEV e os espectros de EDX das amostras Prec1 e Prec3. O mais útil nestas análises é a comparação dos espectros das amostras na mesma proporção, porém obtidas por diferentes métodos. Apesar de a composição percentual ser a mesma em ambos os métodos, a diferença na relação entre os picos do Sn e Ti, comparando-se as Figuras 4.3 e 4.4, estão de acordo com o discutido anteriormente. As amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos apresentaram picos referentes ao Sn mais intensos do que aqueles apresentados pelas amostras obtidas pelo método sol gel hidrolítico na mesma proporção entre os óxidos. Ainda, a relação mássica obtida pela relação entre os picos é próxima da real para as amostras Prec. Este fato pode estar relacionado com a baixa dispersão do SnO_2 nas amostras Hid. Para a amostra Hid3 especificamente, foram encontrados pontos com alta concentração do elemento Sn, indicando segregação de fases, como

também observado pelas análises de DRX e espectroscopia Raman.

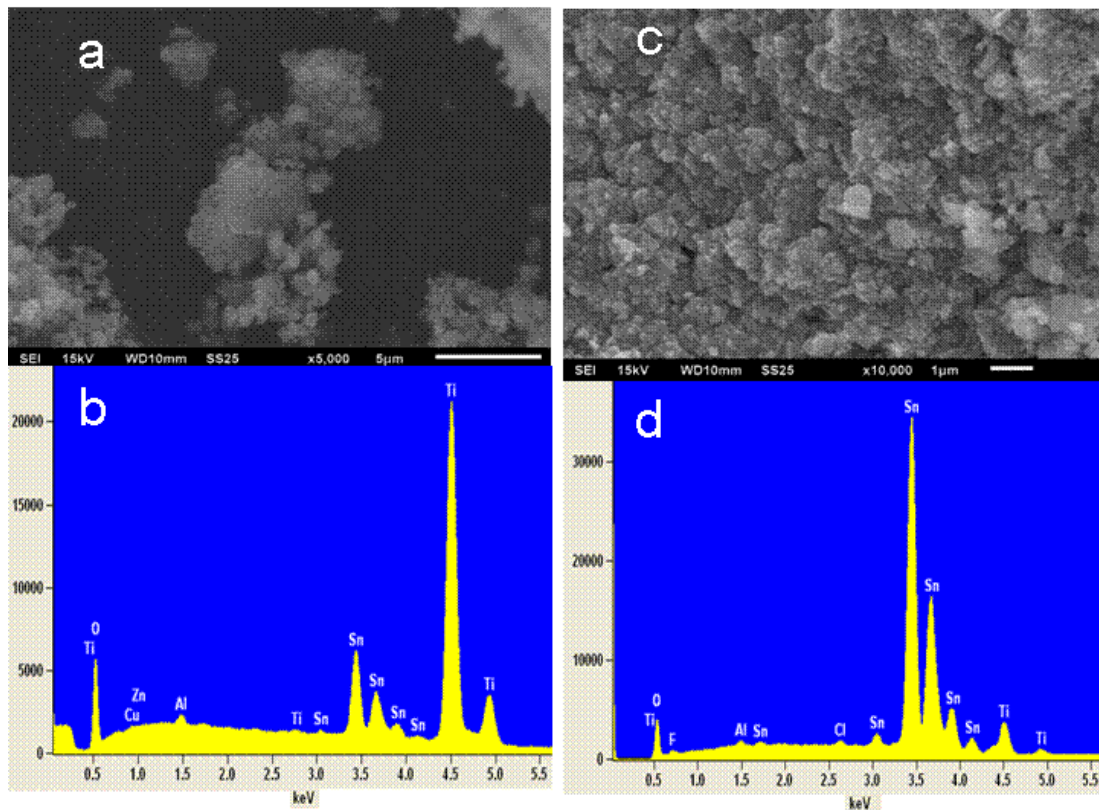


FIGURA 4.4 – Imagens de MEV e espectros de EDX para as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. a) e b) Prec1; c) e d) Prec3.

Ainda, a fase referente ao SnO_2 não pode ser distinguida nas análises de DRX para as amostras de composição com menor teor deste óxido. Com o intuito de se verificar sua cristalização, mesmo nesta menor proporção, análises de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução foram efetuadas para amostras selecionadas e os resultados são apresentados na Figura 4.5.

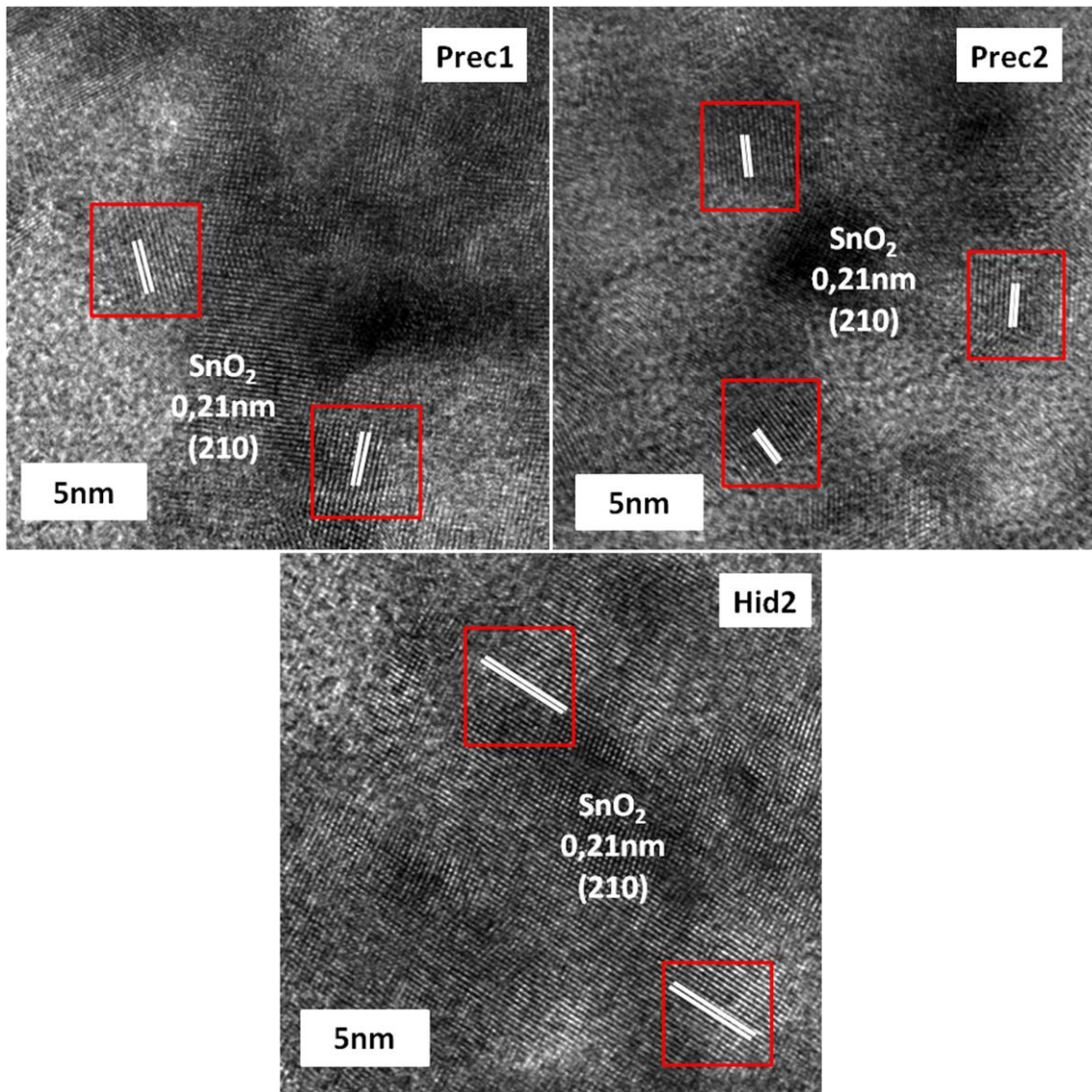


FIGURA 4.5 – Imagens de HRTEM de heteroestruturas sintetizadas. Em destaque são mostradas as distâncias interplanares referentes ao SnO₂.

Nas três amostras analisadas foi possível determinar, sem ambigüidade advinda da proximidade dos valores das distâncias interplanares em diferentes direções cristalográficas para o SnO₂ e o TiO₂ nas fases estudadas, a presença do SnO₂ cristalino e disperso sobre o TiO₂. A amostra Prec foi selecionada por conta da provável maior dispersão do SnO₂ sobre o TiO₂ para as amostras obtidas por esta.

Como a uniformidade das amostras, especialmente para o conjunto Hid, não é garantida, uma pequena parte desta, como aquela analisada por

HRTEM, pode não representar o sistema como um todo. Daí surge a dificuldade na análise do conjunto de amostras obtidas pelo método sol gel hidrolítico. Apesar deste ponto, foi possível identificar a presença do SnO₂ cristalizado na amostra Hid2, porém, o mesmo não foi possível na amostra Hid1.

4.1.2 – Propriedades Fotocatalíticas

As heteroestruturas sintetizadas foram estudadas quanto ao seu potencial na fotodegradação do corante Rodamina B (RhB) sob radiação ultravioleta. Os resultados de degradação percentual do corante com o tempo são mostrados na Figura 4.6. Para a construção dos gráficos foi utilizada a relação matemática entre concentração e absorvância descrita na lei de Lambert-Beer.⁷²

Apesar de não se ter o valor exato da concentração inicial, uma vez que o corante não é padrão primário, a construção da curva analítica não foi necessária, já que a razão entre a absorvância num tempo qualquer e a absorvância inicial no comprimento de onda de máxima absorção é exatamente igual à razão entre a concentração naquele tempo e a concentração inicial, como mostra as Equações 4.1 - 4.3:

$$Abs_t = \varepsilon_\lambda \cdot b \cdot [RhB]_t \Rightarrow \frac{Abs_t}{[RhB]_t} = \varepsilon_\lambda \cdot b. \quad (4.1)$$

onde Abs_t é a absorvância da solução de RhB no tempo t , ε_λ é a absorvância molar no comprimento de onda λ , b é o caminho óptico e $[RhB]_t$ é a concentração do corante RhB no tempo t . Sendo assim, no tempo inicial $t = 0$, tem-se:

$$Abs_0 = \varepsilon_\lambda \cdot b \cdot [RhB]_0 \Rightarrow \frac{Abs_0}{[RhB]_0} = \varepsilon_\lambda \cdot b. \quad (4.2)$$

Igualando-se as Equações 4.1 e 4.2 em termos do produto do coeficiente de absorvidade no mesmo λ e o caminho óptico b , tem-se:

$$\frac{Abs_t}{[RhB]_t} = \frac{Abs_0}{[RhB]_0} \Rightarrow \frac{Abs_t}{Abs_0} = \frac{[RhB]_t}{[RhB]_0} \quad (4.3)$$

A Equação 4.3 demonstra a relação de igualdade entre as razões da absorbância no tempo t qualquer pela absorbância no tempo zero e concentração no mesmo tempo t e a concentração inicial.

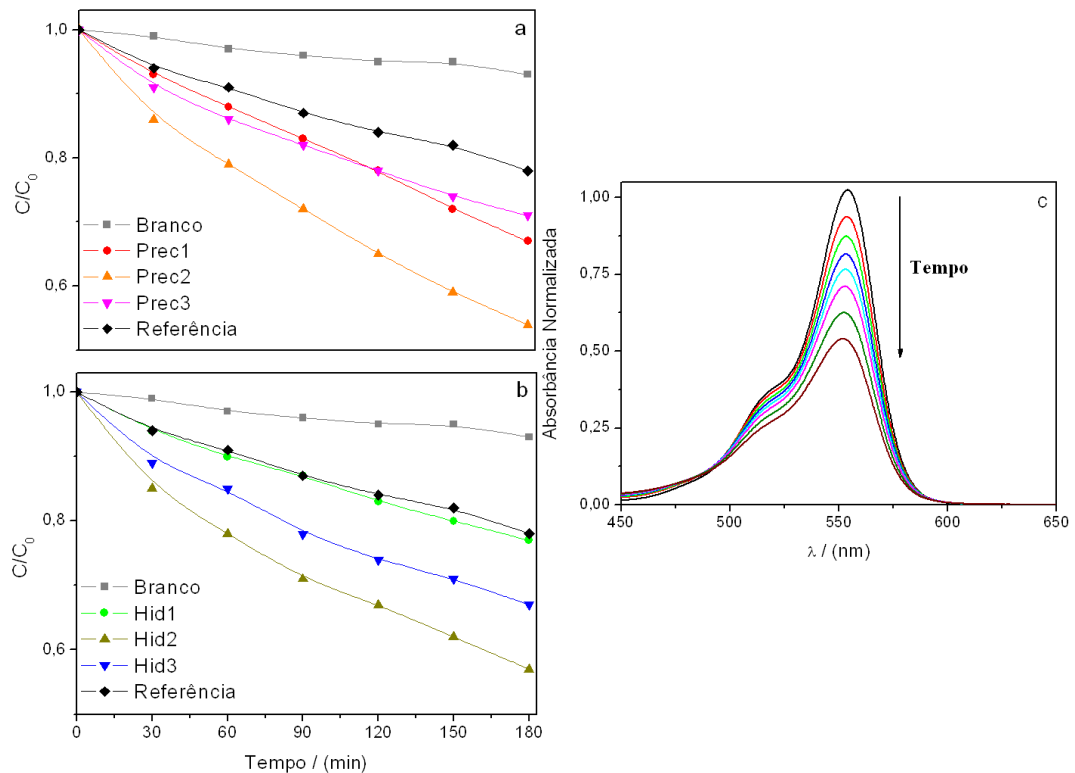


FIGURA 4.6 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV. A Referência utilizada foi o TiO_2 precursor. Proporções em massa de SnO_2 : 1 - 18,4%; 2 - 47,4%; 3 - 64,3%. a) amostras Prec; b) amostras Hid; c) Espectro de absorção no UV-visível da RhB durante irradiação.

Todas as heteroestruturas sintetizadas demonstraram maior fotoatividade que o TiO_2 precursor, amostra utilizada como referência, porém este fato não é o bastante para se confirmar a formação da heteroestruturas, uma vez que a fotoatividade é dependente de diversos fatores além do tempo de vida das cargas fotogeradas.

No sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (heteroestrutura do tipo 2) os elétrons tendem a se acumular no SnO_2 , havendo desta forma acúmulo de buracos na BV do TiO_2 . Assim, é importante que ambos os óxidos tenham a superfície acessível para a solução. Em outras palavras, o completo recobrimento do TiO_2 com o SnO_2 aprisionaria os buracos no interior da estrutura, impedindo sua disponibilidade para a promoção dos processos oxidativos.

Analisando-se os dados de degradação fotocatalítica, com respeito às amostras contendo a menor concentração de SnO_2 , correspondente à proporção em massa de 18,4%, apenas a Prec1 exibiu um aumento na sua efetividade, quando comparado à referência. Em contraste, a amostra Hid1 apresentou aproximadamente a mesma fotoatividade da amostra de referência. Este fato deve ter ocorrido como consequência da falta de pontos de interface entre o TiO_2 e o SnO_2 . Como proposto nas análises dos dados de DRX e de espectroscopia Raman mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, é provável que os cristais de SnO_2 tenham precipitado separadamente do TiO_2 , acarretando na formação de grandes cristalitos. Este fato afeta a interação entre os óxidos prevenindo a formação da interface, mesmo sendo utilizada uma posterior etapa de tratamento térmico.

Apesar das amostras Hid3 e Prec3 terem mostrado maiores eficiências quando comparadas ao material de referência, a fotoatividade destas amostras foram menores do que as apresentadas pelas amostras Hid2 e Prec2, respectivamente.

Pelo perfil exponencial mostrado pelas curvas de degradação, a hipótese é de que a reação deve seguir uma cinética de primeira ordem com

relação ao corante.⁷³ Sendo a intensidade de radiação constante durante todo o experimento, ela é representada inserida na constante de velocidade da reação. Como a fotocatalise heterogênea é um fenômeno de superfície, esta também deve ser proporcional à área de óxido presente no sistema. Estas ideias são mostradas nas Equações 4.4 - 4.6.

A lei de velocidade global para a reação é:

$$v = -\frac{d[RhB]}{dt} = k[RhB][A.S.] \quad (4.4)$$

onde v é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade e $[A.S.]$ é a concentração de sítios ativos na superfície do fotocatalisador.

Como a concentração de sítios ativos $[A.S.]$ é constante para uma determinada amostra, uma vez que é diretamente proporcional à concentração de fotocatalisador e desconsiderando-se a possibilidade de envenenamento e solubilização, então tem-se a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem (Equação 4.5):

$$v = -\frac{d[RhB]}{dt} = k'[RhB] \quad (4.5)$$

onde $k.[A.S.] = k'$.

Integrando-se a Equação 4.5, tem-se a relação matemática entre o tempo decorrido e a concentração residual do contaminante (Equação 4.6):

$$-\ln\left(\frac{[RhB]}{[RhB]_0}\right) = k't \quad (4.6)$$

Portanto, o gráfico de $\ln([RhB]/[RhB]_0)$ por t deve mostrar uma reta com coeficiente angular igual ao negativo da constante de velocidade da reação aparente k' .

A concentração de sítios ativos, [A.S.] mostrada na Equação 4.4, pode ser racionalizada ao se pensar que este valor é diretamente proporcional à área superficial do fotocatalisador. Desta forma, pode-se atribuir a esta grandeza a unidade de mol.m^{-2} . Tendo sido este valor aglutinado ao k' , e como os experimentos foram efetuados utilizando-se a mesma massa de fotocatalisador, uma verdadeira análise da eficiência dos materiais é obtida analisando-se a razão entre k' e SSA, sua área superficial específica, ao invés de se analisar diretamente o valor de k' . Esta razão é a fotatividade por unidade de área dos materiais.

O aumento da concentração de SnO_2 nas heteroestruturas afeta a área superficial específica das amostras. Os dados são mostrados na Tabela 4.2 em conjunto com os valores de k' obtidos pela regressão linear aplicando os dados na Equação 4.6. O valor do coeficiente de correlação linear é também apresentado nesta tabela. Além do tratamento térmico pelo qual passou as amostras, fato este que tem como possível efeito a redução na área superficial de materiais, outro fator que influencia na redução da SSA para as heteroestruturas é o elevado valor de massa específica do SnO_2 , de $6,9 \text{ g.cm}^{-3}$, quando comparado à densidade do TiO_2 , de $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

Interessante notar que a amostra de referência apresentou a maior área superficial específica, porém a menor fotoatividade entre as amostras testadas. Este é um forte indicativo da formação das heterojunções entre os óxidos. Os dados de k'/SSA são apresentados na Figura 4.7. Esta grandeza está representada no gráfico sem sua referente unidade, uma vez que esta engloba grandezas omitidas durante o tratamento dos dados.

TABELA 4.2 – Constante de velocidade e área superficial específica das heteroestruturas e TiO₂ precursor.

Amostras	Constante de velocidade $k' \cdot 10^3$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	Coefficiente de correlação linear r^2	Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Hid1	1,4	0,994	114
Prec1	2,2	0,997	105
Hid2	3,5	0,995	74,4
Prec2	3,1	0,978	82,8
Hid3	1,9	0,985	45,0
Prec3	2,4	0,978	32,0
Referência	1,4	0,989	128

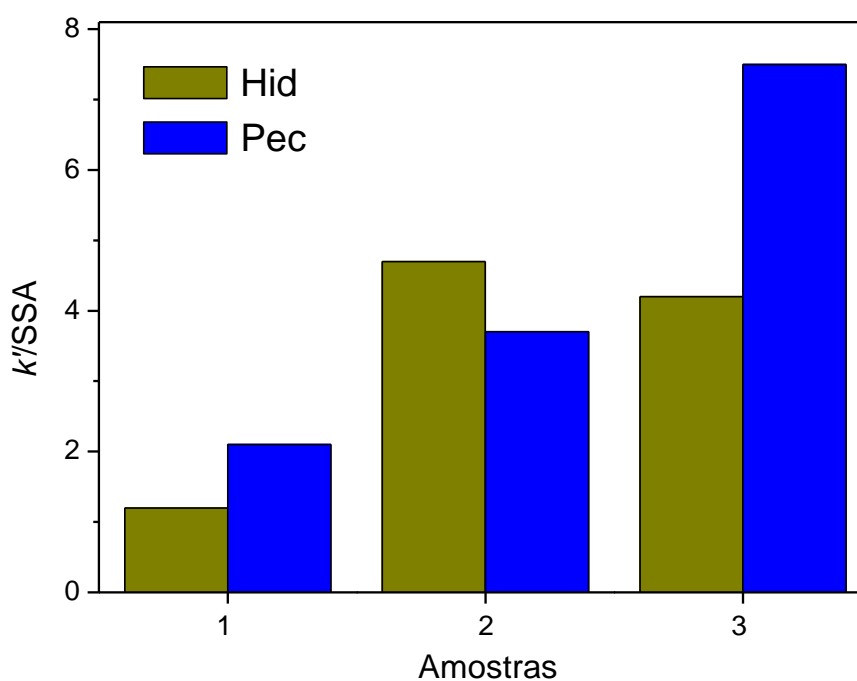


FIGURA 4.7 – Gráfico mostrando a fotoatividade por unidade de área para as heteroestruturas.

As amostras Prec mostraram um contínuo aumento de fotoatividade

por unidade de área com o aumento da concentração de SnO₂. Este aumento pode estar relacionado ao fato de que novos pontos de heterojunção foram criados, e que, ainda que a dispersão de SnO₂ tenha ocorrido e que tenha havido uma quantidade de óxido suficiente para isso, não houve o recobrimento total do TiO₂, havendo assim superfície livre para a promoção do evento de fotocatalise. Em contraste, as amostras Hid apresentaram um aumento inicial e uma posterior leve redução neste valor. Retornando aos dados de DRX e espectroscopia Raman, estes dados podem ser explicados pelo fato de que pelo método Hid, a adição de mais SnO₂ na síntese promoveu a formação de poucos pontos novos de heterojunções que não foram capazes de superar a redução de SSA, comparando-se os níveis 2 e 3.

4.1.3 – Relação entre propriedades estruturais e fotocatalíticas

De modo a se entender os mecanismos envolvidos na degradação do corante durante os experimentos de fotocatalise, ensaios de detecção da geração de radicais $\cdot\text{OH}$ foram efetuados.

A Figura 4.8 (a) mostra um exemplo dos dados obtidos para uma amostra. O aumento da intensidade de fluorescência referente ao ácido 2-hidroxitereftálico mostra o aumento na concentração de radicais hidroxila com o tempo. Ao se construir um gráfico da intensidade máxima, que ocorre em $\lambda = 425$ nm contra o tempo, tem-se uma reta, como mostrado na Figura 4.8 (b).

A inclinação desta reta deve ser diretamente proporcional à capacidade de geração de radicais hidroxila pelo fotocatalisador.

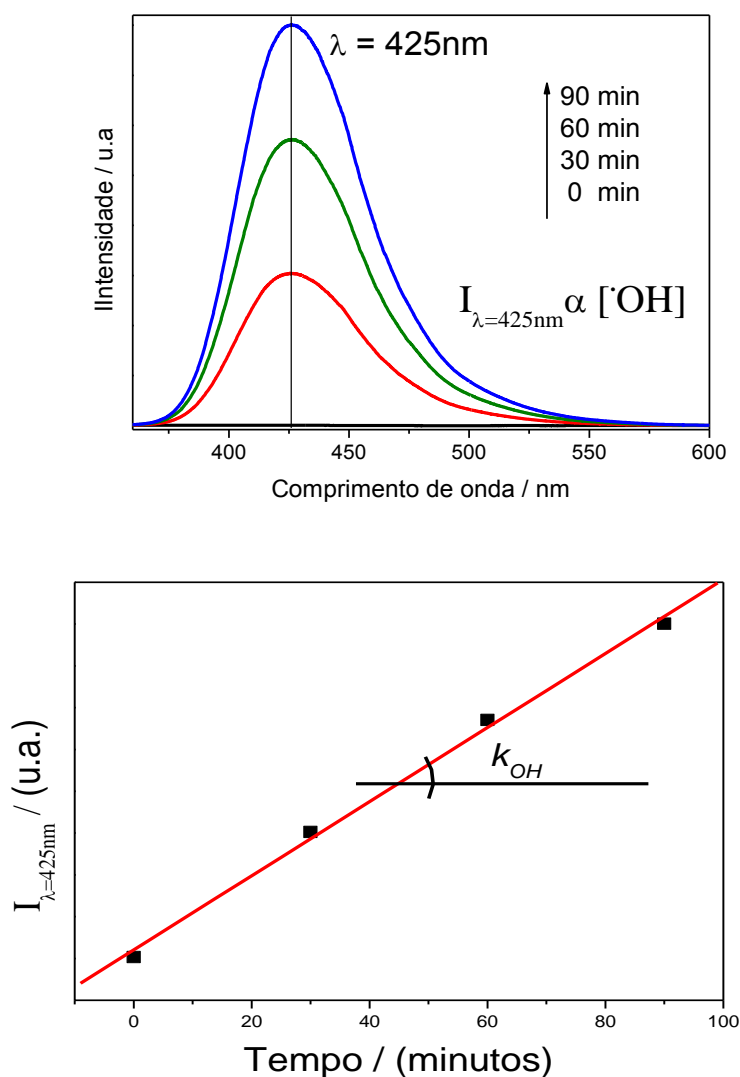


FIGURA 4.8 – Ensaio de detecção da formação dos radicais $\cdot\text{OH}$. a) espectros de luminescência do produto ácido 2-hidroxitereftálico obtidos em diferentes tempos de reação; b) gráfico do máximo de intensidade ($\lambda = 425\text{nm}$) pelo tempo de reação.

A análise de geração dos radicais hidroxila é feita de forma indireta, pela formação do ácido 2-hidroxitereftálico. Ao se descrever as equações cinéticas para a formação deste último, pode-se fazer a relação entre estas e aquelas referentes à formação dos radicais hidroxila. Considerando-se a formação do ácido 2-hidroxitereftálico como de primeira ordem com relação ao ácido tereftálico e ao radical hidroxila, tem-se (Equação 4.7):

$$\frac{d[C_6H_3(CO_2H)_2(OH)]}{dt} = k[{}^{\bullet}OH][C_6H_4(CO_2H)_2] \quad (4.7)$$

Os experimentos são efetuados com excesso do ácido tereftálico, de forma que se tenha uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem (Equação 4.8).

$$\frac{d[C_6H_3(CO_2H)_2(OH)]}{dt} = k * [{}^{\bullet}OH] \quad (4.8)$$

onde $k^* = k \cdot [C_6H_4(CO_2H)_2]$

A partir da Equação 4.8, obtém-se a relação (Equação 4.9):

$$\frac{d[C_6H_3(CO_2H)_2(OH)]}{dt} \propto \frac{d[{}^{\bullet}OH]}{dt} \quad (4.9)$$

Como a curva mostrada na Figura 4.8 (b) mostra um coeficiente angular constante, conclui-se que a geração de radicais hidroxila por parte do fotocatalisador também o é. Uma vez que, na montagem experimental utilizada, a formação do ácido 2-hidróxitereftálico depende da formação do radical hidroxila, a seguinte aproximação pode ser feita (Equação 4.10):

$$\frac{d[{}^{\bullet}OH]}{dt} \propto k_{OH} \quad (4.10)$$

onde k_{OH} é um valor numérico igual à inclinação da reta no gráfico de $I_{\lambda=425nm} \times t$, que representa a capacidade de formação de radicais hidroxila pelos fotocatalisadores.

Alguns termos importantes foram omitidos no conjunto de equações referentes à cinética de formação dos radicais hidroxila. O primeiro é a

intensidade luminosa, omitido pelo mesmo motivo descrito na cinética de degradação da RhB, valor constante em todos os experimentos e incorporado à constante de reação. Outro termo importante é a concentração de sítios ativos, proporcional à quantidade de fotocatalisador, e que, analogamente ao feito anteriormente, pode ser expresso pela SSA destes.

Da mesma forma já efetuada, como todos os experimentos foram efetuados utilizando-se a mesma massa de fotocatalisador, a razão entre k_{OH} e SSA representaria um valor relacionado de forma mais próxima com a estrutura eletrônica do fotocatalisador, e não com sua morfologia ou tamanho.

A Figura 4.9 apresenta os valores de k_{OH}/SSA para as amostras sintetizadas neste trabalho. Novamente neste ponto a unidade referente a esta grandeza é omitida, porém, esta pode ser entendida como a capacidade de geração de radicais hidroxila por unidade de área do material.

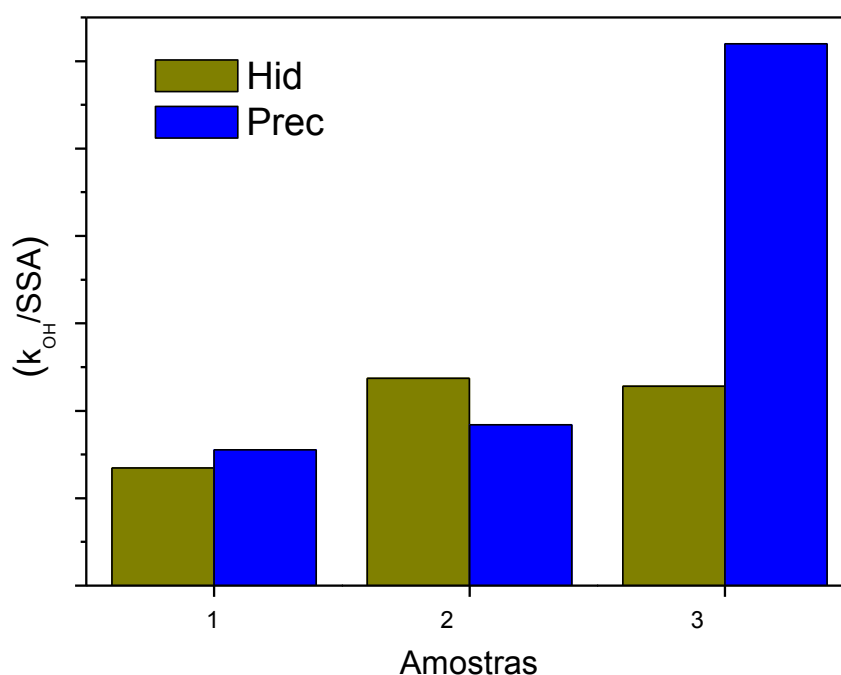


FIGURA 4.9 – Gráfico mostrando a capacidade de geração de radical hidroxila por unidade de área para as heteroestruturas.

Comparando-se estes dados com aqueles mostrados na Figura 4.7,

nota-se a semelhança no perfil das barras, onde houve um aumento contínuo para as amostras Prec, e um aumento inicial e uma posterior leve redução para as amostras Hid. Apesar de não ser possível se fazer uma relação numérica direta entre estes dois valores, a semelhança nestes perfis indica que o principal mecanismo envolvido na fotodegradação da RhB pelas amostras sintetizadas neste trabalho deve ser o ataque por radicais hidroxila. De fato, antes dos testes fotocatalíticos de degradação da RhB, as amostras foram deixadas em contato com a solução do corante por 12 h sem a incidência de luz. Mesmo após este longo período de tempo, não houve variações significativas na absorbância da solução de RhB, indicando não haver uma mensurável adsorção do corante sobre a superfície do fotocatalisador que possibilitasse a transferência direta de elétrons entre estes que poderiam levar à descoloração da solução.

Os dados da Figura 4.9 também vão ao encontro do descrito anteriormente. A redução na área superficial específica, para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos foi compensada pela formação de novos pontos de heterojunção com o aumento na concentração de SnO₂, gerando um conseqüente aumento no tempo de vida das cargas fotogeradas, o que acarretou em um aumento na atividade fotocatalítica por unidade de área para estes materiais. Por outro lado, para as amostras obtidas pelo método sol gel hidrolítico, esta redução de área superficial específica não foi acompanhada pela formação de novos pontos de heterojunção em quantidade que levasse ao aumento da fotoatividade por unidade de área. Além disso, há também a relação destes dados com aqueles apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, referentes às análises de DRX e espectroscopia Raman, que mostraram maior dispersão do SnO₂ sobre o TiO₂ das amostras Prec quando comparadas com as amostras Hid.

Como a principal característica da heterojunção estudada neste trabalho é a supressão da recombinação do par elétron-buraco através da migração de cargas na interface entre os dois óxidos, medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram efetuadas para avaliar a ocorrência deste fenômeno

nas heteroestruturas aqui sintetizadas. Por conta da baixa sensibilidade da técnica experimental, foram efetuadas apenas análises das amostras contendo a menor e a maior proporção de SnO_2 , além dos óxidos puros para serem utilizados como referência. Os resultados são apresentados na Figura 4.10. Os espectros foram normalizados em cada conjunto de amostras com relação ao de maior intensidade.

Em sistemas heteroestruturados como o estudado neste trabalho (tipo 2), a redução da intensidade nos espectros de PL deve estar relacionada com a maior separação das cargas fotogeradas, acarretando a supressão da recombinação destas cargas e, conseqüentemente, na emissão de fótons após excitação.

Nas heteroestruturas, o decréscimo da intensidade do espectro, independentemente do método de síntese aplicado, com o aumento da proporção de SnO_2 nas amostras, como visto nas Figuras 4.10 (b) e (c), demonstra o papel deste em promover maior separação das cargas fotogeradas, indicando que a recombinação destas é suprimida aumentando a proporção de SnO_2 no material. Adicionalmente, o maior tempo de vida das cargas fotogeradas, o qual deve ter sido promovido pelo aumento da área de contato entre os diferentes óxidos, é também um fator para o maior desempenho fotocatalítico das amostras contendo maior quantidade de SnO_2 .

Outro importante resultado advém da comparação entre os espectros das heteroestruturas com os espectros dos óxidos isolados, Figura 4.10 (a). A amostra Hid1 apresenta um espectro similar ao do TiO_2 . Esta observação pode ser um indicativo da baixa dispersão do SnO_2 sobre o TiO_2 , indo, assim, ao encontro das análises previamente apresentadas. As outras amostras analisadas mostraram bandas similares àquelas referentes aos espectros do TiO_2 e SnO_2 isolados, como destacado pela linha pontilhada em 375nm.

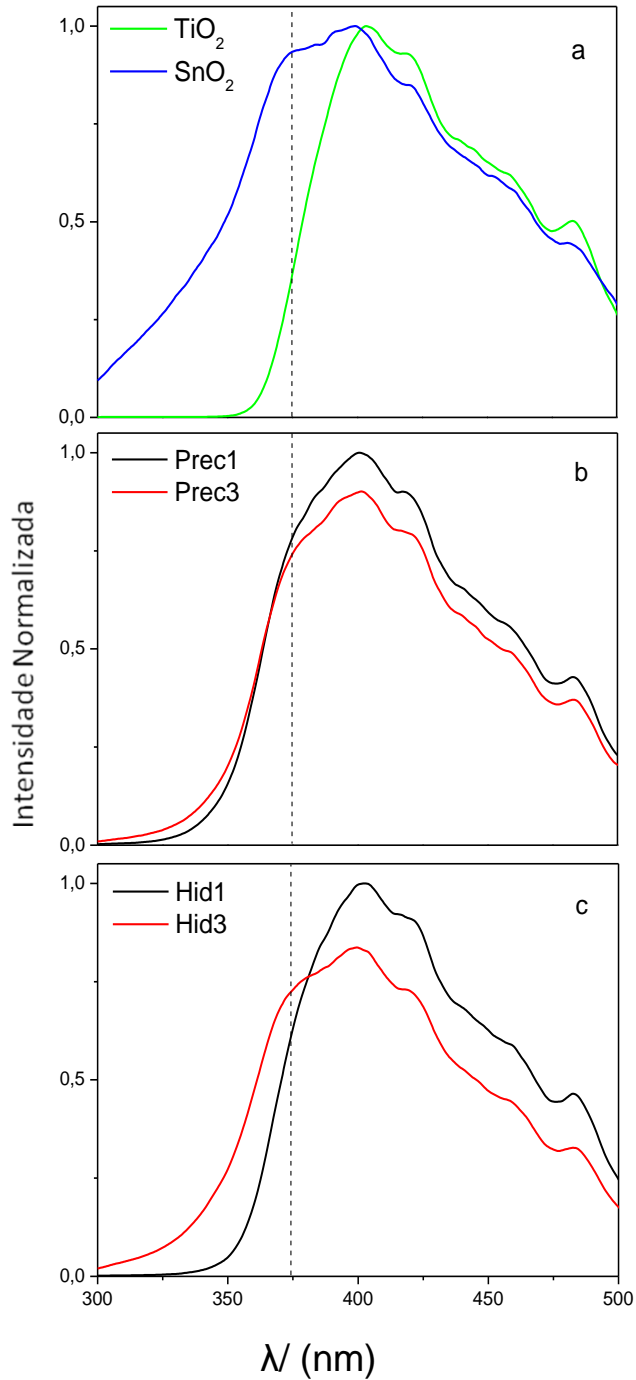


FIGURA 4.10 – Espectros de fotoluminescência dos óxidos isolados e das heteroestruturas. a) TiO_2 (amostra referência) e SnO_2 ; b) amostras Prec; c) amostras Hid.

Uma vez que o ataque por radicais hidroxila é, para os ensaios efetuados neste trabalho, o principal mecanismo de degradação do corante, é importante verificar a ocorrência de grupos hidroxila ligados à superfície das

heteroestruturas. Para tanto, foram efetuadas análises de espectroscopia no infravermelho médio e os resultados são mostrados na Figura 4.11.

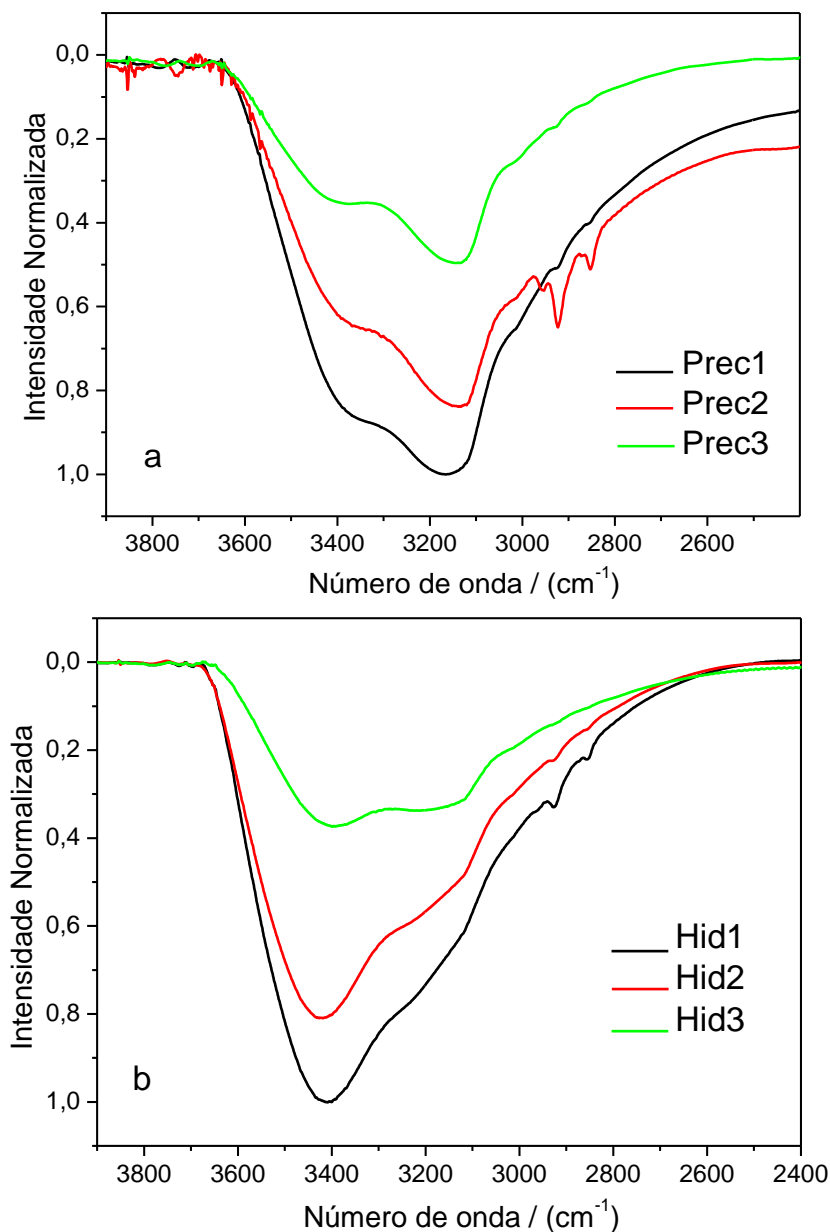


FIGURA 4.11 – Espectros de FTIR das heteroestruturas sintetizadas. a) amostras Prec; b) amostras Hid.

No intervalo espectral mostrado na Figura 4.11, duas principais bandas podem ser identificadas – uma em 3400 cm⁻¹ relacionada ao estiramento O – H de água adsorvida, e outra em 3172 cm⁻¹ correspondente à vibração de

grupos O – H ligados diretamente às heteroestruturas. Esta última é a responsável pela geração dos radicais hidroxila durante o processo fotocatalítico e a concentração destas espécies é um indicativo do desempenho de diferentes espécies.¹²

Em amostras contendo a espécie de interesse em tão baixa concentração – 0,3% em massa em KBr – a intensidade da banda referente à vibração O – H aumenta linearmente com a fração de grupos hidroxila presentes na superfície do material numa relação similar à lei de Lambert-Beer.⁷⁶

As análises mostram espectros diferentes para os métodos, porém similares dentro de uma mesma metodologia de síntese. Para as amostras obtidas pelo método sol gel hidrolítico, a banda localizada em 3400 cm^{-1} é mais intensa do que aquela localizada em 3172 cm^{-1} , acarretando em sua quase completa supressão nos espectros destas amostras. Este fato indica que as amostras Hid, as quais foram tratadas em menores temperaturas, apresentam maior quantidade de água adsorvida do que as amostras Prec. Importante mencionar que as bandas que aparecem em aproximadamente 3000 cm^{-1} no espectro da amostra Prec2 são referentes a estiramentos C – H, os quais são advindos do precursor utilizado na síntese. A repetição das análises mostrou estas bandas com intensidades variáveis, e ainda por vezes aparecendo em partes de outras amostras, porém não foi possível a avaliação do efeito deste contaminante nas propriedades finais dos produtos.

Como anteriormente explicado, os grupos OH ligados diretamente às heteroestruturas são mais facilmente oxidáveis, dessa forma, a quantidade de grupos OH foram mensuradas pelas intensidades relativas do pico em 3172 cm^{-1} , levando-se em conta a lei de Lambert-Beer. Estas intensidades relativas foram calculadas sobre a intensidade exibida pela amostra Hid1 e Prec1, as mais intensas em cada método.

Para os dois conjuntos de amostras, a intensidade diminuiu com o aumento da concentração de SnO_2 na amostra. Uma diminuição na concentração

de grupos OH na superfície do material possui efeito deletério nas propriedades fotocatalíticas destes. Entretanto, no caso estudado, a redução da concentração de grupos OH superficiais ocorreu em conjunto com a redução da área superficial específica das amostras. Uma vez que há, nas condições aplicadas nas análises das amostras neste trabalho, uma relação linear entre a intensidade do espectro em 3172 cm^{-1} e a concentração de grupos OH na superfície das espécies, a intensidade relativa pode ser diretamente comparada com a relativa redução na área superficial específica das amostras. Contudo, para este tipo de análise, a comparação não pode ser feita entre as amostras obtidas por diferentes métodos, mas somente para aquelas obtidas por uma mesma metodologia. Isto é explicado pelo fato de que a intensidade relativa é calculada sobre o espectro mais intenso de cada método separadamente. As intensidades dos espectros das amostras Prec1 e Hid 1 não são comparáveis por conta da maior proporção de água adsorvida existente na amostra Hid1. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 4.12.

Uma vez mais é clara a similaridade da Figura 4.12 com as Figuras 4.7 e 4.9. As variações dos métodos nestas figuras apresentam a mesma tendência já mostrada em outras análises. Neste sentido, o decréscimo no valor de SSA é mais intenso que o decréscimo na intensidade do espectro de FTIR para todas as amostras, exceto para Hid3, onde tanto uma grandeza quanto a outra apresentaram um decréscimo da mesma magnitude. Este fato ocorreu provavelmente por conta da baixa dispersão do SnO_2 sobre o TiO_2 alcançada pela método sol gel hidrolítico.

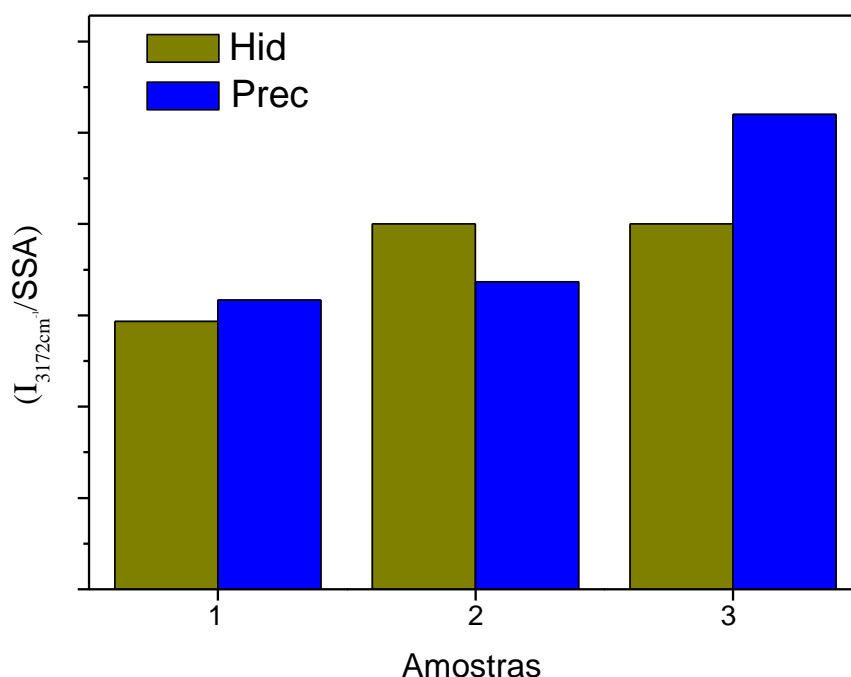


FIGURA 4.12 – Gráfico mostrando a concentração de grupos OH superficiais por unidade de área superficial das heteroestruturas.

Para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos, o aumento na concentração do SnO_2 também promoveu um aumento na concentração dos grupos OH superficiais.²⁹ Diversos efeitos contribuíram para a maior fotoatividade por unidade de área da amostra Prec3, a saber, a maior dispersão do SnO_2 sobre o TiO_2 , como mostrados pelas análises de DRX e espectroscopia Raman, o maior tempo de vida das cargas fotogeradas, como evidenciado por PL e a maior proporção de grupos OH superficiais, mostrado nas análises de FTIR.⁷⁷

4.2 – Heteroestruturas a partir de Partículas Pré-formadas

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes à síntese de heteroestruturas a partir dos óxidos cristalinos previamente sintetizados. Uma vez mais, os óxidos utilizados nesta etapa foram o TiO_2 anatásio e o SnO_2 rutilo.

Primeiramente são apresentadas as caracterizações destes óxidos na forma isolada, dados de extrema importância nas posteriores análises das heteroestruturas. Em seguida, é apresentado o modelo cinético adaptado utilizado no desenvolvimento experimental da síntese. Por último são apresentados os dados referentes às heteroestruturas.

4.2.1 – Os Óxidos Precursores

A caracterização dos óxidos precursores é importante para se avaliar as condições de reação e os resultados na formação das heteroestruturas a partir destes. A Figura 4.13 apresenta o padrão de difração de raios X dos óxidos precursores sintetizados de acordo com a metodologia descrita na seção 3.1.

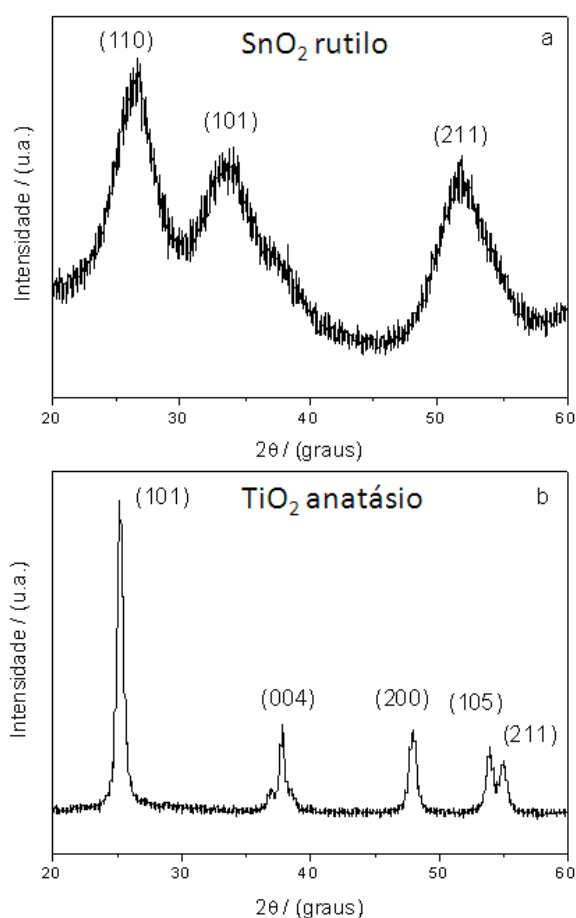


FIGURA 4.13 – Difractogramas dos óxidos precursores. a) SnO₂ rutilo (PDF #41-1445); b) TiO₂ anatásio (PDF #21-1272).

Nota-se no difratograma da amostra de SnO₂ o grande alargamento dos picos de difração. Este fato é característico de materiais com pequeno tamanho de cristalito. Como foi utilizado durante a síntese um alto valor na razão molar entre H₂O e Sn²⁺ (500:1), pode-se inferir que neste caso obtiveram-se partículas com diâmetro pequeno, uma vez que nesta condição é provável a formação de muitos núcleos durante o processo de síntese sem posterior crescimento destes, tanto por conta do consumo total dos cátions quanto por conta da baixa solubilidade do óxido formado.

Para investigar este ponto, foram efetuadas medidas de área superficial específica. O valor de SSA para o SnO₂ foi de 160 m².g⁻¹. Considerando-se que as partículas obtidas possuem morfologia esférica, e conhecendo-se o seu valor de massa específica, este valor de SSA corresponde a um diâmetro equivalente de 5,4 nm.

O padrão de difração da amostra de TiO₂ anatásio apresenta picos definidos. Aplicando-se a equação de Scherrer aos valores de FWHM dos picos, obtém-se um valor médio de domínios de coerência cristalográfica de 15,3 nm. O valor de SSA para o TiO₂ foi de 87,5 m².g⁻¹. Analogamente ao SnO₂, considerando-se partículas esféricas, este valor de SSA equivale a um diâmetro equivalente de 18,0 nm. A proximidade nos valores entre os domínios de coerência cristalográfica, obtido por DRX, e diâmetro equivalente, obtido através dos dados de SSA, indica que este material se apresenta monocristalino.

A Figura 4.14 mostra imagens de MET para ambas as amostras.

O SnO₂, apesar de aparentar estar aglomerado na Figura 4.14, apresenta diâmetro por volta de 5 nm, em concordância com os dados previamente discutidos. Nas imagens do TiO₂ é perceptível a presença de partículas em torno de 20 nm. Estes dados são corroborados pelos gráficos da Figura 4.15, que apresentam as frequências dos tamanhos das partículas em imagens selecionadas, a média dos valores e o desvio padrão destes.

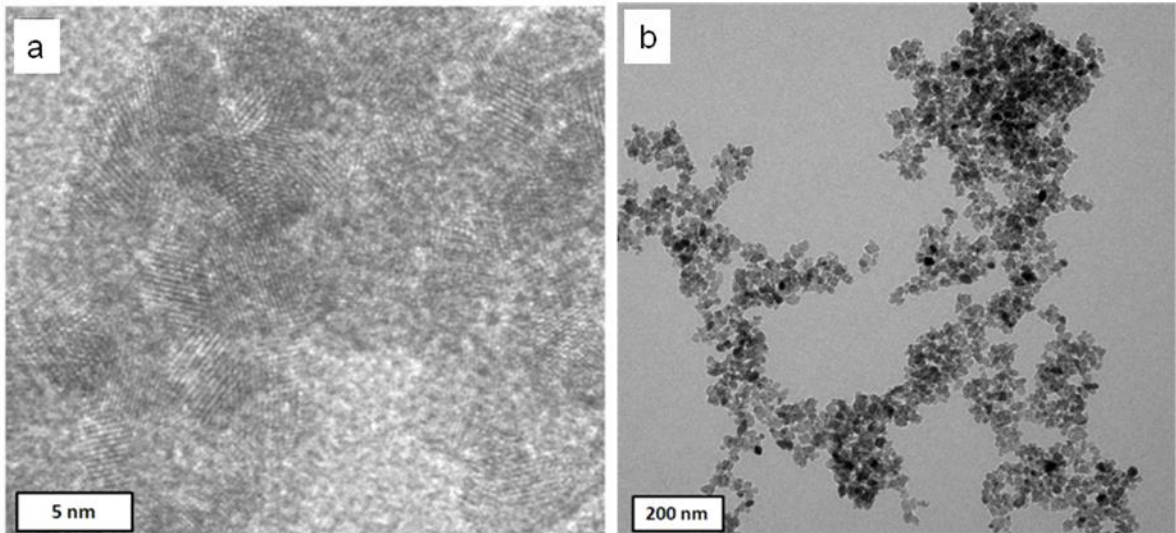


FIGURA 4.14 – Imagens de MET dos óxidos precursores. a) SnO_2 rutilo; b) TiO_2 anatásio.

Uma vez mais, a proximidade nos valores do diâmetro das partículas obtidos por diferentes métodos indica a presença de partículas monocristalinas e dispersas, tanto na amostra de SnO_2 rutilo, quanto na de TiO_2 anatásio.

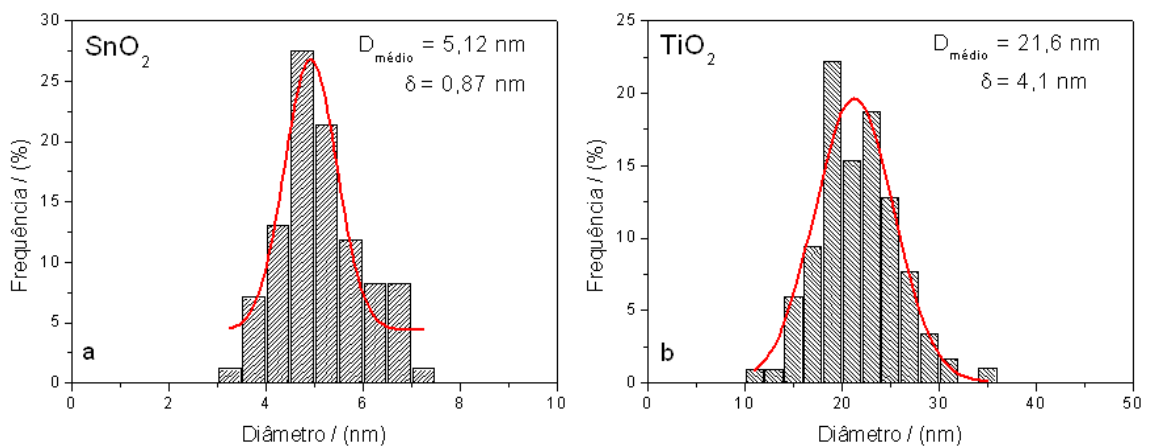


FIGURA 4.15 – Distribuição de tamanho de partículas para os óxidos precursores das heteroestruturas. a) SnO_2 ; b) TiO_2 .

4.2.2 – Modelo Cinético para o Crescimento das Heteroestruturas

O crescimento de homoeestruturas a partir de partículas pré-formadas tem sido teoricamente descrito desde a última década. Estas descrições cinéticas, apesar de simplificadas, podem ser úteis para se racionalizar o processo de crescimento de heteroestruturas em sistemas coloidais tratados hidrotermicamente. Por exemplo, Penn⁷⁸ propôs, em uma suspensão coloidal de nanocristais, a existência de um rápido equilíbrio para a associação e dissociação destes, e uma possível posterior conversão de nanocristais associados para produzir agregados orientados. Já Ribeiro et al.⁷⁹ desenvolveram um modelo cinético para descrever a coalescência orientada de partículas de SnO₂ tratadas sob condições hidrotérmicas, considerando o processo limitado pela difusão das partículas no meio reacional. Utilizando-se as ideias descritas nos trabalhos supracitados, ambas relacionadas com a formação do dímero, isto é, agregado contendo apenas duas partículas, é possível derivar equações e estender a descrição para o crescimento de heteroestruturas em suspensão.

Como descrito anteriormente, suspensões coloidais de partículas pré-formadas de TiO₂ e SnO₂ foram tratadas hidrotermicamente (sempre se referindo ao anatásio e ao rutilo respectivamente). As concentrações foram tais para que se tivesse um sistema diluído, no caso presente entre 0,8 e 1,6 mg.L⁻¹.⁸⁰ Nesta situação o processo de reação consiste nas etapas de difusão das nanopartículas no meio líquido até colisão, dessorção de ligantes na superfície do material e coalescência após ajuste cristalográfico. Por conta das diferentes possíveis combinações para colisão entre as duas espécies de partículas no meio, são possíveis de ocorrência três diferentes reações. Estas estão listadas a seguir, onde A representa uma partícula individual de TiO₂ anatásio e B uma partícula individual de SnO₂ rutilo.



Equações 4.11 e 4.12 são relacionadas com o crescimento de estruturas simples de TiO_2 ou SnO_2 , enquanto que a Equação 4.13 se refere à formação da heteroestrutura, sendo k_z a constante de velocidade para esta reação. Deve-se salientar que a continuação do processo de reação é também possível, ocorrendo a coalescência de partículas primárias com partículas já coalescidas, independentemente da espécie, em um processo que, em determinadas condições, pode ser cineticamente descrito de forma similar ao de polimerização.⁵⁰

Em suspensão, as partículas alcançam um estado de equilíbrio formado por duas delas em contato. Este fato se dá pelas colisões entre partículas, as quais podem ser elásticas, onde após a colisão há a regeneração das partículas isoladas, ou inelásticas, resultando no processo de coalescência. Desta forma, o crescimento da partícula e a formação da heteroestrutura ocorrem quando este evento de coalescência acontece.

Em termos cinéticos, o processo global pode ser descrito em duas etapas – o equilíbrio de formação do complexo AB e a produção das heteroestruturas, como segue:



Sendo cada etapa descrita anteriormente uma etapa elementar, as

leis de velocidade são expressas como:

$$\vec{v}_1 = k_1[A][B] \quad (4.17)$$

$$\vec{v}_1 = k_1'[AB] \quad (4.18)$$

$$v_2 = k_2[AB] \quad (4.19)$$

Utilizando-se a aproximação do estado estacionário para o complexo AB , intermediário de reação, a lei de velocidade para a formação do produto é:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} [A][B] \quad (4.20)$$

onde $\frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} = k_z$ na Equação 4.13.

Após a formação do complexo AB , a coalescência das partículas deve ser um processo espontâneo, uma vez que a energia total do sistema diminui por conta da eliminação da interface sólido-líquido e do aumento da entropia devido à dessorção de ligantes da superfície dos óxidos, como água, prótons ou hidroxilas e também por conta do aquecimento do solvente, devido ao fato da coalescência ser um processo exotérmico. A coalescência também deve ser favorecida, comparada com a regeneração das nanopartículas separadas, por conta do “efeito gaiola”, que é a permanência das partículas em contato por um tempo mais longo por conta do complexo formado por duas partículas estar rodeado por moléculas de um fluido contínuo. Este efeito permite que as partículas se movam juntas e, ao serem submetidas a um processo de reorientação por conta do movimento Browniano, coalesçam.⁷⁸ Desta forma, é satisfatória a aproximação $k_2 \gg k_1'$. Aplicando estas ideias na lei de velocidade:

$$\frac{d[P]}{dt} \cong \bar{v}_1 = k_1[A][B] \quad (4.21)$$

Uma figura esquemática é mostrada a seguir:

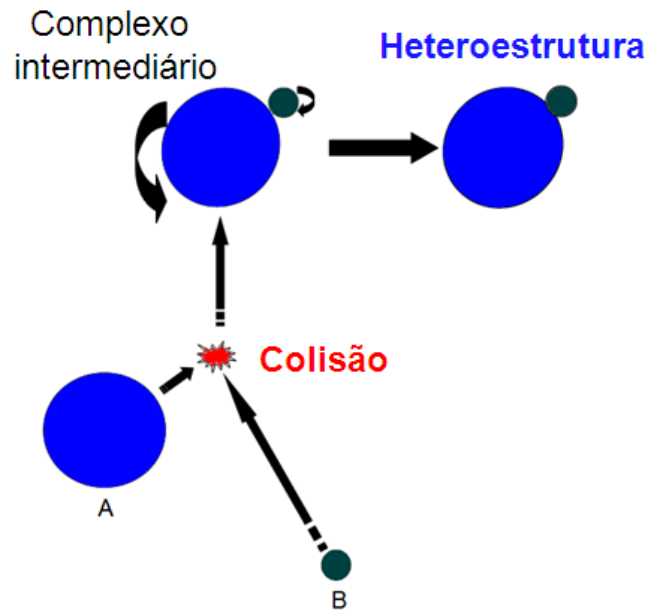


FIGURA 4.16 – Esquema mostrando o processo de colisão, coalescência e formação da heteroestrutura.

Considerando-se a diferença morfológica entre as partículas, é possível propor a aproximação na qual as partículas de TiO_2 , por conta de suas maiores dimensões, seriam estacionárias com relação às partículas de SnO_2 . Neste sentido, a taxa de reação poderia ser derivada a partir da difusão das partículas de SnO_2 no meio reacional, onde a força motriz para a aproximação destas com o TiO_2 seria unicamente o gradiente de concentração, não havendo outra forma de interação, como a eletrostática, ou aproximação por deposição.

Para um processo controlado por difusão, a constante de velocidade pode ser derivada por argumentos cinéticos. Para este tipo de reação, tem-se que:⁸¹

$$k_1 = 4\pi N_A (D_A + D_B)(R_A + R_B) \quad (4.22)$$

onde N_A é o número de Avogadro, D_i é o coeficiente de difusão da espécie i e R_i é o raio de reação da partícula i , isto é, a distância máxima, a partir de seu centro, onde esta e outra partícula existem como entidades individuais.

Considerando-se negligenciáveis as interações de van der Waals e eletrostática entre as partículas e que a energia cinética é suficiente para evitar interação repulsiva, pode-se propor o raio de reação como a soma dos raios das duas partículas, como mostrado na Figura 4.17.

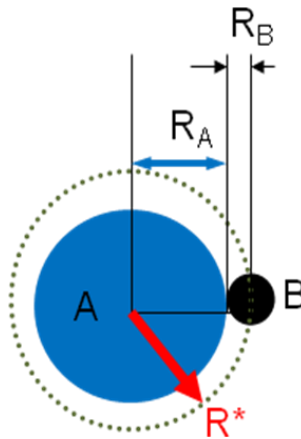


FIGURA 4.17 – Esquema mostrando a relação de raio das partículas

A limitação da consideração de partículas estacionárias é corrigida ao se somar os coeficientes de difusão das partículas inicialmente consideradas estacionárias. O coeficiente difusional, utilizando a equação de Stokes-Einstein e considerando-se o coeficiente friccional para partículas esféricas, é:⁸²

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i} \quad (4.23)$$

onde k_B é a constant de Boltzmann, T é a temperature absoluta e η é a

viscosidade do meio.

Aplicando-se na Equação 4.22 o coeficiente difusional descrito na Equação 4,23, tem-se:

$$k_1 = \frac{2}{3} \frac{N_A k_B T}{\eta} \left(2 + \frac{R_A}{R_B} + \frac{R_B}{R_A} \right) \quad (4.24)$$

Aproximando-se os raios das partículas para os valores onde se tem a relação $R_A = 4.R_B$ e aplicando-se estes valores na Equação 4.25, tem-se

$$k_1 = \frac{25}{6} \frac{N_{AV} k_B T}{\eta} \quad (4.25)$$

Descrivendo-se da mesma maneira o crescimento de materiais contendo partículas de uma mesma espécie, tem-se:

$$k_1^{\circ} = \frac{4}{3} \frac{N_{AV} k_B T}{\eta} \quad (4.26)$$

No caso do crescimento de homoestruturas, a Equação 4.24 deve ser multiplicada pelo termo $\frac{1}{2}$, uma vez que, caso contrário, cada colisão seria contada duas vezes. Portanto, a constante de velocidade para a reação entre diferentes partículas, nas condições consideradas, é aproximadamente três vezes maior do que aquela para o crescimento de material contendo partículas de tamanhos similares.

A ocorrência do contínuo processo de crescimento afeta a cinética de formação dos pares mostrados nas Equações 4.11, 4.12 e 4.13. Isto ocorre tanto por conta do consumo das espécies quanto por conta da variação de suas mobilidades, grandeza que é função do tamanho, no meio contínuo (fluido).

Porém, por conta da diferença de dimensões entre as partículas mostradas na Seção 4.2.2, dentre as reações de partículas coalescidas com partículas primárias, uma vez que a mobilidade da partícula de TiO₂ coalescida com uma de SnO₂ não deverá ser grandemente afetada, já que na descrição do modelo ela é considerada uma partícula estacionária, a representada na Equação 4.27 deve ser provável e ocorrer sucessivamente. Este fato, obviamente, não exclui a ocorrência das outras formas de combinação entre partículas coalescidas e partículas isoladas.



Há diversas outras formas de se pensar nos termos da Equação 4.22, porém esta forma simplificada ilustrada aqui é útil para as intenções deste trabalho, uma vez que não se objetiva a determinação dos valores exatos para as constantes de velocidade das reações. O desenvolvimento matemático referente à cinética é proposto com o intuito de se entender as diferentes reações e processos que ocorrem durante a reação.

4.2.3 – Verificação da Formação de Heteroestruturas

O processo de heteroagregação e coalescência tem como intuito a formação de uma interface definida induzida por colisão entre duas diferentes nanopartículas. Diversas técnicas têm sido empregadas para se verificar a agregação de partículas e a formação de heteroestruturas^{83,84} Dentre estas, métodos baseados em microscopia eletrônica são extensamente empregados na análise de variados sistemas e verificação de ocorrência do mecanismo de coalescência orientada.^{33,40,41,42,44,50,56,78,79,85}

Para se verificar a dispersão dos diferentes óxidos nas amostras após o tratamento hidrotérmico, análises de EDX foram efetuadas e os

resultados são apresentados na Figura 4.18. As condições do tratamento hidrotérmico são descritas no decorrer do texto. Quando não citado, o tipo de tratamento térmico efetuado se refere ao micro-ondas.

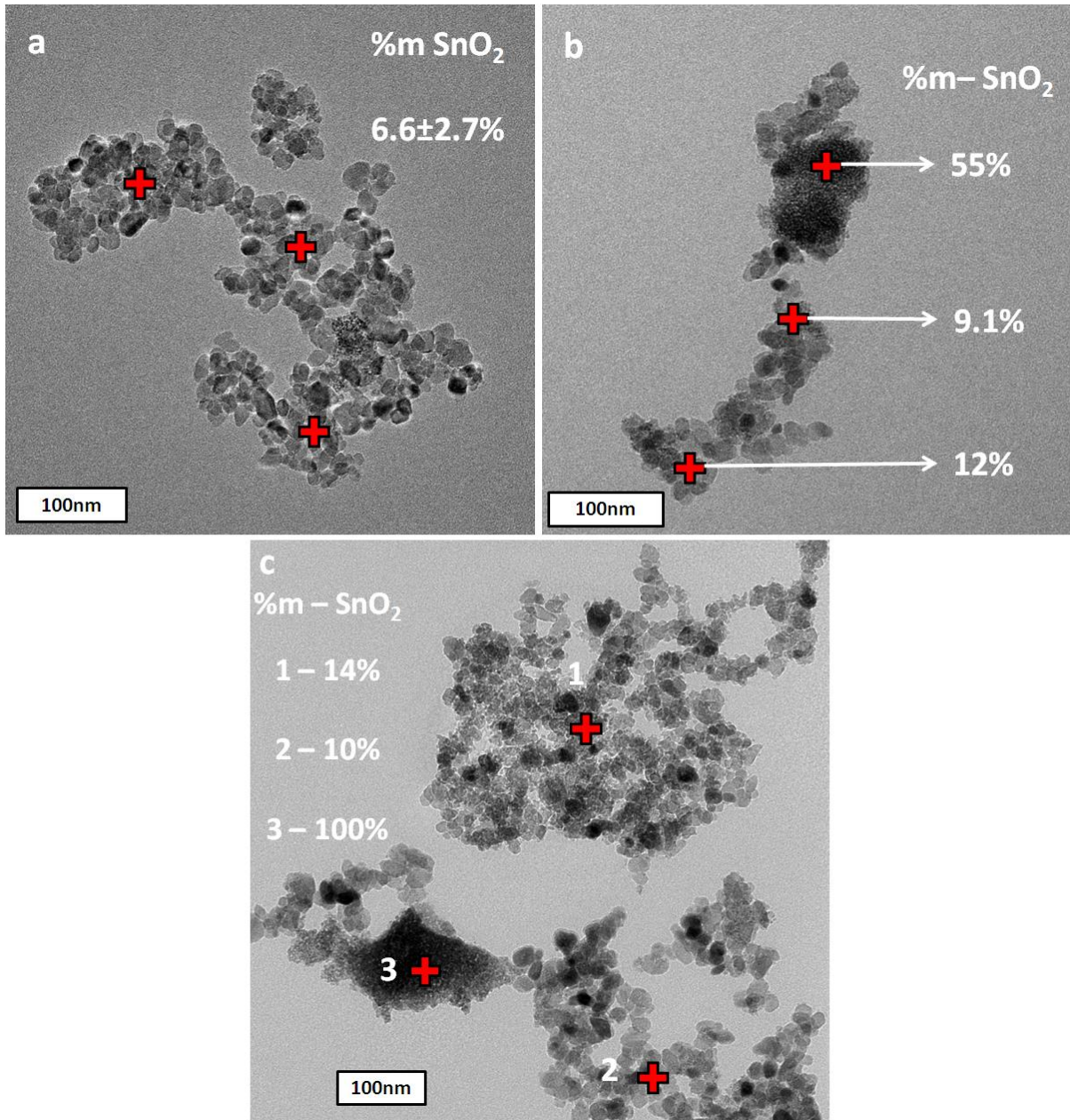


FIGURA 4.18 – Imagens de MET e análises de EDX em diferentes pontos da amostra tratadas a 150 °C por 1h. a) e b) 20% m/m SnO₂; c) 50% m/m SnO₂.

Para a amostra contendo 20% em massa de SnO₂, análises em diferentes pontos apresentaram uma proporção de SnO₂ entre 5 e 7%, como

mostrado na Figura 4.18 (a). A distribuição de um óxido por sobre o outro não mostrou grande uniformidade, como mostrado de forma clara na Figura 4.18 (b), onde, em um aglomerado de TiO_2 , evidenciado pela morfologia das partículas, foi observada uma proporção mássica de SnO_2 entre 9 e 12%, enquanto que no aglomerado de partículas de SnO_2 , a proporção deste óxido foi em torno de 55%.

Para a amostra contendo 50% em massa de SnO_2 , análises de diversos pontos mostram a maior frequência na ocorrência de aglomerados contendo SnO_2 . Um exemplo é mostrado na Figura 4.18 (c). O aglomerado de TiO_2 nesta imagem, por exemplo, contém por volta de 10 a 14% em massa de SnO_2 . Entretanto, o aglomerado de partículas de SnO_2 contém apenas este óxido, sem algum contato com o TiO_2 .

As baixas dispersões e uniformidade na distribuição dos óxidos pelas amostras podem ser devido ao fato de que, mesmo tendo sido as partículas dispersas em água com valor de pH diferente do ponto isoelétrico,^{12,86} e ainda em baixas concentrações mássicas, não foi possível uma completa dispersão dos óxidos durante o tratamento hidrotérmico. Uma possibilidade para contornar este problema é a utilização de compostos, como surfactantes, que poderiam interagir com específicos pontos da superfície das partículas, evitando assim sua agregação e ainda direcionando seu crescimento. Esta possibilidade foi evitada para que não houvesse variações na superfície das partículas que pudessem afetar o estudo posterior de suas propriedades eletrônicas.

A Figura 4.19 apresenta imagens de HRTEM para as amostras contendo 20% em massa de SnO_2 hidrotermicamente tratadas sob radiação de micro-ondas a 150 °C (Figura 4.19 (a)) e 175 °C (Figura 4.19 (b)). Ambas as amostras foram tratadas durante 1 h. Apesar da baixa dispersão verificada nas análises de EDX mostradas na Figura 4.18, pontos de interação entre óxidos de diferentes espécies, e até mesmo interface, foram passíveis de identificação. A Figura 4.19 (a) mostra uma partícula de TiO_2 , identificada pelo padrão obtido pela transformada de Fourier (FFT) da área destacada, rodeada por diversas

partículas de SnO_2 identificadas pela distância interplanar referente ao plano (001). A morfologia das partículas e seus tamanhos são também úteis na identificação destas nas imagens.

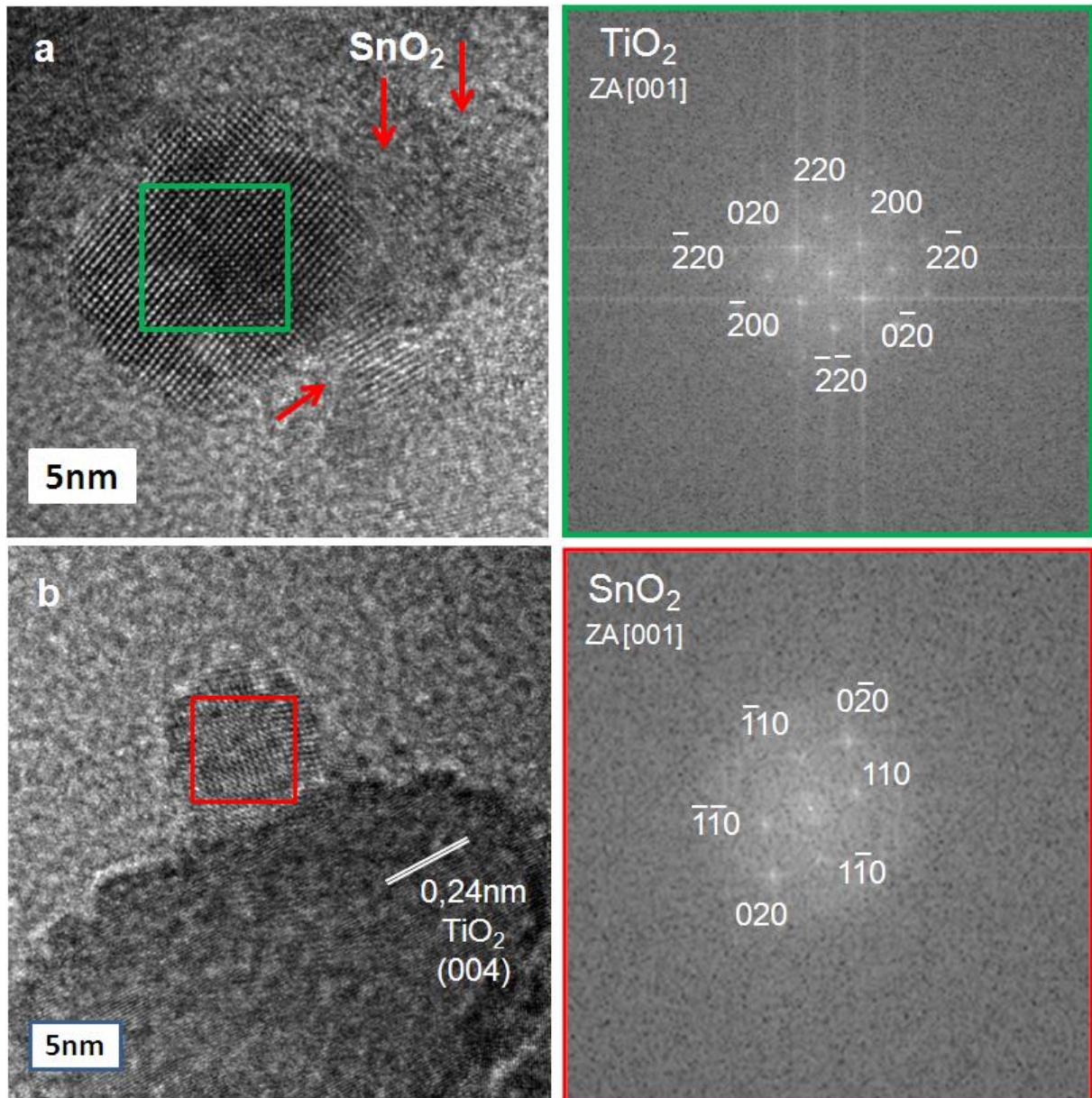


FIGURA 4.19 – Imagens de HRTEM das heteroestruturas contendo 20% em massa de SnO_2 e tratadas por 1h. a) 150 °C; b) 175 °C.

Apesar de não ser visível a interface entre as partículas, a imagem mostrada na Figura 4.19 (a) mostra a possibilidade de uma única partícula de TiO_2 coalescer com mais de uma partícula de SnO_2 , como previsto na Equação

4.27. Isto leva ao fato de que, na descrição cinética do processo de crescimento das heteroestruturas, o número de partículas não pode ser utilizado diretamente como o valor de concentração da espécie na lei de velocidade. Na realidade, este valor de concentração deve estar diretamente relacionado com a área superficial da partícula ou sua seção de choque transversal, dependendo de suas dimensões e da razão entre as dimensões das diferentes partículas.

A Figura 4.19 (b) mostra uma partícula de TiO_2 e SnO_2 coalescidas, onde fica visível a interface entre estes materiais que, possivelmente, possibilita a migração de carga entre estes. Uma vez mais, as partículas podem ser evidenciadas por conta de sua morfologia, tanto quanto pelos valores de distância interplanar, no caso do TiO_2 , como pelo padrão da FFT, como no caso do SnO_2 , padrão este referente à área em destaque na figura.

Análises de MET também foram efetuadas para amostras obtidas por tratamento hidrotérmico convencional e são mostradas na Figura 4.20. A Figura 4.20 (a) mostra um aglomerado contendo diversas partículas de TiO_2 , havendo por entre estas uma dispersão não uniforme de SnO_2 . Nesta imagem fica claro o fato recorrente de partículas de TiO_2 coalescendo com mais de uma partícula de SnO_2 . Também aqui, a identificação dos óxidos é feita unicamente por suas morfologias. A Figura 4.20 (b) apresenta alguns pontos levantados na descrição do modelo cinético. Por exemplo, mais de uma partícula de SnO_2 pode coalescer com uma única de TiO_2 , fato também visível na Figura 4.20 (a). Outro interessante ponto é a presença de coalescência entre partículas de SnO_2 , destacadas pelas setas vermelhas. Esta coalescência, apesar de não ser possível identificar em que ordem ocorreu, não impediu a possível formação da heterojunção. A Figura 4.20 (c) apresenta uma imagem em alta resolução de uma possível heterojunção formada entre o TiO_2 e o SnO_2 . Outro ponto importante a se notar nesta figura se encontra em seu canto inferior direito, onde é possível notar uma interface formada por duas partículas de TiO_2 , indicando também uma possível coalescência entre estas, apesar de não comprovável pela

imagem. Este fato também se encaixa no modelo cinético proposto para o processo em questão.

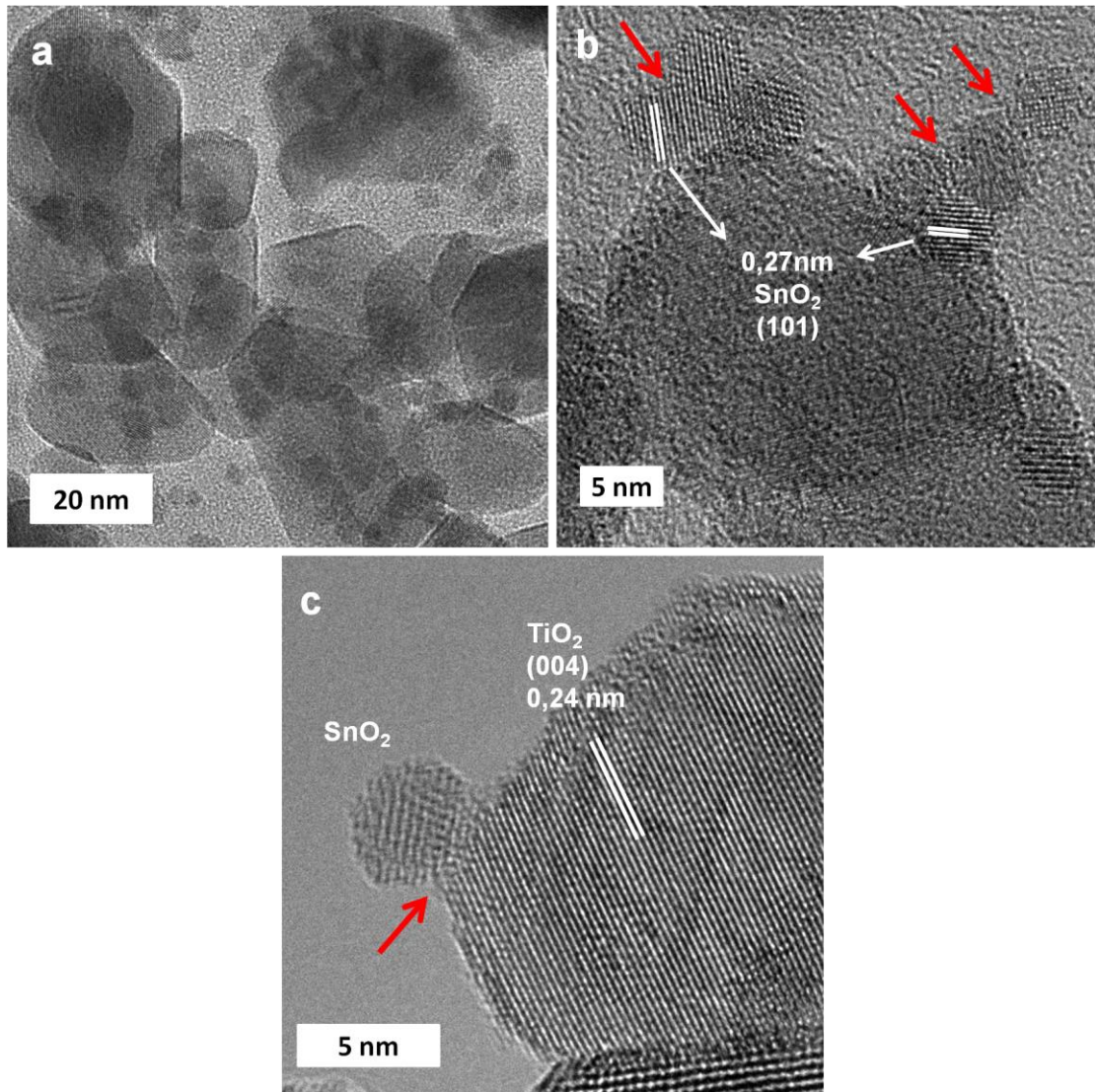


FIGURA 4.20 – Imagens de MET das heteroestruturas obtidas por tratamento hidrotérmico convencional. a) Imagem de baixa magnificação mostrando a dispersão do SnO_2 por sobre o TiO_2 ; b) Imagem mostrando pontos de possíveis formação de heterojunção $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ em uma única partícula de TiO_2 . As setas vermelhas indicam a coalescência de partículas de SnO_2 ; c) Imagem de alta resolução mostrando um ponto de possível formação de heterojunção, indicado pela seta vermelha, entre os diferentes óxidos.

Neste ponto é importante ficar claro que pelas Figuras 4.19 e 4.20,

não é possível concluir sobre a migração de cargas por entre a interface das diferentes partículas. Por conta disso buscou-se neste estudo outra metodologia que pudesse vir a ser aplicada em estudos desta natureza.

Como para a síntese das heteroestruturas foram utilizadas partículas de TiO_2 e SnO_2 provenientes, cada um, de uma única síntese, supõe-se que as partículas de um mesmo óxido compartilhem características estruturais e superficiais similares entre si. Desta forma, características especiais dos óxidos isolados, como hidroxilação de superfície, defeitos cristalinos, entre outros, devem existir sem grande diferenciação e possuir efeito similar nas propriedades de diferentes heteroestruturas, independentemente das condições de síntese, como proporção entre os óxidos, tempo e temperatura de tratamento. Considerando-se este ponto verdadeiro, uma propriedade modificada após a formação da heterojunção pode ser adequada para verificar a formação desta. Como já discutido anteriormente, para a heterojunção formada por TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo, durante o processo de irradiação de luz com energia adequada, as cargas fotogeradas (elétrons e buracos) tendem a migrar para diferentes materiais, aumentando seu tempo de vida. Este aumento no tempo de vida das cargas fotogeradas irá causar também um acréscimo nas taxas de reação de oxidação que ocorrem na superfície dos semicondutores. Portanto, este tipo de reação, oxidação de moléculas adsorvidas na superfície dos semicondutores, pode ser utilizado para se verificar a formação da interface entre os óxidos e a migração de cargas entre estes, configurando uma heterojunção.

Grupos hidroxila ou mesmo água adsorvidos na superfície do semicondutor podem ser oxidados a radicais pelos buracos que permanecem na banda de valência após a excitação dos óxidos. A taxa de formação dos radicais hidroxila deve ser diretamente proporcional ao número de buracos que atingem a superfície do fotocatalisador, que por sua vez, dependem de seu tempo de vida. Esta taxa deve também ser função da concentração de grupos hidroxila na superfície dos materiais, porém, considerando-se o exposto anteriormente, este

fator deve ser constante nas diferentes heteroestruturas, por conta da fonte comum das partículas isoladas. Desta forma, como o tempo de vida das cargas fotogeradas aumenta quando há a formação da heterojunção, a taxa de formação dos radicais hidroxila durante radiação UV pode ser utilizado para se checar o número de heterojunções formadas durante o tratamento hidrotérmico da suspensão contendo ambos os óxidos.

Esta foi a ideia utilizada no estudo da formação das heteroestruturas. A Figura 4.21 resume esta ideia de forma esquematizada. Os testes foram feitos diretamente no espectrômetro de fluorescência, sendo a luz UV de excitação dos semicondutores a mesma utilizada para fluorescer o produto da reação entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e o ATP.

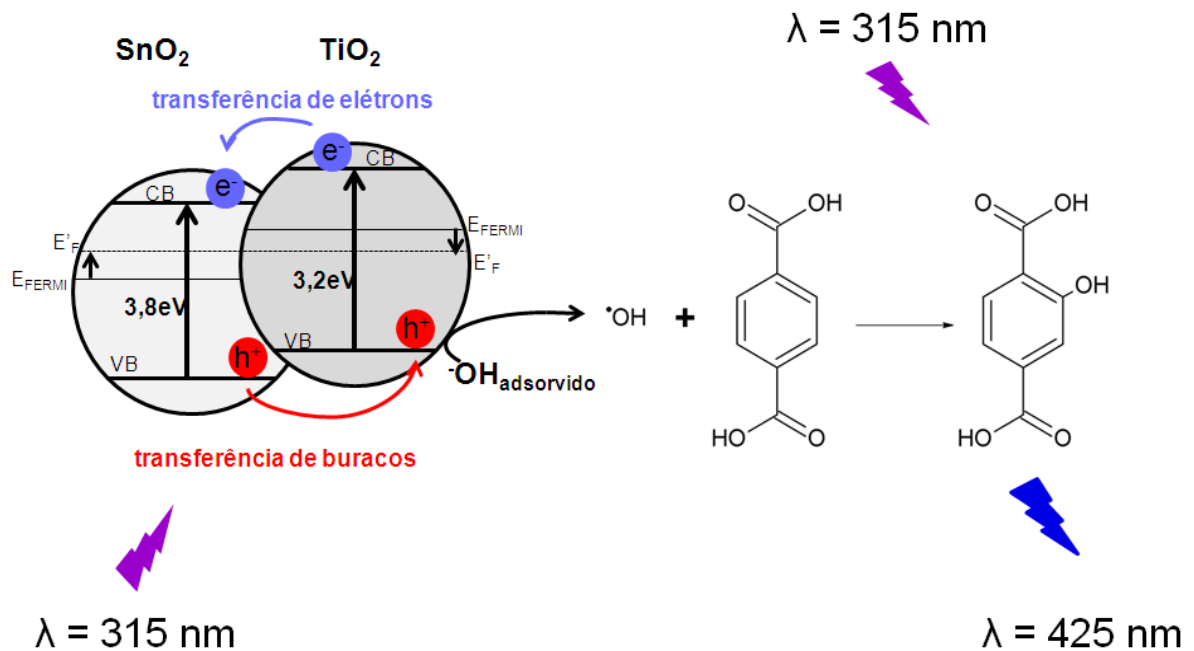


FIGURA 4.21 – Alinhamento de bandas para a heteroestrutura do tipo 2 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, formação dos radicais $\cdot\text{OH}$, reação destes com o ácido tereftálico e detecção do produto ácido 2-hidroxitereftálico.

Um problema recorrente ao se estudar materiais contendo mais de uma fase segregada é a sua uniformidade, limitação esta inclusa em análises por

MET. Pequenas quantidades do produto podem não representar o material como um todo, gerando problemas em sua caracterização e no estudo de suas propriedades. Uma alternativa para solucionar este problema é a utilização de todo o material após a síntese em um método que permita medir alguma propriedade que seja modificada após a formação da interface entre os diferentes óxidos, como discutido anteriormente. Sendo assim, os tratamentos hidrotérmicos para obtenção das heteroestruturas foram efetuados em pequenos volumes, mais precisamente em 5,0 mL, utilizando-se o reator com aquecimento por micro-ondas. Após o tratamento hidrotérmico, todo o volume da suspensão foi transferido para 45 mL de uma solução de ácido tereftálico em hidróxido de sódio em concentração apropriada. Este experimento permite que todo o produto de síntese seja analisado, evitando problemas de separação da amostra. A Figura 4.22 mostra um exemplo dos espectros obtidos. Na Figura 4.22 (a), todos os dados para uma amostra são dispostos em um gráfico tridimensional. Ao se construir um gráfico da intensidade em 425 nm pelo tempo, tem-se a Figura 4.22 (b). A inclinação desta reta, aqui neste trabalho denominada k_{OH} , já discutido no conjunto de Equações 4.7 a 4.10, é diretamente proporcional à taxa de formação dos radicais hidroxila. De acordo com as ideias levantadas neste trabalho, esta inclinação deve ser, portanto, diretamente proporcional à taxa de reação entre TiO_2 e SnO_2 e a formação das heteroestruturas.

Em vista disso, construindo-se um gráfico entre o valor desta inclinação, k_{OH} , e as variáveis de síntese na obtenção das heteroestruturas, se torna possível a avaliação de diversos parâmetros, como proporção entre os óxidos, tempo e temperatura de tratamento, na taxa de reação da formação das heteroestruturas.

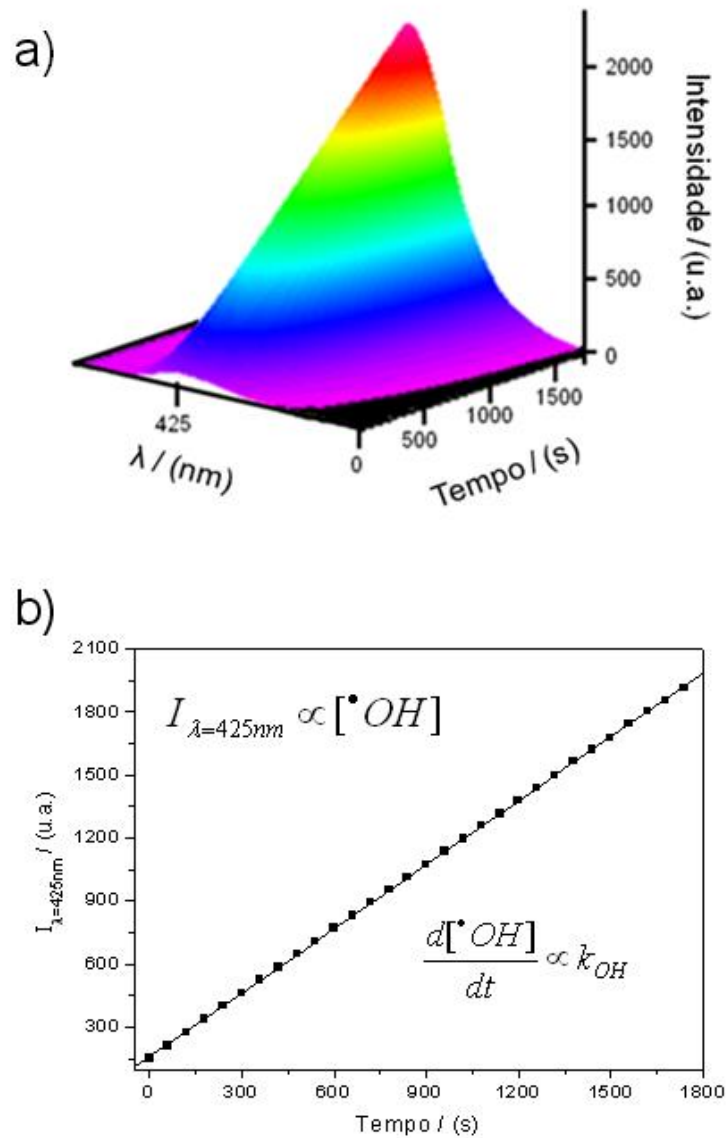


FIGURA 4.22 – Detecção da formação de radicais $\cdot\text{OH}$ pelas heteroestruturas. a) espectro de luminescência contínuo do produto ácido 2-hidroxitereftálico em diferentes tempos de reação; b) gráfico do máximo de intensidade ($\lambda = 425\text{nm}$) pelo tempo de reação.

4.2.4 – Análise dos Resultados

A resposta do teste é a inclinação da curva no comprimento de onda de máxima intensidade de emissão ($\lambda = 425\text{ nm}$). Esta inclinação é diretamente proporcional à taxa de geração de radicais $\cdot\text{OH}$, que por sua vez deve ser diretamente proporcional ao número de interfaces entre os diferentes óxidos que

compõem o sistema. Isso deve ser verdade até uma determinada quantidade de SnO₂, uma vez que, para que haja a geração dos radicais $\cdot\text{OH}$, é necessário que se tenha superfície livre de TiO₂ exposta. Neste ponto é importante salientar que SnO₂ apenas, nas mesmas condições experimentais utilizadas, apresenta uma curva entre $I_{\lambda=425\text{nm}}$ e tempo de irradiação com inclinação aproximadamente nula. Esses fatos são resumidos nas Equações 4.28 - 4.30 e na Figura 4.23, que mostra a relação entre estas variáveis com a quantidade de SnO₂ e o efeito na geração de radicais $\cdot\text{OH}$.

$$\frac{d[P]}{dt} \cong \bar{v}_1 = k_1[A][B] \Leftrightarrow \frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} \quad (4.28)$$

A Equação 4.28 destaca a relação entre a formação do produto, no caso as interfaces entre os diferentes materiais, e a capacidade de formação dos radicais $\cdot\text{OH}$. Apesar das diferenciais nesta equação se referirem a eventos que não são conjuntos, a relação entre estas está no fato de que uma maior taxa de formação de produtos P , para reações ocorridas num mesmo período de tempo, irá gerar produtos com maior capacidade de formação de radicais $\cdot\text{OH}$. A Equação 4.29 demonstra de forma direta esta relação.

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} \propto [\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2]_{\text{Interface}} \quad (4.29)$$

Entretanto, ainda outros fatores afetariam esta capacidade de geração de radicais $\cdot\text{OH}$. O principal seria o fato do SnO₂ ser inativo no sistema. Portanto, tem-se que

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} \propto [\text{TiO}_2]_{\text{Superfície_Livre}} \quad (4.30)$$

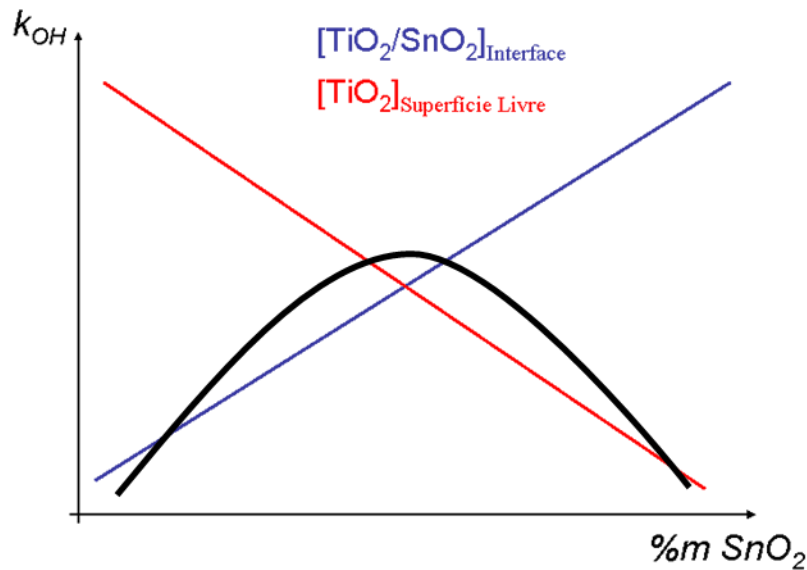


FIGURA 4.23 – Relação entre variáveis que influenciam na resposta do teste e quantidade de SnO_2 .

Desta forma, conclui-se que este teste é adequado para mensurar a taxa de reação entre TiO_2 e SnO_2 para quantidades deste último óxido não suficientes para um recobrimento completo do TiO_2 , se houver dispersão uniforme de um sobre o outro. Caso isto ocorra, o teste pode ser aplicado de forma independente das concentrações utilizadas.

A Figura 4.24 mostra os resultados obtidos ao se construir um gráfico de k_{OH} por porcentagem em massa de SnO_2 com relação à massa total do sistema. Como o óxido responsável pela geração de radicais $\cdot OH$ é o TiO_2 , sua massa foi mantida constante e foi adicionado SnO_2 na devida quantidade para se ter as proporções requeridas. Os materiais foram tratados a $150\text{ }^\circ C$ por 1h.

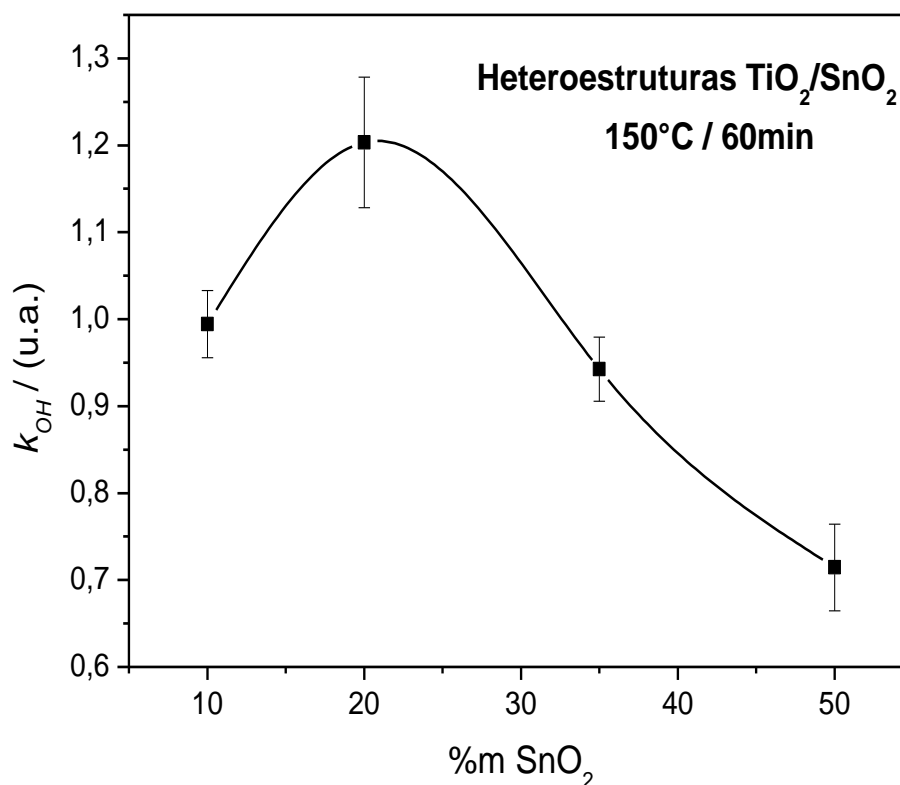


FIGURA 4.24 – Gráfico mostrando a relação entre k_{OH} e % m/m de SnO₂.

O tratamento efetuado na proporção em massa de SnO₂ de 20% apresentou maior taxa de geração de radicais $\cdot OH$. As razões para a presença deste máximo podem ser diversas. Comparando-se esta com aquela na proporção de 10% em massa de SnO₂, o aumento no valor de k_{OH} pode ser devido ao maior número de interfaces formadas por conta da maior quantidade do SnO₂ ou ainda devido à taxa de reação entre os óxidos ser maior nesta proporção. Isto é facilmente visualizado pela lei de velocidade descrita na Equação 4.21. A maior taxa de reação entre os diferentes óxidos ocorre quando se tem a mesma concentração destes no meio. Entretanto, no sistema estudado, a definição de concentração não é clara, uma vez que se tratam de nanopartículas, e não átomos e moléculas. Desta forma, por exemplo, mais de uma partícula de SnO₂ pode coalescer com uma partícula de TiO₂, reação descrita na Equação 4.27 e exemplificada nas Figuras 4.19 e 4.20, então o número de

nanopartículas não pode ser utilizado diretamente para se mensurar a concentração de entes no sistema. Uma possibilidade é se considerar a área superficial dos materiais, o que deve ser verdade ao menos nos primeiros instantes da reação, uma vez que toda a extensão de qualquer partícula estará disponível, teoricamente, para participar de um processo de coalescência. Outra possibilidade é se utilizar a área superficial específica para as partículas de maiores dimensões e a seção transversal para as de menores tamanhos. Ainda assim as considerações não são satisfatórias, já que não há controle sobre quais planos cristalinos nos óxidos são efetivamente compatíveis para a ocorrência do processo de coalescência.

Estudando ainda a diferença nas propriedades das heteroestruturas quando obtidas de tratamento hidrotérmico destes óxidos nas proporções de 10 e 20%, tratamentos hidrotérmicos no sistema convencional foram efetuados para a menor proporção por longos períodos. Na análise destas amostras, ao invés de se determinar o valor de k_{OH} , foram estudadas suas propriedades fotocatalíticas frente à degradação do corante RhB. Seguindo a mesma linha de raciocínio, esta propriedade deve também ser diretamente proporcional ao tempo de vida das cargas fotogeradas, e, conseqüentemente, ao número de heterojunções existente entre os semicondutores. Para as amostras contendo 10% em massa do SnO_2 , os resultados são mostrados na Figura 4.25.

À primeira vista, o tratamento hidrotérmico foi efetivo para a formação da heteroestrutura, uma vez que esta apresentou maior capacidade de degradação da RhB que o TiO_2 utilizado como precursor. Entretanto, deve ser levado em consideração que o tratamento térmico, independentemente da presença ou não do outro óxido, pode acarretar modificações nas propriedades dos materiais, especialmente com relação à sua superfície. De modo a se verificar este ponto, o precursor do TiO_2 foi tratado nas mesmas condições da síntese de heteroestrutura, e sua atividade fotocatalítica foi também estudada.

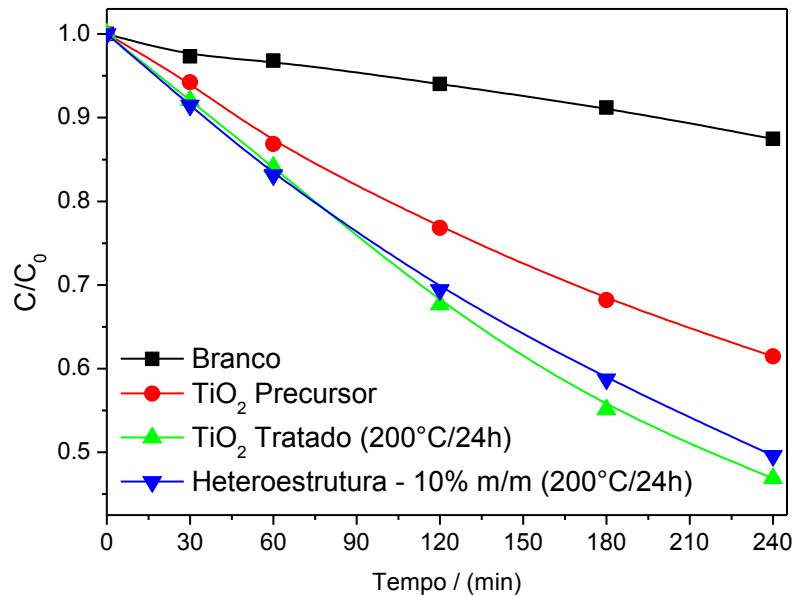


FIGURA 4.25 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO₂ e heteroestruturas contendo 10% em massa de SnO₂.

Como pode ser verificado na Figura 4.25, não há significativa diferença na fotoatividade da heteroestrutura contendo 10% em massa de SnO₂ e o precursor de TiO₂ tratado. Este fato indica que o aumento na eficiência da heteroestrutura está relacionado apenas ao tratamento térmico, e não à formação de heterojunções. Cruzando este dado com o anterior (Figura 4.24) pode-se concluir que o aumento no valor de k_{OH} quando a quantidade de SnO₂ aumenta de 10 para 20% na heteroestrutura se deve a novos pontos de interface e formação de heterojunções entre os óxidos.

O aumento na proporção de SnO₂, a partir de 20% de proporção em massa, acarreta na diminuição do valor de k_{OH} . O principal fator para esta diminuição está relacionado com o aumento da razão entre o número de partícula de SnO₂ e o número de partículas de TiO₂. Para a amostra contendo 35% em massa de SnO₂, por conta de seu menor tamanho médio, há aproximadamente 10 vezes mais partículas de SnO₂. Sendo assim, a taxa de reações paralelas, como por exemplo, o crescimento de partículas contendo

apenas SnO_2 , se eleva, levando à variações em sua mobilidade no meio e acarretando uma queda da taxa de reação entre este e o TiO_2 . Além disso, outro fator importante a ser levado em consideração é o fato que taxas de reação induzidas por colisão entre partículas em meio contínuo são fortemente dependentes do tamanho das partículas, havendo uma relação inversa entre estes.⁸⁵

Seguindo esta mesma linha de raciocínio, a amostra com proporção de 50% apresenta uma redução no valor de k_{OH} por conta da alta taxa de reação entre partículas de SnO_2 , acarretando na formação de aglomerados segregados. Neste caso há ainda outro fator a ser levado em consideração, que é a alta porcentagem de superfície recoberta do TiO_2 , uma vez que o SnO_2 é inativo para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$.

Em suma, considerando-se o modelo cinético proposto, o fato de a amostra contendo 20% em massa de SnO_2 ter mostrado um maior valor de k_{OH} deve estar relacionado a um melhor balanço entre os números de nanopartículas de cada espécie. Quando a proporção entre os óxidos é menor que este valor ótimo, a reação entre as diferentes espécies não é suficiente para promover a formação de heterojunções suficientes para se ter migração de carga entre estes. Por outro lado, quando a proporção de SnO_2 na amostra aumenta e o número de partículas deste se torna muito maior que o do TiO_2 , a formação da heterojunção é desfavorecida por conta de reações paralelas, especialmente a formação de partículas de SnO_2 coalescidas entre si.

Tendo-se definido 20% em massa de SnO_2 como a proporção que resulta numa maior taxa de geração de $\cdot\text{OH}$, foram feitas sínteses das heteroestruturas no sistema de micro-ondas em diferentes períodos de reação. Os resultados são apresentados na Figura 4.26. Pontos onde não são mostrados as barra de erro apresentaram desvios-padrão mínimos, menores que a espessura do ponto no gráfico.

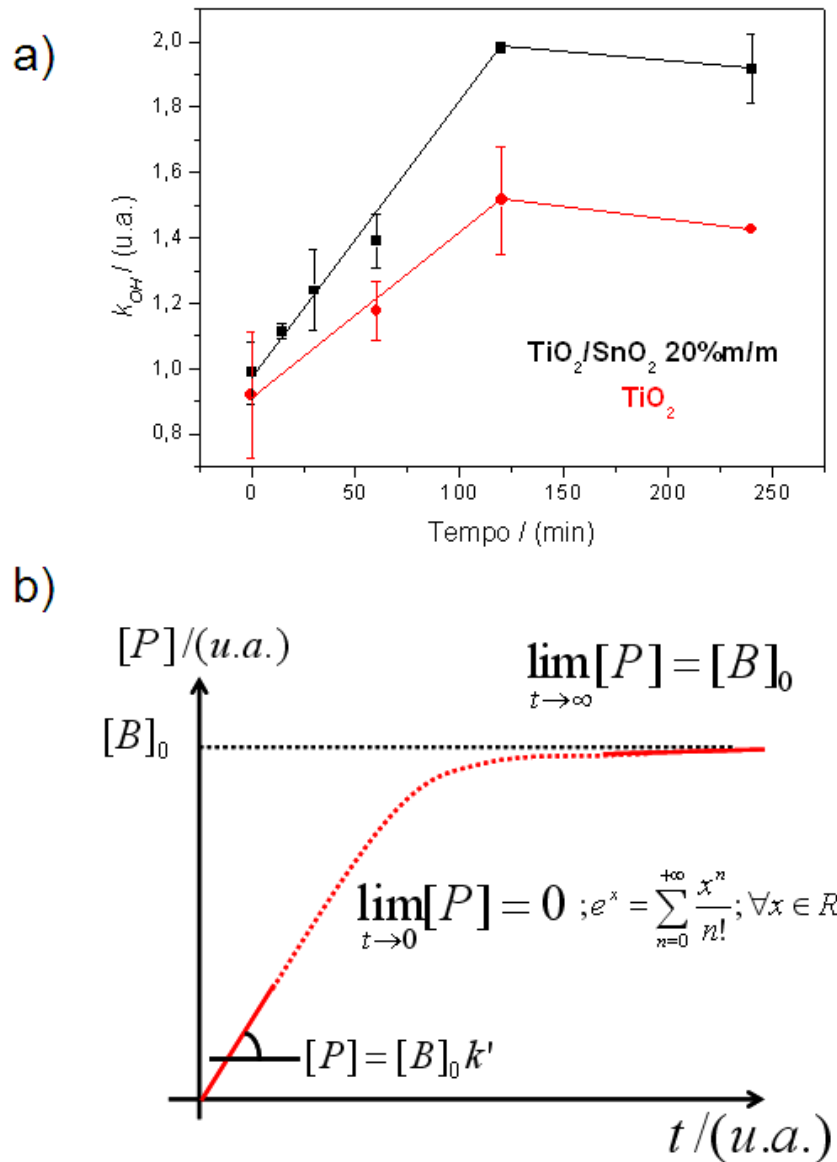


FIGURA 4.26 – a) Valores de k_{OH} em diferentes períodos de reação para as heteroestruturas e TiO_2 puro tratados nas mesmas condições; b) Gráfico da concentração de P em função do tempo t (Equação 4.32). Na figura são mostrados os limites de [P] nos extremos de $t \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$.

O valor de k_{OH} aumenta com o tempo de tratamento hidrotérmico até um determinado valor, onde, após este tempo, permanece aproximadamente constante, ou apresenta uma leve queda, fato de difícil conclusão por conta de erros inerentes ao experimento, evidenciados pelas barras de erro mostradas na Figura 4.26. O aumento inicial está relacionado com a cinética de formação das

heteroestruturas. Como visto anteriormente, a constante de reação entre os diferentes óxidos é cerca de 3 vezes maior do que a constante para a reação entre óxidos da mesma espécie. A possível redução deste valor em elevados períodos de tempo pode ser por conta de reações paralelas entre TiO_2 (Figura 4.20 (b)) que acarretam a formação de interface entre estes óxidos que atuam como centros de recombinação de cargas, ou ainda variações superficiais.¹²

Ao se considerar na Equação 4.21, que descreve a lei de velocidade de acordo com o modelo proposto, a concentração de TiO_2 aproximadamente constante, isto é, $d[A]/dt \approx 0$, e, portanto, englobada na constante de reação $k' = k_1[A]$, pode-se desenvolver a equação de formação das heteroestruturas como de primeira ordem com relação à concentração de SnO_2 , Equação 4.31.

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k'[B] \quad (4.31)$$

A aproximação de concentração constante para o TiO_2 é válida ao se levar em consideração que, como demonstrados nas Figuras 4.19 e 4.20 que uma mesma partícula deste óxido pode reagir com mais de uma partícula de SnO_2 . Escrevendo-se a concentração de partículas de SnO_2 como função de sua concentração inicial e da concentração de heterojunções formadas, considerando-se que uma partícula de SnO_2 seja capaz de formar um único ponto de heterojunção, isto é, $[B] = [B]_0 - [P]$, e integrando-se a lei de velocidade, obtém-se a função que descreve a concentração de heterojunções formadas no tempo t (Equação 4.32).

$$[P] = [B]_0(1 - e^{-k't}) \quad (4.32)$$

Ao se construir o gráfico desta função (Figura 4.26 (b)), é obtida uma curva similar à curva apresentada na Figura 4.26 (a), obtida experimentalmente. Este fato é um indicativo que o modelo proposto se enquadra ao sistema estudado.

Uma questão que se apresenta ao se verificar este aumento no valor de k_{OH} com o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico para as heteroestruturas é se este aumento não seria apenas efeito do tratamento hidrotérmico, e não por conta da formação de heterojunções. Para se verificar este ponto, suspensões contendo apenas TiO_2 na mesma quantidade utilizada nas heteroestruturas foram tratadas nas mesmas condições de tempo e temperatura e analisadas quanto à eficiência na formação de radicais $\cdot OH$. Os resultados, mostrados na curva em vermelho na Figura 4.26 (a), mostram que para estas amostras, mesmo apresentando maior superfície de TiO_2 livre (por conta da ausência do outro óxido), o valor de k_{OH} aumenta com o tempo, porém é sempre menor que o valor para as heteroestruturas, mostrando de forma clara o efeito da interface entre os materiais. O aumento inicial deve estar relacionado a fenômenos de superfície, como uma maior quantidade de grupamentos hidroxila que devem ter sido introduzidos durante o tratamento hidrotérmico. Já a redução em longos períodos de tempo deve estar relacionada à formação de interface entre as partículas, como explanado no parágrafo anterior.

De forma a se verificar a ocorrência da extinção da reação, sínteses na proporção de 20% em massa de SnO_2 foram feitas em longos períodos de tempo utilizando tratamento convencional (200 °C). Uma vez mais a resposta utilizada foi a fotoatividade dos materiais frente a degradação da RhB em solução. Os resultados são mostrados na Figura 4.27.

Interessantemente, não há variações na efetividade das amostras mesmo com o tempo de tratamento variando de 8 a 32h. Este é um forte indicativo que a reação entre as partículas se efetua em curtos períodos de reação, e que após esse período, não há modificação estrutural nas amostras por

um longo intervalo.

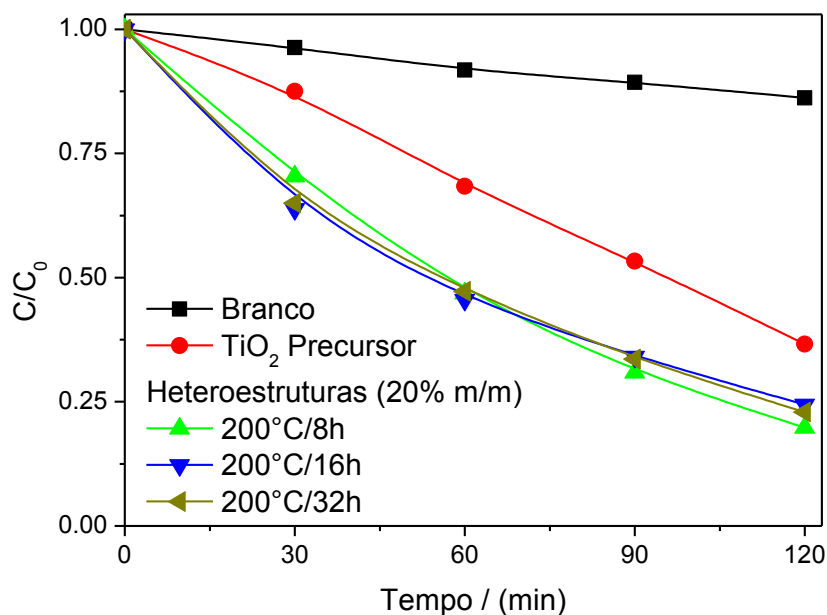


FIGURA 4.27 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO₂ heteroestruturas contendo 20% m/m de SnO₂ tratadas em diferentes períodos de tempo.

Porém, para se aprofundar neste ponto, o tempo do tratamento hidrotérmico, ainda no sistema convencional, foi extrapolado para 64h, de modo a se verificar se as propriedades seriam mantidas, independentemente do tratamento. Neste ponto, tanto a mistura dos óxidos quanto apenas o TiO₂ foram tratados hidrotérmicamente. Os resultados dos testes fotocatalíticos são mostrados na Figura 4.28.

Após este longo tratamento hidrotérmico, verifica-se uma redução na fotoatividade do TiO₂ quando comparado com o material precursor. A heteroestrutura apresentou maior fotoatividade quando comparada ao material puro tratado nas mesmas condições, evidenciando a formação das heterojunções. Entretanto, comparando-se com o material precursor, estas heteroestruturas não apresentaram algum ganho de eficiência.

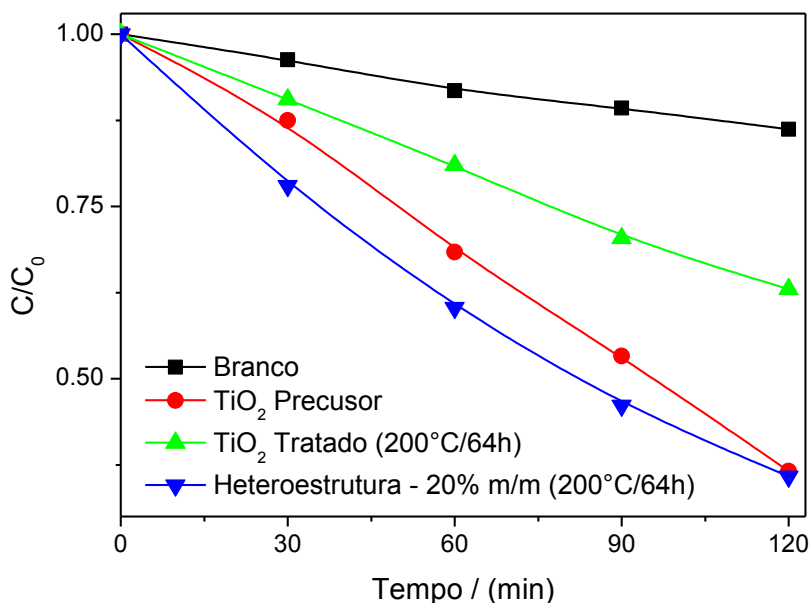


FIGURA 4.28 – Ensaio fotocatalítico de degradação da RhB sob radiação UV para TiO₂ e heteroestruturas contendo 20% m/m de SnO₂.

Diversos fatores atuam na redução da fotoatividade com o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico. Por exemplo, pode-se citar a já mencionada criação de pontos de recombinação por conta da coalescência de duas partículas, o que leva também a uma redução na área superficial do material. Outro ponto levantado é com relação à superfície do material. A Figura 4.29 mostra os espectros de FTIR das amostras de TiO₂ antes e após o tratamento hidrotérmico. Estes espectros se referem a amostras preparadas em KBr na concentração de 0,3% m/m, limite no qual há uma relação direta entre intensidade da banda e concentração similar à lei de Lambert-Beer.

A redução na intensidade das bandas referentes a grupamentos hidroxila presentes na superfície do material demonstra que um dos fatores responsáveis pela redução na fotoatividade com o tempo de tratamento hidrotérmico está relacionada com uma diminuição na capacidade de geração de radicais hidroxila destas amostras.

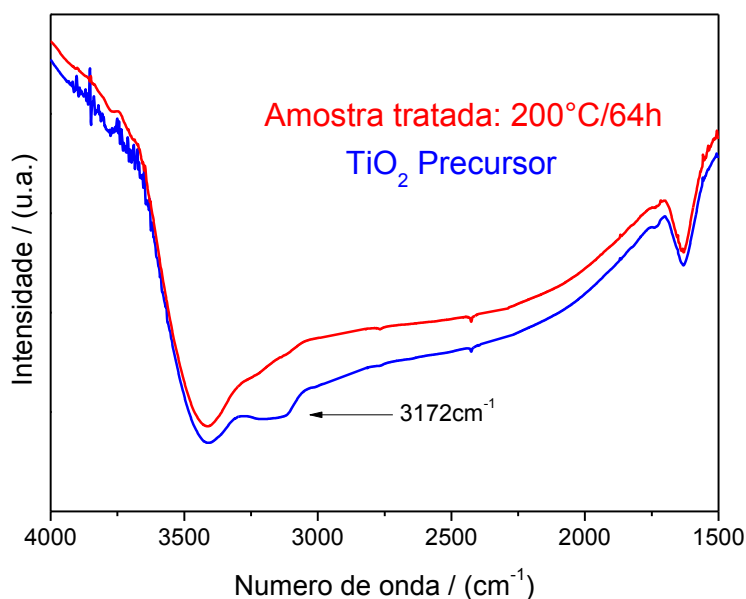


FIGURA 4.29 – Espectros de FTIR do TiO_2 precursor e deste óxido tratado hidrotermicamente ($200\text{ }^\circ\text{C}/64\text{h}$).

Como pela equação da constante de velocidade da reação (Equação 4.25) há uma relação direta entre temperatura de tratamento e o valor da constante de reação para formação das heteroestruturas, síntese em diferentes temperaturas foram efetuadas e os valores de k_{OH} para diferentes condições de temperatura de tratamento são mostrados na Figura 4.30. Todos os tratamentos foram efetuados num período de 1h para misturas contendo 20% em massa de SnO_2 e também para o TiO_2 puro, na mesma quantidade utilizada na obtenção das heteroestruturas.

O tratamento a $125\text{ }^\circ\text{C}$ parece possuir um efeito positivo no TiO_2 , uma vez que o valor de k_{OH} apresentado por esta amostra foi maior do que o apresentado pelo TiO_2 puro, comparando-se com os dados da Figura 4.26 (a). Ainda para o TiO_2 puro, o aumento na temperatura de tratamento praticamente não afetou a formação de radicais hidroxila, considerando-se as barras de erro na Figura 4.30.

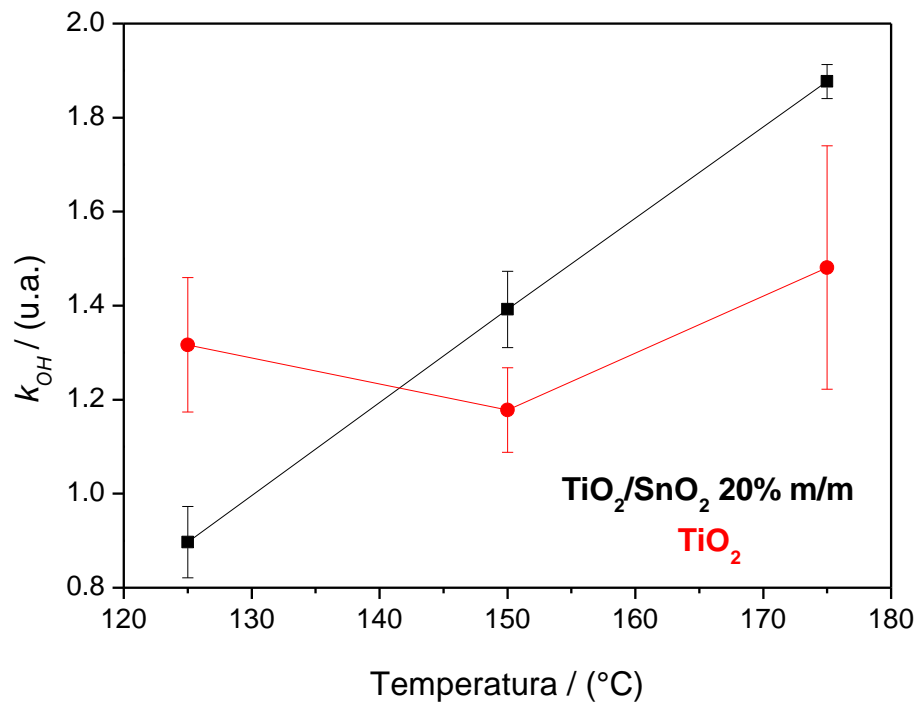


FIGURA 4.30 – Relação entre k_{OH} e temperatura de síntese das heteroestruturas e de tratamento do TiO_2 .

Com relação às heteroestruturas, tratamento a 125 °C provavelmente não é suficiente para promover a formação da heterojunção. Presumivelmente, há uma barreira de energia para sua formação, barreira esta que não é superada por esta temperatura. Esta ideia é embasada na clássica Equação de Arrhenius, 4.33, onde k é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Na Equação 4.33 se verifica uma relação direta entre temperatura e constante de reação. Este fato também pode ser reforçado por conta do valor de k_{OH} , menor do que o TiO_2 puro e sem tratamento hidrotérmico (Figura 4.26 (a)). Esta redução deve ter sido ocasionada pelo recobrimento do TiO_2 com o SnO_2 sem a possibilidade de migração de carga entre estes.

$$k = A.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.33)$$

É importante notar que a constante mencionada anteriormente está relacionada com a formação das heteroestruturas em termos de ligação entre os cristais, e não está relacionada com aquela referente à difusão das partículas no meio reacional.

Outra possível razão para a redução no valor de k_{OH} para as heteroestruturas obtidas em 125 °C, de acordo com o modelo cinético adotado, é o menor número de colisões por conta da menor temperatura de tratamento. O efeito da temperatura não é simplesmente direto, como parece ser na Equação 4.25. Ainda que não se procure determinar valores para a constante de reação, é importante mencionar que a relação entre k_I e T na Equação 4.25 depende também da viscosidade do meio, representada por η , uma vez que esta grandeza é função da temperatura numa equação também do tipo Arrhenius.

$$\eta = \eta_0.\exp\left(\frac{+E}{RT}\right) \quad (4.34)$$

Ainda de acordo com o modelo cinético adotado, o aumento na temperatura de tratamento acarreta num aumento do valor de k_{OH} . Este aumento deve estar relacionado com o maior número de colisões entre as partículas com o aumento da temperatura de tratamento. Outro fator que poderia ser afetado pelo aumento na temperatura de tratamento é a interface entre os materiais. Contudo, este fato não pode ser aprofundado com os dados apresentados. Este aumento de k_{OH} com a temperatura mostra mais uma vez de forma clara a formação de heterojunções induzida por colisão entre as partículas pré-formadas.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se estudar o sistema heteroestruturado contendo os óxidos TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo, tanto no que diz respeito à sua síntese quanto às propriedades por estes exibidas. Na primeira parte, o sistema $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ foi obtido, com variadas proporções entre os óxidos, por duas diferentes rotas: método sol gel hidrolítico e método dos precursores poliméricos. Em ambos os casos, as heteroestruturas se mostraram mais ativas frente ao processo de fotodegradação do corante rodamina B, quando comparadas ao TiO_2 isoladamente, o mesmo utilizado na obtenção das heteroestruturas. Este resultado está diretamente ligado à possibilidade de migração de cargas entre os óxidos que compõem as heteroestruturas. A homogeneidade na formação da fase do SnO_2 por sobre o TiO_2 , fator chave na obtenção de maiores fotoatividades, foi influenciada pelo método de síntese. O método dos precursores poliméricos foi mais adequado para se obter melhor dispersão de um óxido sobre o outro. O principal mecanismo de degradação do corante foi sua oxidação por radicais $\cdot\text{OH}$ gerados na superfície das heteroestruturas quando irradiadas com radiação na região UV do espectro eletromagnético.

Apesar das heteroestruturas terem se mostrado mais ativas que o TiO_2 isolado, dois pontos levantados nesta primeira parte foram investigados de forma mais aprofundada na segunda parte deste trabalho. A metodologia de síntese possui um importante papel nas propriedades finais dos materiais, porém, é de difícil controle a síntese concomitante de dois óxidos. Desta forma, a obtenção de heteroestruturas a partir de partículas pré-formadas foi estudada. Ainda, a fotoatividade depende de diversos outros fatores além da migração de cargas. Assim, este estudo também buscou o isolamento do efeito da migração de cargas, independentemente de outras características dos óxidos, sejam elas superficiais ou estruturais.

Nesta segunda parte, foi induzida através de tratamentos hidrotérmicos, a heteroagregação dos óxidos, ainda o mesmo sistema TiO_2 anatásio e SnO_2 rutilo, previamente sintetizados em diferentes morfologias. O crescimento foi idealizado na forma de um processo controlado pela difusão das partículas no meio contínuo. A migração de cargas entre os óxidos, fato que caracteriza a formação da heteroestrutura, foi verificada através da capacidade de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelas estruturas durante radiação UV. Os resultados demonstraram a possibilidade de obtenção de heteroestruturas a partir das partículas pré-formadas. Este fato, apesar de ainda necessitar de estudos mais avançados sobre o controle do crescimento e dispersão dos óxidos, mostra a possibilidade de se obter partículas com características adequadas, tanto morfológicas quanto estruturais, e depois, numa etapa posterior, a montagem de heteroestruturas a partir destas. Ainda, a migração de cargas entre os óxidos foi verificada a partir da comparação das propriedades com os óxidos isolados após sofrerem os mesmos tratamentos aplicados na síntese das heteroestruturas. O possível mecanismo de crescimento, a coalescência orientada, é deletério com relação às propriedades eletrônicas/fotocatalíticas de homoeestruturas. Isto se dá por conta do fato das interfaces formadas entre as partículas serem, reconhecidamente, pontos de recombinação das cargas fotogeradas. Entretanto, aqui neste trabalho, foi mostrada a migração de cargas por interfaces assim obtidas, envolvendo dois diferentes materiais.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, fica claro como sugestão para trabalhos futuros a tentativa de um procedimento de crescimento controlado das heteroestruturas a partir das partículas pré-formadas. Ainda que tenha sido evitada a utilização de aditivos superficiais que poderiam atuar direcionando o crescimento das estruturas, o passo adiante pode residir exatamente neste ponto, uma vez que ficou demonstrada aqui a migração de cargas entre os óxidos pré-formados. Agora, tratamentos posteriores para adequação superficial para uma determinada aplicação poderiam ser efetuados sem problemas de interferência na análise dos resultados, como os aqui buscados.

Outro ponto que surge é a expansão das ideias aqui desenvolvidas durante a descrição do modelo cinético para diferentes condições aqui utilizadas. A racionalização de crescimento de heteroestruturas a partir de partículas pré-formadas pode ser feita lançando-se mão das propostas levantadas com relação à, por exemplo, diferença morfológica e dimensional das partículas isoladas, que conseqüentemente levariam a maiores taxas de reação para a formação da heteroestrutura.

7 – REFERÊNCIAS

-
- ¹ NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. “TiO₂ photocatalysis: design and applications”. *J. Photoch. Photobio. C*, **13**: 169, 2012.
- ² ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R. “Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery”. *Catal. Today*, **53**: 51, 1999.
- ³ CHEN, C. C.; MA, W. H. & ZHAO, J. C. “Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation”. *Chem. Soc. Rev.*, **39**: 4206, 2010.
- ⁴ LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. & YATES, J. T. “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results”. *Chem. Rev.*, **95**: 735, 1995.
- ⁵ FUJISHIMA, A. & HONDA, K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”. *Nature*, **238**: 37, 1972.
- ⁶ QU, Y. & DUAN, X. “Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts”. *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 2568, 2013.
- ⁷ MOURÃO, H. A. J. L.; de MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. “Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica”. *Quim. Nova*, **32**: 2181, 2009.
- ⁸ GAYA, U. I. & ABDULLAH, A. H. “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems”. *J. Photoch. Photobio. C*, **9**: 1, 2008.
- ⁹ GRÄTZEL, M. “Photoelectrochemical cells”. *Nature*, **414**: 338, 2001.
- ¹⁰ de MENDONÇA, V. R. *Nanocristais de TiO₂: Relação Entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatalise*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 69 p.
- ¹¹ GOESMANN, H. & FELDMANN, C. “Nanoparticulate functional materials”. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **49**: 1362, 2010.
- ¹² de MENDONÇA, V. R. & RIBEIRO, C. “Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: a comparative study in peroxo-based synthesis”. *Appl. Catal. B-Environ.*, **105**: 298, 2011.

-
- ¹³ 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**: 629, 2012.
- ¹⁴ 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**: 42, 2005.
- ¹⁵ 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**: 4506, 2011.
- ¹⁶ HUANG, X.; SHANG, L.; CHEN, S.; XIA, J.; QI, X. P.; WANG, X. C.; ZHANG, T. R. & MENG, X. M. "Type-II ZnO nanorod-SnO₂ nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties". *Nanoscale*, **5**: 3828, 2013.
- ¹⁷ KAMAT, P. V. "Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design". *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**: 663, 2012.
- ¹⁸ YANLI, L.; GUIZHI, M.; RIDING, M.; DENG, C. K. & GAO, P. Z. "An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis". *Sensor Actuat. B-Chem.*, **191**: 537, 2014
- ¹⁹ CHAPPEL, S.; CHEN, S. G. & ZABAN, A. "TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells". *Langmuir*, **18**: 3336, 2002.
- ²⁰ YANG, S.; HOU, Y.; XING, J.; ZHANG, B.; TIAN, F.; YANG, X. H. & YANG, H. G. "Ultrathin SnO₂ scaffolds for TiO₂-based heterojunction photoanodes in dye-sensitized solar cells: oriented charge transport and improved light scattering". *Chem-Eur. J.*, **19**: 9366, 2013.
- ²¹ KALANUR, S. S.; HWANG, Y. J. & JOO, O. "Construction of efficient CdS-TiO₂ heterojunction for enhanced photocurrent, photostability, and photoelectron lifetimes". *J. Colloid. Interf. Sci.*, **402**: 94, 2013.
- ²² ZHENG, Y. H.; ZHENG, L. R.; ZHAN, Y. Y.; LIN, X. Y.; ZHENG, Q. & WEI, K. M. "Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis". *Inorg. Chem.*, **46**: 6980, 2007.
- ²³ ZHANG, Z.; SHAO, C.; LI, C.; ZHANG, L.; WANG, C. & LIU, Y. "Electrospun nanofibers of ZnO-SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity". *J. Phys. Chem. C*, **114**: 7920, 2010.

-
- ²⁴ YAN, J.; WANG, C.; XU, H.; XU, Y. G.; SHE, X. J.; CHEN, J. J.; SONG, Y. H.; LI, H. M. & ZHANG, Q. "AgI/Ag₃PO₄ heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation". *Appl. Surf. Sci.*, **287**: 178, 2013.
- ²⁵ WANG, X. J.; WANG, Q.; LI, F. T.; YANG, W. Y.; ZHAO, Y.; HAO, Y. J. & LIU, S. J. "Novel BiOCl-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: in situ preparation via an ionic-liquid-assisted solvent-thermal route and their visible-light photocatalytic activities". *Chem. Eng. J.*, **234**: 361, 2013.
- ²⁶ HU, Y.; LI, D. Z.; ZHENG, Y.; CHEN, W.; HE, Y. H.; FU, X. Z. & XIAO, G. C. "BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: a wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene". *Appl. Catal. B-Environ.*, **104**: 30, 2011.
- ²⁷ JU, P.; WANG, P.; LI, B.; FAN, H.; AI, S. Y.; ZHANG, D. & WANG, Y. "A novel calcined Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity". *Chem. Eng. J.*, **236**: 430, 2014.
- ²⁸ TADA, H.; HATTORI, A.; TOKIHISA, Y.; IMAI, K.; TOHGE, N. & ITO, S. "A patterned-TiO₂/SnO₂ bilayer type photocatalyst". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 4585, 2000.
- ²⁹ WANG, C.; SHAO, C.; ZHANG, X. & LIU, Y. "SnO₂ Nanostructures-TiO₂ nanofibers heterostructures: controlled fabrication and high photocatalytic properties". *Inorg. Chem.*, **48**: 7261, 2009.
- ³⁰ XU, X.; YANG, G. R.; LIANG, J.; DING, S. J.; TANG, C. L.; YANG, H. H.; YAN, W.; YANG, G. D. & YU, D. M. "Fabrication of one-dimensional heterostructured TiO₂@SnO₂ with enhanced photocatalytic activity". *J. Mater. Chem. A*, **2**: 116, 2014.
- ³¹ CHOUDHURY, S. & BETTY, C. A. "A heterostructured SnO₂-TiO₂ thin film prepared by Langmuir-Blodgett technique". *Mater. Chem. Phys.*, **141**: 440, 2013.
- ³² LEITE, E. R. & RIBEIRO, C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. 1^a ed. New York, Springer, 2012.
- ³³ DALMASCHIO, C. J. *Estudo do Crescimento e Automontagem de Nanocristais Coloidais*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 108 p.
- ³⁴ PENG, X. G.; WICKHAM, J. & ALIVISATOS, A. P. "Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "focusing" of size distributions". *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 5343, 1998.

-
- ³⁵ LIN, H. X.; LEI, Z. C.; JIANG, Z. Y.; HOU, C. P.; LIU, D. Y.; XU, M. M.; TIAN, Z. Q. & XIE, Z. X. "Supersaturation-dependent surface structure evolution: from ionic, molecular to metallic micro/nanocrystals". *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 9311, 2013.
- ³⁶ OSKAM, G.; HU, Z. S.; PENN, R. L.; PESIKA, N. & SEARSON, P. C. "Coarsening of metal oxide nanoparticles". *Phys. Rev. E*, **66**: 011403–1, 2002.
- ³⁷ ZHANG, W. Z.; QIAO, X. L.; QIU, X. L.; CHEN, Q. Y.; CAI, Y. C. & CHEN, H. Q. "Controllable synthesis and Ostwald ripening of silver nanoparticles". *Curr. Nanosci.*, **9**: 753, 2013.
- ³⁸ HUANG, F.; ZHANG, H. Z. & BANFIELD, J. F. J. "The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS". *Phys. Chem. B*, **107**: 10470, 2003.
- ³⁹ RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; GIRALDI, T. R.; AGUIAR, R.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "In situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system". *J. Appl. Phys.*, **97**: 024313–1, 2005.
- ⁴⁰ PENN, R. L. & BANFIELD, J. F. "Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: insights from nanocrystalline TiO₂". *Am. Mineral.*, **83**: 1077, 1998.
- ⁴¹ PENN, R. L. & BANFIELD, J. F. "Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals". *Science*, **281**: 969, 1998.
- ⁴² LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 20842, 2005.
- ⁴³ STROPPIA, D. G.; MONTORO, L. A.; BELTRAN, A.; CONTI, T. G.; da SILVA, R. O.; ANDRES, J.; LEITE, E. R. & RAMIREZ, A. J. "Anomalous oriented attachment growth behavior on SnO₂ nanocrystals". *Chem. Comm.*, **47**: 3117, 2011.
- ⁴⁴ RIBEIRO, C.; BARRADO, C. M.; CAMARGO, E. R.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value". *Chem-Eur. J.*, **15**: 2217, 2009.
- ⁴⁵ da SILVA, R. O.; GONÇALVES, R. H.; STROPPIA, D. G.; RAMIREZ, A. J. & LEITE, E. R. "Synthesis of recrystallized anatase TiO₂ mesocrystals with Wulff shape assisted by oriented attachment". *Nanoscale*, **3**: 1910, 2011.

-
- ⁴⁶ YU, J. H.; JOO, J.; PARK, H. M.; BAIK, S. I.; KIM, Y. W.; KIM, S. C. & HYEON, T. "Synthesis of quantum-sized cubic ZnS nanorods by the oriented attachment mechanism". *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 5662, 2005.
- ⁴⁷ ZHANG, W. H. & ZHANG, W. D. "One-pot solvothermal strategy for the synthesis of ultrathin ZnS nanowires". *Mater. Lett.*, **98**: 5, 2013.
- ⁴⁸ AI, Z. H. & LEE, S. "Morphology-dependent photocatalytic removal of NO by hierarchical BiVO₄ microboats and microspheres under visible light". *Appl. Surf. Sci.*, **280**: 354, 2013.
- ⁴⁹ POLLEUX, J.; PINNA, N.; ANTONIETTI, M.; HESS, C.; WILD, U.; SCHLOGL, R.; NIEDERBERGER, M. "Ligand functionality as a versatile tool to control the assembly behavior of preformed titania nanocrystals". *Chem-Eur. J.*, **11**: 3541, 2005.
- ⁵⁰ RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: a "polymerization" approach". *ChemPhysChem*, **7**: 664, 2006.
- ⁵¹ MOKARI, T.; SZTRUM, C. G.; SALANT, A.; RABANI, E. & BANIN, U. "Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods". *Nat. Mater.*, **4**: 855, 2005.
- ⁵² CHEN, W.; RUAN, H.; HU, Y.; LI, D. Z.; CHEN, Z. X.; XIAN, J. J.; CHEN, J.; FU, X. Z.; SHAO, Y. & ZHENG, Y. "One-step preparation of hollow ZnO core/ZnS shell structures with enhanced photocatalytic properties". *CrystEngComm*, **14**: 6295, 2012.
- ⁵³ HU, X. H.; SONG, G. S.; LI, W. Y.; PENG, Y. L.; JIANG, L.; XUE, Y. F.; LIU, Q.; CHEN, Z. G. & HU, J. Q. "Phase-controlled synthesis and photocatalytic properties of SnS, SnS₂ and SnS/SnS₂ heterostructure nanocrystals". *Mater. Res. Bull.*, **48**: 2325, 2013.
- ⁵⁴ TALAPIN, D. V.; YU, H.; SHEVCHENKO, E. V.; LOBO, A. & MURRAY, C. B. J. "Synthesis of colloidal PbSe/PbS core-shell nanowires and PbS/Au nanowire-nanocrystal heterostructures". *Phys. Chem. C*, **111**: 14049, 2007.
- ⁵⁵ ZHANG, Q.; LIU, S. & YU, S. "Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future". *J. Mater. Chem.*, **19**: 191, 2009.
- ⁵⁶ RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Tailoring of heterostructures in a SnO₂/TiO₂ system by the oriented attachment mechanism". *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 103105, 2007.

-
- ⁵⁷ YU, Y. G.; CHEN, G.; WANG, Q. & LI, Y. X. "Hierarchical architectures of porous ZnS-based microspheres by assembly of heterostructure nanoflakes: lateral oriented attachment mechanism and enhanced photocatalytic activity". *Energ. Environ. Sci.*, **4**: 3652, 2011.
- ⁵⁸ BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, **2**: 1358, 2010.
- ⁵⁹ LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M. & LONGO, E. "A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**: 774, 2004.
- ⁶⁰ BERNARDI, M. I. B.; BARRADO, C. M.; SOLEDADE, L. E.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Influence of heat treatment on the optical properties of SnO₂: Sb thin films deposited by dip coating using aqueous solution". *J. Mater. Sci-Mater. El.*, **13**: 403, 2002.
- ⁶¹ SHI, L.; LI, C.; GU, H. & FANG, D. "Morphology and properties of ultrafine SnO₂-TiO₂ coupled semiconductor particles". *Mater. Chem. Phys.*, **62**: 62, 2000.
- ⁶² D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84^a ed. Boca Raton, CRC Press, 2003.
- ⁶³ CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". *Chem. Mater.*, **13**: 1181, 2001.
- ⁶⁴ ONDRUSCHKA, B. & BONRATH, W. "Microwave-assisted chemistry - a stock taking". *Chimia*, **60**: 326, 2006.
- ⁶⁵ CULLITY, B. D. & STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3^a ed. Upper Sadle River, Prentice Hall, 2001.
- ⁶⁶ FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. & BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2^a ed. Amsterdam, Elsevier, 2003.
- ⁶⁷ SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39**: 11, 1993.
- ⁶⁸ BRUNAUER, S.; EMMETT P. H. & TELLER, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 309, 1938.
- ⁶⁹ GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. C. & MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3^a ed. New York, Springer, 2003.

-
- ⁷⁰ WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. 2^a ed, New York, Plenum Press, 2009.
- ⁷¹ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7^a ed. New York, John Wiley & Sons, 2005.
- ⁷² SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 4^a ed. New York, Saunders College Publishing, 1992.
- ⁷³ de MENDONÇA, V. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. “The role of the relative dye/photocatalyst concentration in TiO₂ assisted photodegradation process”. *Photochem. Photobiol.*, **90**: 66, 2014.
- ⁷⁴ ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. “Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique”. *Electrochem. Commun.*, **2**: 207, 2000.
- ⁷⁵ NOSAKA, Y.; KOMORI, S.; YAWATA, K.; HIRAKAWA T. & NOSAKA, A. Y. “Photocatalytic ·OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**: 4731, 2003.
- ⁷⁶ BERTAUX, J.; FROHLICH, F. & ILDEFONSE, P. “Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments”. *J. Sediment. Res.*, **68**: 440, 1998.
- ⁷⁷ de MENDONÇA, V. R.; LOPES, O. F.; FREGONESI, R.; GIRALDI, T. R.; RIBEIRO, C. “TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance”. *Appl. Surf. Sci.*, **298**: 182, 2014.
- ⁷⁸ PENN, R. L. “Kinetics of oriented aggregation”. *J. Phys. Chem. C.*, **108**: 12707, 2004.
- ⁷⁹ RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. & LEITE, E. R. “A kinetic model to describe nanocrystal growth by oriented attachment mechanism”. *ChemPhysChem*, **6**: 690, 2005.
- ⁸⁰ DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C. & LEITE, E. R. “Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism”. *Nanoscale*, **2**: 2336, 2010.
- ⁸¹ CALEF, D. F. & DEUTCH, J. M. “Diffusion-controlled reactions”. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**: 493, 1983.
- ⁸² YANG, L. “Validity of Nernst-Einstein and Stokes-Einstein relationships in molten NaNO₂”. *J. Chem. Phys.*, **27**: 601, 1957.

-
- ⁸³ SIEDL, N.; BAUMANN, S. O.; ELSER, M. J. & DIWALD, O. “Particle networks from powder mixtures: Generation of TiO₂–SnO₂ heterojunctions via surface charge-induced heteroaggregation”. *J. Phys. Chem. C.*, **116**: 22967, 2012.
- ⁸⁴ BURROWS, N. D.; YUWONO, V. M. & PENN, R. L. “Quantifying the kinetics of crystal growth by oriented aggregation”. *MRS Bull.*, **35**: 133, 2010.
- ⁸⁵ PENN, R. L.; TANAKA, K. & ERBS, J. “Size dependent kinetics of oriented aggregation”. *J. Cryst. Growth*, **309**: 97, 2007.
- ⁸⁶ 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**: 15612, 2004.