JOICE MIAGAVA

Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema
 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ preparados por síntese química

São Paulo
2015

JOICE MIAGAVA

Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema
 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ preparados por síntese química

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2015

JOICE MIAGAVA

Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema
 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ preparados por síntese química

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2015

Catálogo-na-publicação

Miagava, Joice

Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema
SnO₂-TiO₂ preparados por síntese química / J. Miagava -- São Paulo, 2015.
102 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais cerâmicos 2.Nanopartículas 3.Energia de superfície 4.SnO₂
5.TiO₂ I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à todos os amigos e familiares que contribuíram para a realização deste trabalho e, principalmente:

Ao professor Douglas Gouvêa pelas orientações, pela confiança em mim depositada e pelo incentivo ao longo desses anos, desde a graduação;

Aos professores Alexandra Navrotsky e Ricardo Castro da University of California at Davis pela oportunidade, suporte e conhecimentos compartilhados não só durante, mas também após o período do estágio;

Ao Silvio Miranda e Gilberto Pereira pela dedicação ao laboratório e pelos conhecimentos compartilhados;

À professora Annick Rubbens e ao Pascal Roussel da Ecole Nationale Supérieure de Chimie pelas análises realizadas, colaboração e atenção.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro ao longo deste período.

“Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.”

Albert Einstein

RESUMO

Devido à elevada razão superfície/volume dos nanomateriais, estes apresentam propriedades únicas que são consequência das propriedades de suas superfícies. Para estabilizar as nanopartículas, as quais tendem ao crescimento para reduzir o excesso de energia, uma estratégia é a introdução de aditivos que segreguem na superfície e reduzam a energia de superfície. Neste trabalho, o sistema de importância tecnológica $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ foi estudado. Nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Difratogramas de raios X mostram que uma solução sólida com estrutura do tipo rutilo é obtida para $x \leq 0,90$. A evolução dos parâmetros de rede, os espectros obtidos por perda de energia de elétrons (EELS) e os espectros no infravermelho coletados no modo de refletância difusa (DRIFT) sugerem a segregação do Ti^{4+} na superfície, que justifica a elevada solubilidade do Ti^{4+} no SnO_2 . Os espectros Raman são coerentes com a segregação, mostrando que, mesmo sem a formação de segunda fase, ocorrem regiões ricas em Ti. A segregação está relacionada também à redução do tamanho de cristalito e ao aumento da área de superfície específica devido à redução da energia de superfície (de $1,40 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ em $x = 0,00$ até $1,08 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ em $x = 0,50$) determinada por calorimetria de adsorção de água e coerente com os dados da calorimetria de dissolução. Para $x \geq 0,90$, ocorre a formação da fase anatásio além do rutilo e os fenômenos de estabilização dos polimorfos podem ser explicados pela modificação da energia de superfície. Com base na caracterização feita, as atividades fotocatalíticas das nanopartículas foram avaliadas e foi verificado um aumento da eficiência devido à superior área de superfície das amostras aditivadas em relação às amostras puras.

Palavras-chave: Nanomateriais. Materiais cerâmicos. Energia de superfície. Termodinâmica. TiO_2 . SnO_2 .

ABSTRACT

Due to the high surface/volume ratio, nanomaterials have unique properties as a consequence of their surface properties. In order to stabilize the nanoparticles, which tend to grow to reduce their excess energy, one can introduce additives that are prone to segregate at the surfaces and reduce the surface energy. In this work, the technologically relevant $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ system was studied. $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) nanoparticles were synthesized by polymeric precursors method. X-ray diffraction patterns show that a rutile-structured solid solution is formed for $x \leq 0.90$. Lattice parameters evolution, electron energy loss spectra (EELS) and diffuse reflectance infrared spectra (DRIFT) suggest a Ti^{4+} surface segregation, which explains the high Ti^{4+} solubility in SnO_2 . Raman spectra are in accord with the segregation, showing Ti-rich sites in the absence of a second crystalline phase. The segregation is also related to a decrease in the crystallite size and an increase in the surface area due to a decrease in the surface energy (from $1.40 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ for $x = 0.00$ to $1.08 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ for $x = 0.50$) determined by water adsorption calorimetry and consistent with drop solution calorimetry data. For $x \geq 0.90$, the formation of anatase occurs in addition to rutile, and the polymorphic stability can be explained according to the surface energy modification. Based on these results, photocatalytic activity of the samples were evaluated, and an increase in the efficiency due to a higher surface area was observed for the samples containing additive compared to pure samples.

Keywords: Nanomaterials. Ceramic materials. Surface energy. Thermodynamics. TiO_2 . SnO_2 .

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura cristalina do tipo rutilo. Esferas cinzas representam átomos do cátion (Sn ou Ti) e esferas vermelhas representam átomos de oxigênio. 3
- Figura 2 – Estrutura cristalina do anatásio. Esferas cinzas representam átomos de titânio e esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.4
- Figura 3 – Curvas solvus do sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$5
- Figura 4 – Entalpias de transformação de rutilo bulk em TiO_2 nanocristalino (anatásio e rutilo) versus a área de superfície específica.7
- Figura 5 – Entalpias de transformação de rutilo bulk em TiO_2 nanocristalino em função da área de contorno de grão (interface sólido-sólido) e da área de superfície (interface sólido-gás).8
- Figura 6 – Esquema da criação do par elétron-buraco em uma partícula de material semiconductor por um fóton de energia $h\nu$ (h : constante de Plank; ν : frequência de onda). Posteriormente, o par elétron-buraco pode se recombinar ou transferir a carga para espécies adsorvidas (A e D). No detalhe no canto direito superior: Esquema da excitação do elétron para a banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) pelo fóton.12
- Figura 7 – Entalpia de transformação de alumina alfa bulk em alumina nanocristalina pura (alfa e gama) e dopada com zircônio (gama) versus a área de superfície específica. Setas indicam o valor de área de superfície crítica em que ocorre a transição de fase.17
- Figura 8 – Isoterma de adsorção de H_2O em SiO_2 (linha cheia). As linhas tracejada e pontilhada indicam a espessura da camada de H_2O “tipo gelo” e de H_2O líquida, respectivamente.29
- Figura 9 – Representação esquemática do sistema montado para a medida do calor de adsorção de H_2O30

Figura 10 – Representação esquemática do calorímetro de dissolução a alta temperatura.	31
Figura 11 – Espectro no ultravioleta-visível de corante azul de metileno.	34
Figura 12 – Difrátogramas de raios X de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,60$. (b) $0,70 \leq x \leq 1,00$. C: Cassiterita. R: Rutilo. A: Anatásio.	36
Figura 13 – Espectros Raman de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,60$. (b) $0,70 \leq x \leq 1,00$. C: Cassiterita. R: Rutilo. A: Anatásio.	38
Figura 14 – Tamanho de cristalito determinado por difração de raios X em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.	39
Figura 15 – Tamanho de partícula calculado a partir da área de superfície obtida por BET em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.	41
Figura 16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $x = 0,00$. (b) $x = 0,20$. (c) $x = 0,80$. (d) $x = 1,00$	43
Figura 17 – Distribuições granulométricas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão. n: número de partículas medidas. (a) $x = 0,00$. (b) $x = 0,20$. (c) $x = 0,80$. (d) $x = 1,00$	44
Figura 18 – Parâmetros de rede a e c em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino. Reta tracejada indica a lei de Vegard. As barras de erros são menores que os símbolos.	46
Figura 19 – Fração molar de Ti no núcleo e espessura da casca de TiO_2 que envolve o núcleo das nanopartículas. Linha tracejada representa o caso hipotético em que a composição do núcleo é igual à composição nominal.	48
Figura 20 – Espectros no infravermelho coletados por refletância difusa (DRIFT) de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,40$. (b) $0,50 \leq x \leq 1,00$. OH: vibrações de grupo hidroxila adsorvido. H_2O : vibrações de água molecular adsorvida.	50

- Figura 21 – Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) do $\text{Sn}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ nanocristalino. (a) Micrografia em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF) e linha de varredura do EELS. (b) Espectros EEL obtidos em 3 pontos distintos na linha de varredura. (c) Sinal do Ti coletado ao longo da linha de varredura.52
- Figura 22 – Isotermas de adsorção de H_2O em $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $x = 0,00$, $0,10$ e $0,20$. (b) $x = 0,50$, $0,70$, $0,80$ e $0,90$54
- Figura 23 – Calor de adsorção de H_2O em $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em função da pressão relativa. Cada ponto na curva representa uma dose de $2 \mu\text{mol}$ de H_2O . (a) $x = 0,00$, $0,10$ e $0,20$. (b) $x = 0,50$, $0,70$, $0,80$ e $0,90$55
- Figura 24 – Calor integral da adsorção de uma monocamada de H_2O em $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino e energia de superfície da amostra anidra em função da fração molar de Ti.57
- Figura 25 – Excesso de entalpia de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em relação ao bulk dividido pela área de superfície determinada por BET (A_{BET}) e pela área de superfície calculada a partir do tamanho de cristalito (A_{DRX}). A energia de superfície determinada por calorimetria de adsorção de H_2O foi plotada para comparação. Valor para TiO_2 puro foi obtida da literatura.¹²60
- Figura 26 – Representação esquemática da evolução do tamanho e da distribuição dos componentes na partícula em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.63
- Figura 27 – Excesso de energia de superfície do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino ajustados à equação de Redlich-Kister: (▲) valores calculados a partir da energia de superfície obtida pela calorimetria de adsorção de H_2O ; (■) valores calculados a partir do excesso de entalpia dividido pela área de superfície (A_{BET}).65
- Figura 28 – Área de superfície crítica acima da qual a solução sólida extensiva é estável e área de superfície determinada a partir do tamanho de cristalito das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$69

- Figura 29 – Entalpia de transformação em função da área de superfície específica. Linhas tracejadas: Transformação de rutilo bulk em TiO_2 anatásio e rutilo nanocristalino.¹² Linhas cheias: Transformação do rutilo bulk em solução sólida $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ anatásio e rutilo nanocristalina.71
- Figura 30 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 200 mg de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ como fotocatalisador.....73
- Figura 31 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 15 m^2 de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ como fotocatalisador.....74
- Figura 32 – Difratoograma de raios X de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini com a adição de HCl à resina precursora. A: Anatásio. R: Rutilo.76
- Figura 33 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 15 m^2 de TiO_2 sintetizados com diferentes frações de polimorfos (100% anatásio e 12% rutilo) como fotocatalisador.....77
- Figura 34 – Espectros no infravermelho coletados por refletância difusa de TiO_2 sintetizados com diferentes frações de polimorfos (100% anatásio e 12% rutilo).....77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ciclo termoquímico utilizado para calcular o excesso de entalpia das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ em relação às partículas de baixa área de superfície (bulk).	32
Tabela 2 – Área de superfície específica (A_{BET}) e densidade real (ρ) do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.....	41
Tabela 3 – Fração molar de Ti^{4+} nominal e determinada por fluorescência de raios X (FRX) no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.	47
Tabela 4 – Dados utilizados para o cálculo da energia de superfície do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino de acordo com a equação 20.	58
Tabela 5 – Área de superfície e dados utilizados para o cálculo o excesso de entalpia do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em relação à amostra de baixa área de superfície (bulk).	60
Tabela 6 – Dados utilizados para determinar a área de superfície crítica acima da qual a solução sólida nanocristalina é estável.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRIFT	Infravermelho por transformada de Fourier no modo refletância difusa
DRX	Difração de raios X
EELS	Espectroscopia por perda de energia de elétrons
FRX	Fluorescência de raios X
HAADF	Campo escuro anular em alto ângulo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_{mix}	Entalpia de mistura
W	Parâmetro de solução regular
ΔH_{trans}	Entalpia de transformação
$\Delta H_{transfase}$	Entalpia de transformação de fase rutilo-anatásio
$\Delta H_f nano$	Entalpia de formação de amostra nanocristalina
$\Delta H_f rutilo bulk$	Entalpia de formação de rutilo bulk
γ	Energia de superfície
A	Área de superfície específica ou molar
G_{tot}	Energia livre total do material
G_{bulk}	Energia livre de volume (bulk)
Γ_B	Excesso de mols do componente B na superfície
c_B	Concentração do componente B no volume
R	Constante universal dos gases perfeitos
T	Temperatura
γ'	Energia de superfície de material dopado
γ_0	Energia de superfície de material puro
ΔH_{seg}	Entalpia de segregação
z	Número de coordenação
ω_c	Parâmetro de interação no volume do material
ω_s	Parâmetro de interação na superfície do material
t	Espessura da camada superficial
$\Omega_A; \Omega_B$	Volumes atômicos dos componentes A e B, respectivamente
$\gamma_A; \gamma_B$	Energias de superfície dos componentes A e B, respectivamente

$x_A^s; x_B^s$	Frações molares dos componentes A e B na superfície, respectivamente
$x_A^b; x_B^b$	Frações molares dos componentes A e B no volume, respectivamente
ΔH_γ	Contribuição das energias de superfície na entalpia de segregação
ΔH_ω	Contribuição da interação química soluto-solvente na entalpia de segregação
ΔH_ε	Contribuição da energia de deformação na entalpia de segregação
ΔH_ϕ	Contribuição do potencial eletrostático na entalpia de segregação
Z^*	Número relacionado à coordenação dos íons na superfície
$r_A; r_B$	Raios catiônicos dos componentes A e B, respectivamente
K	Módulo volumétrico
G	Módulo de cisalhamento
Φ_∞	Potencial eletrostático na partícula
Q	Diferença de valência entre os componentes
e	Carga do elétron (valor absoluto)
ΔH_{ds}	Entalpia de dissolução
A_{SG}	Área específica de interface sólido-gás
A_{SS}	Área específica de interface sólido-sólido
γ_{SG}	Energia de interface sólido-gás
γ_{SS}	Energia de interface sólido-sólido
β	Largura do pico a meia altura
D_c	Tamanho de cristalito
ε	Tensão na rede
λ	Comprimento de onda
κ	Fator de forma

ΔH_{ads}	Entalpia de adsorção
θ	Cobertura de H ₂ O
γ_{hid}	Energia de superfície com a cobertura θ
P/P_0	Pressão relativa à pressão de saturação
ΔH_{exc}	Excesso de entalpia das nanopartículas em relação ao bulk
$\Delta H_{ds \text{ nano}}$	Entalpia de dissolução de amostras nanocristalinas
$\Delta H_{ds \text{ bulk}}$	Entalpia de dissolução de amostras bulk
q	Quantidade de H ₂ O adsorvido
D_{BET}	Tamanho de partícula determinado por BET
ρ	Densidade real
A_{BET}	Área de superfície específica determinada por BET
A_{DRX}	Área de superfície específica determinada a partir do tamanho de cristalito
γ^E	Excesso de energia de superfície
ΔH_{mix}^{Nano}	Entalpia de mistura de amostras nanocristalinas
γ_{sol}	Energia de superfície da solução sólida nanocristalina
γ_{S-T}	Energia de superfície média (média ponderada de TiO ₂ e SnO ₂ puros)
A_{sol}	Área de superfície da amostra nanocristalina
A_{crit}	Área de superfície crítica acima da qual a solução sólida é estável
A/A_0	Absorbância relativa à absorbância inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Estrutura do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	3
2.2	Estabilidade de fases do TiO_2	6
2.3	Aplicações do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	9
2.3.1	Fotocatalisadores	11
2.4	Localização dos íons aditivos.....	14
2.4.1	Relação entre segregação e energia de superfície	15
2.4.2	Fenomenologia da segregação na superfície	17
2.4.3	Segregação na superfície no sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	21
3	OBJETIVOS	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Síntese do pó	24
4.2	Caracterização da microestrutura	26
4.3	Calorimetria de adsorção de água	28
4.4	Calorimetria de dissolução a alta temperatura.....	31
4.5	Ensaio de fotodegradação catalítica	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Fases cristalinas e tamanho de partícula.....	35
5.2	Deteção da segregação de Ti^{4+} na superfície do SnO_2	44
5.3	Efeito da segregação na energia de superfície.....	53
5.3.1	Calorimetria de adsorção de água	53
5.3.2	Calorimetria de dissolução a alta temperatura.....	59
5.4	Representação do “excesso de energia de superfície” pela equação de Redlich-Kister	63
5.5	Efeito da segregação no limite de solubilidade.....	66
5.6	Efeito do Sn^{4+} na estabilidade de fases de TiO_2	69
5.7	Ensaio de fotodegradação catalítica	72
6	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81
	ANEXO – Espectros EELS de TiO_2 e SnO_2 utilizados como referência.....	88

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais têm sido muito aplicados devido às suas propriedades que são criadas ou otimizadas em relação aos materiais de baixa área de superfície (denominados materiais *bulk*).¹ Isso ocorre porque, em nanomateriais, uma grande fração dos átomos está situada na região de interfaces (sólido-gás e sólido-sólido) e, assim, as propriedades do material como um todo serão influenciadas pelas propriedades de suas interfaces.^{1;2}

Entretanto, os nanomateriais são termodinamicamente instáveis devido ao excesso de energia que apresentam se comparados com os materiais bulk. Esse excesso de energia é consequência da deficiência de coordenação química dos átomos da superfície e, portanto, favorece o crescimento de grão.³ Dessa forma, recorre-se a mecanismos de estabilização, os quais, muitas vezes, são interpretados com base em conceitos cinéticos.⁴ Recentemente, estudos têm mostrado que a abordagem termodinâmica deve também ser utilizada e é possível reduzir energia de superfície de modo a controlar o tamanho de grão. Essa redução pode ocorrer, por exemplo, pela introdução de dopantes que segreguem na superfície, um fenômeno análogo ao excesso de detergente na superfície da água.⁵ Contudo, a abordagem termodinâmica ainda não é completamente compreendida devido à falta de dados experimentais precisos, pois os métodos de medida de energia de superfície são complexos e caros.¹

O sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ tem atraído muita atenção devido ao seu desempenho em diferentes segmentos, como em sensoriamento de gases e em catálise. Não só nesses casos citados, mas também em outras aplicações deste sistema, um melhor

conhecimento das superfícies é importante para obter materiais com melhor desempenho.⁶ A literatura mostra que a entalpia de mistura desse sistema é positiva e o diagrama de fases para materiais bulk apresenta uma região de imiscibilidade (ou *gap* de miscibilidade).⁷ Porém, no caso de nanopartículas, alguns trabalhos demonstraram que esse gap é menor, podendo ser até inexistente e, dessa forma, soluções sólidas nanocristalinas são obtidas para todas composições,⁸ o que faz a possibilidade segregação de aditivo na superfície ser considerada. Isto é, a segregação diminuiria a energia de superfície, o que compensaria a entalpia de mistura, alterando o limite de solubilidade.

Dessa forma, este trabalho propõe o estudo sistemático do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nanocristalino preparado pelo método Pechini, identificando o perfil de distribuição dos componentes na partícula e relacionando-o com a energia de superfície. O trabalho visa ainda avaliar a influência da modificação da energia de superfície com outras propriedades dos pós como tamanho de partícula, processos de adsorção, estabilidade de fases e atividade fotocatalítica. Um diferencial dos sistemas isovalentes é que não há a formação de defeitos de compensação de carga que modifiquem a cinética de crescimento de partículas, o que facilita a verificação da influência da segregação na estabilização das nanopartículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

Na natureza, o dióxido de estanho é encontrado como mineral cassiterita, o qual apresenta estrutura cristalina do tipo rutilo.⁹ Nessa estrutura, cada íon de estanho se localiza no centro de um octaedro formado por seis íons de oxigênio e cada oxigênio apresenta-se ligado a três íons de estanho, conforme representada na figura 1. A densidade teórica do SnO_2 é $6,99 \text{ g.cm}^{-3}$ e os parâmetros de rede são $a = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$.⁹

Figura 1 – Estrutura cristalina do tipo rutilo. Esferas cinzas representam átomos do cátion (Sn ou Ti) e esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

Fonte: Imagem gerada no software Accelerys Materials Studio.

O TiO_2 apresenta três polimorfos: o rutilo, o anatásio e a brookita. Porém, apenas o rutilo e o anatásio têm sido estudados extensivamente, pois apresentam diversas propriedades de interesse comercial.⁶ Os parâmetros de rede do TiO_2 rutilo são $a = 4,584 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$, ou seja, menores que os parâmetros da cassiterita. O anatásio, de menor densidade que o rutilo ($3,89$ e $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente),

apresenta a estrutura cristalina representada na figura 2 com parâmetros de rede $a = 3,782 \text{ \AA}$ e $c = 9,502 \text{ \AA}$.⁶

Figura 2 – Estrutura cristalina do anatásio. Esferas cinzas representam átomos de titânio e esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

Fonte: Imagem gerada no software Accelrys Materials Studio.

Em geral, considera-se que a miscibilidade de óxidos isovalentes é desfavorecida pela diferença de volume molar e de caráter de ligação.¹⁰ Assim, apesar dos raios iônicos serem semelhantes ($\text{Sn}^{4+} = 0,71 \text{ \AA}$ e $\text{Ti}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$), as cargas do íons serem iguais e do SnO_2 e do TiO_2 poderem se cristalizar na mesma estrutura do tipo rutilo, soluções sólidas $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ extensivas são estáveis somente em temperaturas elevadas ($\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$).¹¹ Note que não só o volume molar é diferente, mas também os caracteres de ligação se diferem. Ligações Sn-O apresentam caráter covalente com diferença de eletronegatividade de 1,48, enquanto que ligações Ti-O apresentam caráter iônico com diferença de eletronegatividade de 1,90. Dessa forma, a entalpia de mistura desse sistema (ΔH_{mix} – equação 1) apresenta valores positivos e, em baixas temperaturas, a solubilidade é limitada por um intervalo de composições em que há formação de duas fases, o qual é denominado *gap* de miscibilidade.¹¹

Em trabalho recente, Ma e Navrotsky⁷ determinaram os valores de entalpia de mistura de $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ por meio da calorimetria de dissolução a alta temperatura de amostras com diferentes composições. Essas amostras foram sintetizadas a 1500 °C, o que garante a homogeneidade da solução, e resfriadas rapidamente em N_2 líquido, o que evita a separação de fases. Concluiu-se que a entalpia de mistura do sistema pode ser representada de acordo com a equação 2:

$$\Delta H_{mix} = Wx(1-x) \quad (2)$$

onde W é o parâmetro de solução regular a 25 °C e assume o valor de $27,0 \pm 2,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Utilizando esses valores de entalpia de mistura para determinar a curva *solvus*, foi obtido o diagrama de fases apresentado na figura 3. O diagrama determinado por Ma e Navrotsky, semelhante ao trabalho de Padurow¹¹, prevê que o limite de solução sólida à temperatura ambiente deve ser bastante restrito.

Figura 3 – Curvas solvus do sistema TiO_2 - SnO_2 .

Fonte: Figura adaptada de Padurow¹¹ e Ma e Navrotsky⁷.

2.2 Estabilidade de fases do TiO₂

Também por meio da calorimetria de dissolução, foram obtidas as entalpias de formação de amostras de TiO₂. Foram, então, determinados valores de entalpia de transformação, a qual é a diferença entre a entalpia de formação do TiO₂ nanocristalino e a entalpia de formação do TiO₂ rutilo com baixa área de superfície específica (*bulk*).¹²

Para amostras de anatásio nanocristalino, a entalpia de transformação (ΔH_{trans}) decorre da transformação de fase rutilo-anatásio e do aumento de área de superfície, podendo ser expressa de acordo com a equação 3:

$$\Delta H_{trans} = \Delta H_f nano - \Delta H_f rutilo bulk = \Delta H_{transfase} + \gamma A \quad (3)$$

onde $\Delta H_{transfase}$ é a entalpia da transformação de fase rutilo-anatásio, γ é a energia de superfície, A é a área de superfície molar e, $\Delta H_f nano$ e $\Delta H_f rutilo bulk$ são as entalpias de formação das amostras nanocristalinas e do rutilo bulk, respectivamente.

Para amostras de rutilo nanocristalino, a entalpia de transformação é decorrente apenas do aumento de área de superfície e, dessa forma, é expressa de acordo com a equação 4:

$$\Delta H_{trans} = \Delta H_f nano - \Delta H_f rutilo bulk = \gamma A \quad (4)$$

Ao plotar a entalpia de transformação de diferentes amostras em função da respectiva área de superfície, foram obtidas as retas apresentadas na figura 4. Como a inclinação destas retas equivale à energia de superfície (vide equações 3 e 4), verificou-se que a fase rutilo possui maior energia de superfície em relação à fase anatásio (2,22 e 0,74 J·m⁻², respectivamente). Observou-se ainda que as retas cruzam

em $14 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e, abaixo deste valor, a fase estável é o rutilo, enquanto que o anatásio é estável para maiores áreas de superfície específica.

Figura 4 – Entalpias de transformação de rutilo bulk em TiO_2 nanocristalino (anatásio e rutilo) versus a área de superfície específica.

Fonte: Figura adaptada de Levchenko et al.¹².

Castro e Wang¹³ revisaram o trabalho de Levchenko et al.¹², considerando não só a presença de superfícies (interfaces sólido-gás), mas também a presença de interfaces sólido-sólido, as quais frequentemente estão presentes devido à aglomeração das partículas no processo de síntese e calcinação. Foi mostrado que a presença de interfaces sólido-sólido não pode ser negligenciada ao calcular as energias de superfície do TiO_2 . Para o rutilo, foi determinado que a energia da interface sólido-sólido é $0,87 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ e a energia de superfície (interface sólido-gás) é $2,06 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Para o anatásio, foi determinado que a energia da interface sólido-sólido é $0,20 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ e a energia de superfície $0,67 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. A partir desses valores, um novo diagrama de estabilidade anatásio-rutilo em função das áreas de interface foi

determinado (figura 5). Nesse diagrama, verifica-se que, na ausência de interfaces sólido-sólido (sem aglomeração), o valor de área de superfície em que o anatásio passa a ser estável é de $15,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Contudo, com a presença de interfaces sólido-sólido, esse valor de área de interface crítico muda. Para uma cerâmica totalmente densa com grãos nanométricos, o valor crítico é de $31,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹³

Figura 5 – Entalpias de transformação de rutilo bulk em TiO_2 nanocristalino em função da área de contorno de grão (interface sólido-sólido) e da área de superfície (interface sólido-gás).

Fonte: Figura adaptada de Castro e Wang¹³.

Existem ainda diversos outros fatores que influenciam na estabilidade dos polimorfos. Fatores como solventes, pH e outras impurezas podem alterar a superfície e afetar as energias das interfaces, modificando o diagrama proposto na figura 5.^{13;14} Por exemplo, Barnard e Curtiss¹⁴ mostraram que a adsorção de hidrogênio e de grupos hidroxila influencia nas energias de superfície de forma diferente para os

diferentes planos dos polimorfos. Por consequência, a área de superfície crítica em que ocorre a transição de fase anatásio-rutilo será diferente para diferentes condições de acidez durante a síntese.

Diferentes íons aditivos têm sido utilizados de modo a alterar a estabilidade dos polimorfos do TiO_2 . Por exemplo, Al^{3+} , Si^{4+} e Zr^{4+} são adicionados de modo a estabilizar o anatásio. Enquanto que, Fe^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} são adicionados de modo a estabilizar o rutilo, ou seja, promovem a transformação de fase anatásio-rutilo.¹⁵ Dentre os ânions, trabalhos tem demonstrado que o F^- inibe a transformação anatásio-rutilo.¹⁵ Duas justificativas apresentadas para o efeito dos íons aditivos na estabilidade de fases são: a diferença de raio iônico, que distorce os parâmetros de rede; e a criação de vacâncias de oxigênio, que favorece a reorganização das ligações para formação de rutilo.¹⁵

No caso do Sn^{4+} , diversos trabalhos mostram que a sua adição ao TiO_2 promove a transformação de fase anatásio-rutilo.¹⁵⁻¹⁷ Em geral, justifica-se esse fenômeno somente com o fato do SnO_2 se cristalizar em estrutura do tipo rutilo, mas não se cristalizar como anatásio.^{16;17} Contudo, analogamente ao fenômeno observado por Barnard e Curtis¹⁴ para as diferentes condições de síntese, espera-se que não só as alterações na rede cristalina, mas também as alterações na energia de superfície causadas pelo aditivo influenciem na estabilidade de fases.¹³

2.3 Aplicações do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

A natureza semicondutora e a transparência óptica na região da radiação visível do SnO_2 fazem com que este material seja utilizado na indústria optoeletrônica. Nesse segmento, o SnO_2 é aplicado em componentes como displays de tela plana e

eletrodos de células solares, onde é necessário o contato elétrico, mas que não obstrua o caminho dos fótons. Ainda, devido ao fato das superfícies do SnO_2 se reduzirem e se oxidarem facilmente, este é aplicado em catalisadores de processos oxidativos. Além disso, o SnO_2 é o material mais aplicado no sensoriamento de gases. Diversos óxidos têm a condutividade alterada quando diferentes gases se adsorvem na superfície e, por isso, são aplicados como sensores, mas o SnO_2 destaca-se dos demais devido à alta sensibilidade.⁹

O TiO_2 é aplicado em diversos segmentos como sensores de gases e catalisadores, porém o foco das pesquisas com o TiO_2 atualmente é a sua aplicação como fotocatalisadores. A absorção de UV da radiação solar promove a criação de pares elétron-buraco no TiO_2 e as cargas criadas podem migrar para a superfície, reagir com a água e oxigênio adsorvidos produzindo radicais que decompõem moléculas orgânicas adsorvidas. O TiO_2 ainda é amplamente aplicado como pigmento branco e recobrimentos ópticos devido ao seu alto índice de refração.⁶

Tanto no desenvolvimento de sensores de gases, como de catalisadores e fotocatalisadores, compreender as superfícies é essencial, pois o desempenho desses componentes é resultado dos processos de adsorção e reações que ocorrem nas superfícies.^{6;9} A compreensão da fotocatalise tem importância também na indústria de tintas, pois evitar a degradação fotocatalítica dos ligantes pelo TiO_2 é o principal desafio a ser superado pelos fabricantes.⁶ Mesmo para a indústria optoeletrônica é importante estudar as propriedades das superfícies, pois embora a estrutura seja o fator responsável pela condutividade e transparência óptica, a aplicabilidade de um material dependerá da sua adesão com camadas de diferentes materiais que constituem o componente.⁹

As propriedades físicas e químicas são modificadas por aditivos na maioria das aplicações, tanto do SnO_2 como do TiO_2 . Por exemplo, a atividade e seletividade dos catalisadores e sensores de gases é melhorada pela adição de elementos como: Sb, Cu, Pd, Cr, Mo, V e Ag.⁹ Estudos tem mostrado que o sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ apresenta excelente desempenho, pois combinam as melhores propriedades dos dois óxidos. Por exemplo, os sensores de gases de SnO_2 apresentam elevada sensibilidade, porém baixa seletividade diante de uma mistura de gases.¹⁸ Tricoli et al.¹⁹ mostraram que a adição de TiO_2 aos sensores para detecção de vapor de etanol reduz a sensibilidade cruzada ao vapor de água. Pavelko et al.²⁰ mostraram que, entre diferentes aditivos utilizados no SnO_2 , o TiO_2 é o que resulta em maior seletividade para a detecção de H_2 na presença de vapor de água.

2.3.1 Fotocatalisadores

Tanto nos materiais semicondutores como nos isolantes, há uma diferença energética entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução denominada *band gap* (banda proibida). Nos isolantes o band gap é elevado (> 5 eV), o que impede que os elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução. Enquanto que, nos semicondutores intrínsecos (isto é, sem dopantes doadores ou receptores de elétrons), elétrons são excitados pela incidência de fótons com energia igual ou maior que o band gap, os quais passam para a banda de condução, deixando vacâncias na banda de valência, denominadas buracos.²¹

Se os elétrons e os buracos reagirem com espécies adsorvidas na superfície do semicondutor transferindo suas cargas, o processo é denominado fotocatalise heterogênea.²² O par elétron-buraco pode ainda não transferir suas cargas para as

espécies adsorvidas, ocorrendo a sua recombinação.²² A figura 6 esquematiza o processo de excitação e os possíveis caminhos que o par elétron-buraco pode seguir:

Figura 6 – Esquema da criação do par elétron-buraco em uma partícula de material semiconductor por um fóton de energia $h\nu$ (h : constante de Plank; ν : frequência de onda). Posteriormente, o par elétron-buraco pode se recombinar ou transferir a carga para espécies adsorvidas (A e D). No detalhe no canto direito superior: Esquema da excitação do elétron para a banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) pelo fóton.

Fonte: Figura adaptada de Lisenbigler et al.²².

As espécies adsorvidas que reagem com o par elétron-buraco são, na maioria dos casos, água e oxigênio que geram radicais $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$. Esses radicais reagem com os compostos orgânicos iniciando o processo de degradação oxidativa. Contudo, os processos de degradação que envolvem os radicais $\cdot\text{OH}$ são os mais comuns, pois são radicais muito reativos.²³ Ainda, é possível que ocorra a transferência eletrônica direta para a molécula orgânica a ser degradada.

Dentre os materiais semicondutores, o TiO_2 anatásio e misturas de anatásio com rutilo são os que apresentam melhor desempenho como fotocatalisadores devido à baixa taxa de recombinação.²³ O anatásio apresenta band gap de 3,2 eV enquanto

que o band gap do rutilo é de 3,0 eV, o que corresponde a absorção de comprimento de onda de 387 e 413 nm, respectivamente.²⁴ Dessa forma, a excitação de elétrons ocorre sob a incidência de luz ultravioleta (UV) e o uso da radiação solar é pouco eficiente, pois apenas 5% desta é corresponde à radiação UV.²³

O uso de aditivos nos fotocatalisadores de TiO_2 tem como principais objetivos, portanto, inibir a recombinação dos pares elétron-buraco e ampliar a faixa de resposta para comprimentos de onda da luz visível.²² A deposição de partículas metálicas (Ag, Pt, Pd, entre outros) aos semicondutores é uma estratégia comum para aumentar o tempo de vida das cargas fotogeradas. Os elétrons da banda de condução do semicondutor são “capturados” pelo metal, evitando a sua recombinação com o buraco.²² Este mesmo efeito ocorre em junções de semicondutores ou soluções sólidas com diferentes valores de band gap.²³ Para promover a excitação dos elétrons do TiO_2 sob luz visível, a adição de nitrogênio é a mais comum, contudo, diversos outros tem apresentado boa resposta, dentre eles estão: C, S, V, Nb e Ta.¹⁷

Tem sido observado também que a adição de SnO_2 ao TiO_2 aumenta a atividade fotocatalítica como consequência de diferentes fenômenos.^{16;17;25-27} O aumento da área de superfície específica causado pela adição de SnO_2 é um dos fenômenos que contribui para o aumento da atividade fotocatalítica. Contudo, a atividade fotocatalítica é influenciada também pelas modificações causadas pelo SnO_2 na superfície do TiO_2 , as quais definem os processos de adsorção que ocorrem.¹⁶ Oropeza et al.¹⁷ considera que o aumento na atividade fotocatalítica é consequência do eficiente aprisionamento dos buracos por íons Sn^{2+} segregados na superfície das partículas, reduzindo a taxa de recombinação e mantendo os buracos nos sítios da superfície, onde eles podem participar das reações redox.

Ainda, diversos trabalhos consideram que o principal motivo para a maior atividade fotocatalítica dos catalisadores do sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ é a coexistência das fases anatásio e rutilo promovida pela adição de SnO_2 , pois o contato entre as diferentes fases cristalinas permite a separação dos pares elétron-buraco, reduzindo a taxa de recombinação.^{16;25;26} Lin et al.²⁷ mostrou que a solução sólida $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ com estrutura tipo rutilo apresenta maior atividade fotocatalítica que o TiO_2 rutilo sem aditivos. Nesse caso, a justificativa baseia-se na alteração nas bandas de energia causada pela incorporação dos íons Sn^{4+} na rede cristalina.²⁷

2.4 Localização dos íons aditivos

Conforme apresentado nos itens anteriores, o uso de aditivos tem o objetivo de modificar o material de modo a obter uma determinada microestrutura com as propriedades desejadas. Quando introduzidos, os íons aditivos podem seguir diferentes caminhos:

- a) Nuclear uma segunda fase devido à imiscibilidade dos componentes;
- b) Reagir e formar uma fase diferente da obtida com o material puro;
- c) Difundir na rede cristalina e formar uma solução sólida extensiva;
- d) Formar uma solução sólida não homogênea em que ocorre um excesso de aditivo na superfície das partículas (segregação superficial).

Esses fenômenos não necessariamente ocorrem de forma isolada, podendo acontecer dois ou mais deles simultaneamente. A configuração final observada será determinada pelo balanço energético entre esses fenômenos. Ou seja, os íons aditivos estarão distribuídos de forma a minimizar a energia livre total (G_{tot}), a qual

pode ser descrita para um material (com uma única fase, temperatura, volume e número de mols constantes) por:³

$$G_{tot} = G_{bulk} + \gamma A \quad (5)$$

onde G_{bulk} é a energia do volume (“interior”) do material, γ é a energia de superfície e A é a área de superfície molar. A formação de nova fase cristalina e a formação de solução sólida, portanto, modificarão a energia (entalpia e entropia) do volume, enquanto que o excesso de superfície influencia a energia de superfície.

Como a segregação na superfície pode alterar a energia de superfície, este fenômeno deve ser especialmente considerado no caso de materiais nanocristalinos, os quais apresentam elevada área de superfície específica. Isto é, qualquer alteração na energia de superfície nestes materiais tem grande influência na energia livre total.

2.4.1 Relação entre segregação e energia de superfície

A relação entre segregação e energia de superfície pode ser obtida com base na teoria de adsorção de Gibbs e pode ser expressa de acordo com a equação 6:³

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_B} \right) \quad (6)$$

onde Γ_B é o excesso de mols do componente B na superfície da partícula, c_B é a concentração deste na rede cristalina (no volume da partícula), R é a constante dos gases e T é a temperatura. Ou seja, quanto mais segregado estiver o componente B na superfície de A, maior a redução de γ causada pela adição de B.

Na literatura, verifica-se que a energia de superfície obtida experimentalmente para o SnO_2 é $0,4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ menor que a energia de superfície do TiO_2 rutilo.²⁸ Baseando-se neste dado e considerando que a superfície se tornaria semelhante à

superfície do TiO_2 rutilo, a segregação do Ti^{4+} na superfície do SnO_2 aumentaria a energia de superfície. Contudo, deve-se considerar que a segregação de Ti^{4+} resulta em superfícies com propriedades diferentes daquelas do SnO_2 e do TiO_2 rutilo. Nesse caso, a segregação seria análoga ao excesso de detergente na superfície da água, o qual interfere nas ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, formando uma nova configuração e reduzindo a energia de superfície de acordo com a equação 6.

A adição de elementos que tendem a segregar na superfície é, portanto, uma estratégia para estabilizar estruturas nanocristalinas. Isto é, se o aditivo segregar na superfície, a consequente redução na energia de superfície irá reduzir o tamanho de partícula final.^{1;29} Esse conceito foi utilizado em alguns trabalhos para justificar o fenômeno tanto em sistemas de metais como de óxidos.^{5;29;30} Contudo, outros trabalhos utilizam apenas a abordagem cinética para justificar esse fenômeno e a redução no tamanho de partícula seria resultado da supressão da difusão na superfície, inibindo o crescimento de grão.^{4;31}

Devido à alteração na energia de superfície, a segregação na superfície terá consequências também na estabilidade de fases, pois, como visto nas figuras 4 e 5, o valor de energia de superfície influencia na área de superfície específica crítica em que uma fase polimórfica passa a ser mais estável que outra. Esse efeito foi observado para a alumina dopada com zircônio.³² Para a alumina pura, a fase polimórfica alfa é estável para áreas de superfície menores que $235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e acima desse valor, a fase gama passa a ser estável. A adição de zircônio diminui a energia de superfície da alumina gama e, por consequência, a área de superfície crítica passa a ser $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (figura 7). A redução da energia de superfície foi atribuída à segregação do zircônio na superfície, a qual foi detectada por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).³²

Figura 7 – Entalpia de transformação de alumina alfa bulk em alumina nanocristalina pura (alfa e gama) e dopada com zircônio (gama) versus a área de superfície específica. Setas indicam o valor de área de superfície crítica em que ocorre a transição de fase.

Fonte: Figura adaptada de Castro et. al.³¹.

2.4.2 Fenomenologia da segregação na superfície

Alternativamente, a relação entre a segregação na superfície e a energia de superfície pode ser expressa como:³³

$$\gamma' = \gamma_0 - \Gamma_B(RT \ln x + \Delta H_{seg}) \quad (7)$$

onde γ' é a energia de superfície do material dopado, γ_0 é a energia de superfície do material puro, x é a fração molar total do componente B no sistema e ΔH_{seg} é a entalpia de segregação.

A abordagem termodinâmica da segregação é relativamente recente e valores de entalpia de segregação e de energia de superfície quando aditivos estão presentes são escassos.^{1;29} Sabe-se, contudo, que a tendência de um aditivo segregar na superfície é maior quando a sua solubilidade na rede cristalina é baixa. Chookajorn et al.²⁹ propôs que a entalpia de segregação é função das interações químicas, da diferença do volume molar e, ainda, da diferença entre as energias de superfície dos componentes:

$$\Delta H_{seg} = z \left[\omega_c - \frac{\omega_s}{2} - \frac{\Omega_B \gamma_B - \Omega_A \gamma_A}{2zt} \right] \quad (8)$$

onde z é o número de coordenação, ω_c é o parâmetro de interação no interior do cristal, ω_s é o parâmetro de interação na superfície, t é a espessura da camada superficial e γ_B e γ_A são as energias de superfície e Ω_B e Ω_A são os volumes atômicos dos componentes B e A, respectivamente. Nota-se na equação 7 que a entalpia de segregação deve ser positiva para contribuir para a redução da energia de superfície. Assim, de acordo com a equação 8, o fato da energia de superfície do SnO₂ ser menor que a energia do TiO₂ rutilo desfavorece a segregação de Ti⁴⁺ na superfície do SnO₂. Em contraposição e favorecendo a segregação, as diferenças de eletronegatividade e de volume molar implicam que ω_c no sistema SnO₂-TiO₂ seja bastante positivo (assim como o parâmetro W da equação 2).

Wynblatt et al.³⁴ propuseram que a entalpia de segregação pode ser correlacionada às frações molares dos componentes do sistema na superfície e no volume (“interior”) das partículas de acordo com:

$$\ln \left(\frac{x_B^s}{x_A^s} \right) = \ln \left(\frac{x_B^b}{x_A^b} \right) - \frac{\Delta H_{seg}}{RT} \quad (9)$$

onde x_A^s e x_B^s são as frações molares dos componentes A e B na superfície e x_A^b e x_B^b são as frações molares de A e B no volume, respectivamente. Ainda, a entalpia de

segregação foi apresentada em função de quatro fatores determinantes: a diferença entre as energias de superfície dos componentes; a interação química soluto-solvente; a deformação relacionada à diferença de raios iônicos; e a interação eletrostática entre cátions com valências diferentes.³⁴ Ou seja:

$$\Delta H_{seg} = \Delta H_{\gamma} + \Delta H_{\omega} + \Delta H_{\varepsilon} + \Delta H_{\phi} \quad (10)$$

Sendo ΔH_{γ} a contribuição da diferença entre as energias de superfície γ_A e γ_B dos componentes A e B para uma dada área de superfície molar A e pode ser representada como:

$$\Delta H_{\gamma} = (\gamma_B - \gamma_A)A \quad (11)$$

ΔH_{ω} representa contribuição da interação química soluto-solvente que é dada pela entalpia de mistura ΔH_{mix} e pela fração molar dos componentes no volume conforme a equação 12:

$$\Delta H_{\omega} = - \frac{\Delta H_{mix}}{Z^* x_A^b x_B^b} \quad (12)$$

onde Z^* é um número relacionado à coordenação dos íons na superfície. ΔH_{ε} é a contribuição da energia de deformação decorrente da diferença entre os raios catiônicos r_A e r_B dos componentes A e B e é influenciada pelo módulo volumétrico K de B e pelo módulo de cisalhamento G de A conforme a equação 13:

$$\Delta H_{\varepsilon} = - \frac{24\pi K G r_A r_B (r_B - r_A)^2}{4G r_A + 3K r_B} \quad (13)$$

E, então, ΔH_{ϕ} é a contribuição do potencial eletrostático interno Φ_{∞} e da diferença de valência Q entre os componentes e pode ser representada como:

$$\Delta H_{\phi} = -Qe\Phi_{\infty} \quad (14)$$

Baseando-se na equação 9, verifica-se que a entalpia de segregação deve ser negativa para ser coerente com a segregação do componente B na superfície de A.

Dessa forma, a partir da equação 11 verifica-se que o fato da energia de superfície do SnO_2 ser menor que a energia de superfície do TiO_2 desfavorece a segregação de Ti^{4+} na superfície. Contudo, de forma coerente com o trabalho de Chookajorn et al.²⁹, é mostrado que outros fatores também influenciam na segregação, sobretudo, neste sistema, a entalpia de mistura elevada favorece a segregação. Nota-se ainda que os dois últimos termos da equação 10 não influenciam no sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, pois são anulados devido aos raios iônicos semelhantes e à mesma valência dos cátions.

Além das propriedades dos íons envolvidos no processo de segregação, alguns autores têm destacado que se deve considerar também a temperatura sob a qual o material é submetido durante a síntese e o processamento.³⁵ Verifica-se na equação 9 que a redução da temperatura tem como consequência uma maior concentração de B na superfície, ou seja, maior segregação. Contudo, é importante considerar que a redução da temperatura acarreta em um maior tempo necessário para a segregação atingir o equilíbrio.³⁵

Alguns trabalhos têm destacado também que a atmosfera durante a síntese e processamento tem um efeito substancial na segregação em sistemas de óxidos.^{35;36} Foi demonstrado que a pressão parcial de O_2 na atmosfera é determinante para o equilíbrio de defeitos na superfície, os quais podem ter como consequência a segregação de certos íons. Isto é, considerando uma situação de equilíbrio, a atividade do oxigênio na rede cristalina deve se igualar à atividade na atmosfera. Dessa forma, a pressão parcial de O_2 na atmosfera define a concentração de oxigênio, defeitos associados e cátions na superfície do sólido.³⁵

2.4.3 Segregação na superfície no sistema SnO₂-TiO₂

Em concordância com a hipótese de segregação, trabalhos mostram a redução do tamanho de partícula com a adição de Ti⁴⁺ ao SnO₂.^{8;19} Outro fato que sugere a ocorrência de segregação é que, apesar do sistema SnO₂-TiO₂ apresentar um intervalo de imiscibilidade (figura 3), diferentes autores obtiveram nanopartículas com elevada concentração de Ti⁴⁺ sem separação de fase.^{8;37}

Alguns autores consideram que essas soluções sólidas extensivas obtidas em sistemas nanocristalinos não são termodinamicamente estáveis e que são consequência da cinética que impede a separação de fases. Esta conclusão foi apresentada por Ma e Navrotsky³⁸ devido ao fato da energia de superfície obtida experimentalmente para o Sn_{0.586}Ti_{0.414}O₂ nanocristalino ser igual à média ponderada dos óxidos puros. Ou seja, a elevada entalpia de mistura observada para o sistema com baixa área de superfície seria mantida no sistema nanocristalino e o intervalo de imiscibilidade ainda seria esperado.³⁸ Contudo, a energia de superfície foi determinada por calorimetria de dissolução e não foi considerada a presença de interfaces sólido-sólido. Foi considerado que a diferença de entalpia de dissolução entre diferentes amostras seria simplesmente o produto da multiplicação da energia de superfície (interface sólido-gás) com a diferença de área de superfície.³⁸ Todavia, devido à aglomeração das partículas, a entalpia de dissolução é influenciada tanto pela superfície, como pela interface sólido-sólido, e a diferença de entalpia de dissolução seria, na realidade:

$$\Delta H_{ds1} - \Delta H_{ds2} = \gamma_{SG}(A_{SG1} - A_{SG2}) + \gamma_{SS}(A_{SS1} - A_{SS2}) \quad (15)$$

onde γ_{SG} é a energia de superfície, γ_{SS} é a energia de interface sólido-sólido, ΔH_{ds1} e ΔH_{ds2} são as entalpias de dissolução, A_{SG1} e A_{SG2} são as áreas de superfície e A_{SS1} e

A_{ss2} são as áreas de interface sólido-sólido das amostras 1 e 2, respectivamente. Assim, a energia de superfície encontrada por Ma e Navrotsky³⁸ estaria superestimada. Sobretudo, esses dados podem ser consistentes com a ocorrência de segregação, pois uma energia de superfície reduzida, menor que a média das energias dos óxidos puros, estaria de acordo com a teoria de adsorção de Gibbs (equação 6).

3 OBJETIVOS

Em resumo, os objetivos deste trabalho consistem em:

- Estudar sistematicamente a evolução microestrutural do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanocristalino, incluindo a identificação das fases cristalinas, a determinação da área de superfície, tamanho de partícula e distribuição dos cátions nas nanopartículas;
- Avaliar a evolução da energia de superfície com a composição das amostras, por meio de duas técnicas calorimétricas distintas, e relacioná-la com a segregação dos cátions;
- Estabelecer a correlação entre a modificação da energia de superfície e a diferença do limite de solubilidade do sistema nanocristalino em relação ao sistema de baixa área de superfície específica (*bulk*).
- Verificar a influência da modificação da energia de superfície pelo Sn^{4+} na estabilidade dos polimorfos do TiO_2 ;
- Avaliar a eficiência das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ como catalisadores na fotodegradação de corante azul de metileno, verificando sua correlação com as superfícies e demais propriedades das amostras estudadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do pó

A síntese do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino ($0 \leq x \leq 1$) foi realizada pelo método dos precursores poliméricos³⁹ baseado na patente de Pechini⁴⁰. Este método permite, de forma relativamente simples, a obtenção de pós de elevada área de superfície específica, com elevada pureza e o controle da estequiometria. Em linhas gerais, o método consiste em formar um poliéster em que os cátions de interesse ficam distribuídos homogeneamente por toda a cadeia do polímero e a sua pirólise, em temperaturas entre 500 e 900 °C, resulta nos cristalitos de óxidos.

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Isopropóxido de titânio IV – $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ – 97,0% – Sigma-Aldrich;
- Cloreto de estanho P.A. – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 98,0% – Synth;
- Hidróxido de amônio P.A. – NH_4OH – 27,0% – Synth;
- Ácido nítrico P.A. – HNO_3 – 65,0% – Neon;
- Etilenoglicol P.A. – $\text{C}_2\text{OH}_5\text{OH}$ – 99,0 % – Synth;
- Ácido cítrico anidro P.A. – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 99,5% – Synth.

Como precursor de Sn^{4+} , foi selecionado o citrato de estanho, pois os ânions cloretos, fluoretos, nitratos e sulfetos podem influenciar na reatividade da superfície e na morfologia do pó.⁴¹ O citrato de estanho ($\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi obtido a partir de uma solução contendo ácido cítrico ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e cloreto de estanho ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). A essa solução foi adicionado o hidróxido de amônio para elevar o pH a 3, quando ocorre a precipitação do citrato de estanho. O precipitado foi filtrado e lavado abundantemente (3 L de água para cada 100 g de sólido).

O precursor polimérico de SnO_2 foi preparado através da adição de ácido cítrico em etileno glicol previamente aquecido à 70 °C. O citrato de estanho foi então introduzido na mistura de 47,7% em massa de ácido cítrico e 31,7% em massa de etileno glicol. Para auxiliar na dissolução do citrato no etileno glicol, uma solução concentrada de HNO_3 foi adicionada lentamente. Com a adição de HNO_3 , ocorreu a oxidação do estanho (II) em estanho (IV)⁴² e a emissão de vapores de gás NO_x foi observada. A temperatura foi elevada a 120 °C, ponto em que ocorre a poliesterificação, e o produto final é uma resina límpida e homogênea.

O precursor polimérico de TiO_2 foi preparado a partir da adição de isopropóxido de titânio em etileno glicol previamente aquecido à 40 °C e o ácido cítrico foi adicionado à 70 °C. A proporção entre o isopropóxido de titânio, etileno glicol e ácido cítrico foi de, respectivamente, 19,4%, 45,4% e 35,2% em massa. Da mesma forma que o precursor de SnO_2 , a temperatura foi elevada até 120 °C para que ocorra a poliesterificação.

Os pós de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ com $0.00 \leq x \leq 1.00$ foram obtidos através da mistura do precursor polimérico de TiO_2 ao precursor de SnO_2 . A resina resultante foi parcialmente pirolisada a 450 °C durante 4 horas utilizando uma baixa taxa de aquecimento ($1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). O material foi desaglomerado e o término da pirólise foi realizado a 500 °C com taxa de aquecimento de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nesta segunda etapa de queima o tempo de tratamento foi de 15 horas objetivando a estabilização do tamanho de partícula.⁴² Ambas as etapas de queima foram realizadas em atmosfera com fluxo de ar em forno de resistências elétricas dotado de sistema de exaustão de gases. As composições químicas dos pós sintetizados foram avaliadas por fluorescência de raios X sem o uso de padrões (análise semi-quantitativa) em um espectrômetro Panalytical – Axios Advanced.

4.2 Caracterização da microestrutura

A estrutura cristalina dos pós sintetizados foi caracterizada por difração de raios X (DRX). O difratômetro utilizado foi o Rigaku – Smartlab e as análises foram realizadas com radiação monocromática Cu-K α (1,5406 Å), passo de 0,01° e tempo de coleta de 20 s. O método Rietveld⁴³ foi aplicado aos difratogramas obtidos para quantificar as fases presentes e determinar os parâmetros de rede.

De modo a complementar os resultados da DRX, a espectroscopia Raman foi realizada para obter informações sobre as ligações químicas e simetria da rede e, assim, identificar as fases cristalinas. Foi utilizado o espectrômetro Dilor – XY com um laser de Kr⁺ operando a 647,1 nm como fonte de excitação.

Para determinar os tamanhos de cristalitos, o método Williamson-Hall⁴⁴ foi aplicado pelo software PDXL aos difratogramas de raios X. De acordo com os autores, a largura dos picos a meia altura (β) está relacionada ao tamanho de cristalito (D_c) e às tensões da rede (ϵ) de acordo com a equação:⁴⁴

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos \theta = \frac{k}{D_c} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (16)$$

onde λ é comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de Bragg e k é o fator de forma. O tamanho de cristalito médio é, portanto, o intercepto da reta obtida com o eixo das ordenadas ao plotar $(\beta/\lambda) \cdot \cos \theta$ versus $\sin \theta$. O valor de β utilizado na equação 16 foi a largura dos picos corrigida devido ao alargamento causado por fatores instrumentais. Essa correção foi obtida com o uso do padrão de LaB₆ (660a – National Institute of Standards and Technology), o qual possui tensões de rede nulas e elevado tamanho de cristalito.

As áreas de superfície específica foram obtidas aplicando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET)⁴⁵ às isotermas de adsorção de N₂. As medidas foram realizadas no equipamento Micromeritics – Gemini III 2375 Surface Area Analyser após tratamento a 250 °C sob vácuo por 12 horas. O tratamento térmico é necessário para remover os gases adsorvidos na superfície das partículas.

A densidade real dos pós foi determinada por picnometria a água. De modo a remover os gases da superfície das partículas, primeiramente foi adicionada água em ebulição ao picnômetro contendo a amostra, o conjunto foi colocado em um dessecador e, então, o ar foi extraído por uma bomba de vácuo. As medidas foram realizadas após o conjunto retornar à temperatura ambiente (25 °C).

A morfologia e o estado de agregação das partículas sintetizadas foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL – JEM-2500SE operando com 200 kV. As amostras para a microscopia foram preparadas a partir da dispersão das partículas em etanol com auxílio de banho ultrasônico para serem depositadas nas grades de cobre recobertas com carbono amorfo.

A espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*), técnica que permite a determinação da composição química a partir do espectro de energia de um feixe de elétrons (com energia inicial conhecida) após a interação com a amostra,⁴⁶ foi realizada em um microscópio de varredura por transmissão JEOL – JEM-2100F/Cs. Nesse modo, a composição química pode ser obtida em diferentes regiões e distribuição dos cátions nas nanopartículas pode ser avaliada. Os espectros foram adquiridos com um espectrômetro Gatan – Tridiem acoplado ao microscópio.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, técnica utilizada para identificar grupos funcionais nas moléculas, foi realizada no modo de refletância difusa (DRIFT). Neste modo, o ensaio é realizado inserindo a amostra em pó no porta-amostra, o feixe incide diretamente sobre as partículas, parte da energia é absorvida e a radiação refletida é analisada. A radiação refletida fornece, portanto, informações de grupos funcionais adsorvidos na superfície dos pós. As análises foram realizadas no espectrômetro Thermo Scientific – Nicolet 6700.

4.3 Calorimetria de adsorção de água

A calorimetria de adsorção de H₂O foi realizada para determinar a energia de superfície (interface sólido-gás) das amostras. Essa metodologia se baseia no conceito de que o calor de adsorção (ΔH_{ads}) da água está relacionado com a energia de superfície (γ) da amostra anidra de acordo com a equação 17:

$$\gamma_{hid} = \gamma + \theta \Delta H_{ads} \quad (17)$$

onde θ é a cobertura dada pelo número de mols de H₂O adsorvido por unidade de área e γ_{hid} é a energia de superfície da partícula com a dada cobertura θ .⁴⁷

Asay e Kim⁴⁸ observaram que o processo de adsorção de H₂O pode ser dividido em diferentes etapas. Quando a umidade relativa (P/P_0 , onde P_0 é a pressão de saturação) é baixa, as moléculas se ligam fortemente e de forma organizada na superfície (H₂O “tipo gelo”). Com o aumento da umidade relativa, as moléculas passam a se adsorver de forma mais fraca, em uma configuração desordenada, até atingir determinada umidade relativa em que a configuração pode ser considerada igual a de um líquido. Em particular para o óxido de silício, a primeira etapa ocorre em umidades relativas de até 30% e, acima de 60%, a camada de H₂O pode ser

considerada como uma “camada líquida”. Assim, na isoterma de adsorção, podem ser observadas três etapas que são distinguidas pela mudança na inclinação da curva (figura 8): na primeira etapa, a cobertura de H₂O aumenta rapidamente (Região A); na segunda, em que ocorre a transição de comportamento, essa taxa diminui (Região B); e na terceira, a taxa volta a aumentar (Região C).

Figura 8 – Isotherma de adsorção de H₂O em SiO₂ (linha cheia). As linhas tracejada e pontilhada indicam a espessura da camada de H₂O “tipo gelo” e de H₂O líquida, respectivamente.

Fonte: Figura adaptada de Asay e Kim⁴⁸.

Na terceira etapa do processo de adsorção, devido ao fato da água apresentar a configuração de líquido, o calor de adsorção dessas moléculas deve ser equivalente à entalpia de liquefação da água ($-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e γ_{hid} deve ser igual à tensão superficial da água ($0,072 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$). Nessas condições, a energia de superfície da amostra passa a ser a única incógnita da equação 17, possibilitando o seu cálculo.

O calor de adsorção de H₂O nas amostras foi determinado usando um microcalorímetro Setaram – Sensys DSC acoplado ao sistema de adsorção de gás

Micromeritics – ASAP 2020 (figura 9). Com este sistema, descrito em detalhe na literatura,^{47;49} doses de 2 μmol de vapor de H_2O são aplicadas e a entalpia de adsorção e a quantidade adsorvida são medidas simultaneamente. As amostras foram tratadas antes da análise a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 2,5 h sob vácuo com o objetivo de eliminar os gases adsorvidos nas amostras. A área total de superfície foi de 2 m^2 e o intervalo entre as doses foi de 1 h de modo a permitir que o sistema atingisse o equilíbrio.

Figura 9 – Representação esquemática do sistema montado para a medida do calor de adsorção de H_2O .

Fonte: Figura adaptada de Castro e Quach⁴⁷.

4.4 Calorimetria de dissolução a alta temperatura

A técnica de calorimetria de dissolução a alta temperatura tem sido utilizada extensivamente por Navrotsky e colaboradores desde a década de 60 com diversos objetivos, como determinar entalpia de formação, entalpia de transformação de fase e entalpia de mistura.⁵⁰ A técnica consiste em medir o calor de dissolução da amostra que é mergulhada em borato de chumbo fundido a 800 °C (figura 10). Detalhes técnicos do calorímetro podem ser encontrados na literatura.^{50;51}

Figura 10 – Representação esquemática do calorímetro de dissolução a alta temperatura.

Fonte: Arquivo do Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory da UCD.

Neste trabalho, a calorimetria de dissolução a alta temperatura foi utilizada para determinar a diferença entre o calor de dissolução das amostras nanocristalinas e o calor de dissolução das amostras com baixa área de superfície específica (*bulk*). Essa

diferença é o excesso de entalpia (ΔH_{exc}), que decorre das elevadas áreas de superfície (interfaces sólido-gás) e de interfaces sólido-sólido das nanopartículas e pode, portanto, ser descrito pela equação 18:

$$\Delta H_{exc} = A_{SG}\gamma_{SG} + A_{SS}\gamma_{SS} \quad (18)$$

onde A_{SG} é a área de superfície, γ_{SG} é a energia de superfície, A_{SS} é a área de interface sólido-sólido e γ_{SS} é a energia da interface sólido-sólido.

Ao mergulhar as nanopartículas no calorímetro, o efeito calorimétrico medido inclui o calor da remoção de H₂O adsorvido na superfície das amostras. Assim, uma correção foi necessária para determinar a entalpia de dissolução das nanopartículas e o excesso de entalpia foi calculado de acordo com o ciclo termoquímico apresentado na tabela 1:

Tabela 1 – Ciclo termoquímico utilizado para calcular o excesso de entalpia das nanopartículas de Sn_{1-x}Ti_xO₂ em relação às partículas de baixa área de superfície (bulk).

Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (bulk, 25 °C) = Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (dissolvido, 800 °C)	$\Delta H_1 = \Delta H_{ds} \text{ bulk}^\dagger$
Sn _{1-x} Ti _x O ₂ · q H ₂ O (nano, 25 °C) = Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (dissolvido, 800 °C) + q H ₂ O (g, 800 °C)	$\Delta H_2 = \Delta H_{ds} \text{ nano}^{\dagger\dagger}$
Sn _{1-x} Ti _x O ₂ · q H ₂ O (nano, 25 °C) = Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (nano, 25 °C) + q H ₂ O (g, 25 °C)	$\Delta H_3 = -q^\S \Delta H_{ads}^\ddagger$
q H ₂ O (g, 25 °C) = q H ₂ O (g, 800 °C)	$\Delta H_4 = q^\S (25,2 \pm 0,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (bulk, 25 °C) = Sn _{1-x} Ti _x O ₂ (nano, 25 °C)	$\Delta H_5 = \Delta H_{exc}^\forall$
	$\Delta H_{exc}^\forall = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

[†] $\Delta H_{ds} \text{ bulk}$ é a entalpia de dissolução das amostras bulk. Dados retirados da Ref. 5.

^{††} $\Delta H_{ds} \text{ nano}$ é a entalpia de dissolução das amostras nanocristalinas.

[‡] ΔH_{ads} é a entalpia de adsorção de água na superfície das nanopartículas.

[§]q é a quantidade de água adsorvida na superfície das nanopartículas.

[¶] ΔH_{exc} é o excesso de entalpia das nanopartículas em relação ao bulk.

Os valores de entalpia de dissolução das amostras bulk foram aqueles do trabalho publicado por Ma e Navrotsky⁷. Antes das análises, as amostras nanocristalinas foram armazenadas em ambiente com controle de temperatura e

umidade (25 °C e 50% de umidade relativa) para alcançar o equilíbrio térmico e de conteúdo de H₂O. A quantidade de H₂O adsorvido nas amostras foi determinada a partir da análise termogravimétrica (TGA) no equipamento Setaram – Setsys Evolution. Na TGA, as amostras foram aquecidas de 20 °C a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético e com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

As amostras foram levemente prensadas em pastilhas de 5 mg, as quais foram mergulhadas em um calorímetro Setaram – AlexSys para a medida da entalpia de dissolução. Para auxiliar na dissolução e manter as condições oxidantes, oxigênio foi borbulhado no solvente sob fluxo de 5 mL·min⁻¹. Para purgar o vapor de água liberado durante a dissolução, oxigênio foi injetado na região acima do solvente sob fluxo de 40 mL·min⁻¹.

4.5 Ensaios de fotodegradação catalítica

As nanopartículas foram aplicadas como catalisadores na fotodegradação de corante azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCl – Synth) com o objetivo de comparar as diferentes composições e correlacionar a atividade fotocatalítica com as demais propriedades dos pós estudadas neste trabalho. Os ensaios foram realizados com 400 mL de solução de corante com concentração de 10 mg·L⁻¹. As soluções foram mantidas sob agitação durante o período de ensaio em béquer e agitador magnético e expostas a radiação de uma lâmpada de Hg de alta pressão (HPL-N – Philips), 125 W, sem o bulbo de vidro. Esse sistema foi colocado em uma câmara, de modo a isolá-lo do ambiente externo, com ventilação por ventoinhas e o tempo de ensaio foi de 40 min. Primeiramente, os ensaios foram realizados utilizando 200 mg de catalisador. Na segunda série de ensaios, a massa de catalisador foi calculada, de

acordo com a área de superfície específica de cada amostra, para resultar em 15 m² de área de superfície total.

Alíquotas de 2 mL foram retiradas a cada 10 min de ensaio e filtradas em filtros de seringa com tamanho de poro de 0,2 µm (Sartorius) para ser analisado por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). Para avaliar a degradação do corante, foram comparados os valores de absorbância no máximo do espectro. Para o azul de metileno, a absorvidade máxima ocorre na região de 665 nm (vide espectro na figura 11). O espectrofotômetro utilizado foi o Shimadzu – UV-3101 PC com cubetas de quartzo.

De modo complementar, além das amostras Sn_{1-x}Ti_xO₂, o ensaio de fotodegradação foi realizado também com TiO₂ sintetizado pelo método descrito anteriormente, mas com a adição de HCl à resina precursora antes da pirólise. Foram adicionados 0,6 mL de HCl 2 mol·L⁻¹ à resina para cada 1 g de TiO₂ a ser sintetizado.

Figura 11 – Espectro no ultravioleta-visível de corante azul de metileno.

Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fases cristalinas e tamanho de partícula

Os difratogramas de raios X de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos são apresentados nas figuras 12(a) e 12(b) com a indicação, pelas linhas tracejadas, da posição dos picos de SnO_2 (C, cassiterita), TiO_2 rutilo (R) e TiO_2 anatásio (A) puros. Observa-se que uma única fase é formada para $x \leq 0,90$ e que o aumento da concentração de Ti^{4+} promove o deslocamento dos picos das posições do SnO_2 em direção às posições do TiO_2 rutilo. Para $x \geq 0,95$, os difratogramas mostram que ocorre a formação da fase anatásio além da fase rutilo e, com o aumento da concentração de Ti^{4+} , a fase rutilo é suprimida até que o TiO_2 puro apresenta somente a fase anatásio.

Figura 12 – Difratogramas de raios X de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,60$.
(b) $0,70 \leq x \leq 1,00$. C: Cassiterita. R: Rutilo. A: Anatásio.

Fonte: Próprio autor.

Os espectros Raman de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos são mostrados nas figuras 13(a) e 13(b). O espectro do SnO_2 puro apresenta bandas em 476, 634 e 776 cm^{-1} , as quais correspondem aos modos de vibração E_g , A_{1g} e B_{2g} da cassiterita respectivamente.^{52;53} A adição de Ti^{4+} promoveu o aparecimento de bandas em 444 e 612 cm^{-1} , as quais são características do TiO_2 rutilo.^{53;54} A presença de modos de vibração tanto de TiO_2 como de SnO_2 indicam que regiões ricas em TiO_2 existem na amostra.⁵³ Essa observação combinada ao fato que o DRX apresenta apenas uma fase para $x \leq 0,90$, sugere a ocorrência de segregação de Ti^{4+} na superfície.

Para $x \geq 0,90$, são observadas bandas em 140, 399, 513 e 639 cm^{-1} , as quais correspondem, respectivamente, aos modos de vibração E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$ e E_g do anatásio.^{55;56} Diferentemente dos resultados de DRX, o espectro Raman para $x = 0,90$ mostra que tanto a fase rutilo como a fase anatásio (indicada pela banda em 140 cm^{-1}) estão presentes. Essa diferença ocorre devido à elevada sensibilidade da espectroscopia Raman para detectar a fase anatásio. As sensibilidades para detectar diferentes fases são distintas, pois a intensidade Raman da vibração depende da polarizabilidade, a qual difere para cada ligação atômica na estrutura.⁵⁷

Figura 13 – Espectros Raman de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,60$. (b) $0,70 \leq x \leq 1,00$.

C: Cassiterita. R: Rutilo. A: Anatásio.

Fonte: Próprio autor.

Nos difratogramas de raios X (figura 12) observa-se ainda que a largura dos picos aumenta do SnO_2 puro até $\text{Sn}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$, não sofre alterações significativas em $0,40 \leq x \leq 0,70$ e diminui para $x \geq 0,80$. O alargamento dos picos indica a diminuição do tamanho de cristalito, o que é confirmado ao aplicarmos o método Williamson-Hall⁴⁴. Na figura 14 são apresentados os tamanhos de cristalitos calculados. Observa-se uma acentuada diminuição com a adição de Ti^{4+} ao SnO_2 de 14,7 nm (para $x = 0,00$) até 6,3 nm (para $x = 0,20$). A partir de $x = 0,80$, o aumento da concentração de Ti^{4+} promove o aumento do tamanho de cristalito, que é mais acentuado para $x > 0,90$, tanto para o anatásio como para o rutilo.

Figura 14 – Tamanho de cristalito determinado por difração de raios X em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.

Fonte: Próprio autor.

As áreas de superfície específica determinadas a partir das isotermas de adsorção de N₂ (método BET) são apresentadas na tabela 2. Ocorre um acentuado aumento da área de superfície com o aumento da concentração de Ti⁴⁺ até x = 0,20 e uma acentuada redução a partir de x = 0,80, de forma consistente com os tamanhos de cristalito. Na tabela 2 são apresentadas ainda as densidades reais dos pós e, a partir destes valores e assumindo que as partículas são esféricas, é possível calcular o tamanho de partícula BET de acordo com a equação 19:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho A_{BET}} \quad (19)$$

onde D_{BET} é o tamanho de partícula, ρ é a densidade real do pó e A_{BET} é a área de superfície específica.

A evolução do tamanho de partícula BET em função da concentração de TiO₂ (figura 15) está de acordo com a evolução do tamanho de cristalito. A fração molar de 0,20 de Ti⁴⁺ causa uma acentuada diminuição no tamanho de partícula em relação ao SnO₂ puro (de 31,6 para 14,9 nm). Além disso, para x ≥ 0,90, o tamanho de partícula aumenta drasticamente com o aumento da concentração de Ti⁴⁺ (de 18,7 para 52,3 nm). Contudo, o tamanho de partícula BET é de 2 a 3 vezes maior que o tamanho de cristalito, o que indica que as partículas estão aglomeradas.

Tabela 2 – Área de superfície específica (A_{BET}) e densidade real (ρ) do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.

x	A_{BET} (m^2/g)	ρ (g/cm^3)
0.00	28,3	6,8
0.10	48,4	6,2
0.20	72,7	5,6
0.30	74,9	5,5
0.40	83,1	5,1
0.50	91,0	4,8
0.60	87,2	4,8
0.70	88,7	4,5
0.80	80,8	4,4
0.90	75,6	4,2
0.95	54,1	4,3
0.99	34,1	4,2
1.00	30,4	3,8

Figura 15 – Tamanho de partícula calculado a partir da área de superfície obtida por BET em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.

Fonte: Próprio autor.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de SnO_2 , $\text{Sn}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_2$ e TiO_2 são apresentadas na figura 16. As distribuições granulométricas apresentadas na figura 17 foram obtidas a partir de micrografias medindo cerca de 80 partículas de cada amostra. Verifica-se que os tamanhos de partícula observados por MET são próximos aos valores de tamanho de cristalito, confirmando que as partículas estão aglomeradas e descartando a possibilidade de que cada partícula medida por BET fosse formada por dois ou mais grãos. Confirma-se ainda que o tamanho de partícula das amostras contendo aditivo são menores que das amostras de TiO_2 e SnO_2 puras e, além disso, observa-se que as amostras contendo aditivo apresentam distribuição de tamanho mais uniforme que as amostras puras.

Figura 16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $x = 0,00$. (b) $x = 0,20$. (c) $x = 0,80$. (d) $x = 1,00$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 17 – Distribuições granulométricas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão. n: número de partículas medidas. (a) $x = 0,00$. (b) $x = 0,20$. (c) $x = 0,80$. (d) $x = 1,00$.

Fonte: Próprio autor.

5.2 Detecção da segregação de Ti^{4+} na superfície do SnO_2

Embora a entalpia de mistura do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ seja elevada e o limite de solubilidade do TiO_2 no SnO_2 bulk seja menor que 10%,⁷ apenas uma fase é revelada pelas análises de DRX das amostras nanocristalinas mesmo para elevadas concentrações de TiO_2 no SnO_2 . Esse fato e a redução do tamanho de partícula com o aumento da concentração de aditivos são consistentes com a hipótese de ocorrência de segregação na superfície. Isto é, pela perspectiva termodinâmica, o excesso de

aditivo na superfície diminui a energia de superfície de acordo com a teoria de adsorção de Gibbs³ (equação 6), o que promove a redução do tamanho de partícula.^{58;59} Ou pela perspectiva cinética, a difusão na superfície seria suprimida e o crescimento de grão seria desfavorecido.⁴

Um método para avaliar a homogeneidade da distribuição de cátions na partícula é verificar a evolução dos parâmetros de rede em função da concentração de aditivo. De acordo com a lei de Vegard, para uma solução sólida em que os componentes estão distribuídos homogeneamente, a evolução do parâmetro de rede deve ter comportamento linear.⁶⁰ Na figura 18 são plotados os parâmetros de rede (a e c) e a razão axial (c/a) das amostras nanonocristalinas e de amostras bulk da literatura⁷. Observa-se que os parâmetros das amostras bulk seguem a lei de Vegard. Contudo, nas amostras nanocristalinas, a redução do parâmetro de rede apresenta um desvio positivo da linearidade. Ou seja, o parâmetro de rede é correspondente a uma menor concentração de Ti^{4+} (que a concentração nominal), o que ocorre porque o “núcleo” da partícula é deficiente em Ti^{4+} . Para $x \geq 0,80$, os parâmetros das amostras nanocristalinas convergem para a lei de Vegard, sugerindo menor segregação nessas amostras.

Figura 18 – Parâmetros de rede a e c em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.

Reta tracejada indica a lei de Vegard. As barras de erros são menores que os símbolos.

Fonte: Próprio autor.

Note que os desvios da lei de Vegard poderiam ser atribuídos à evaporação dos componentes durante a síntese, contudo, as análises de fluorescência de raios X (FRX) apontam que as composições químicas são próximas à composição nominal, o que exclui essa hipótese. Os resultados das análises de FRX são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Fração molar de Ti^{4+} nominal e determinada por fluorescência de raios X (FRX) no $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ nanocristalino.

Nominal	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
FRX	0,12	0,23	0,33	0,41	0,53	0,62	0,76	0,83	0,91	0,96

Assim, com os parâmetros de rede das amostras nanocristalinas podem ser determinadas a composição do “núcleo” das partículas. Isso é feito determinando a composição que seria correspondente ao parâmetro de rede se este estivesse sob a lei de Vegard. Com base na composição do núcleo e adotando o tamanho de cristalito obtido a partir dos difratogramas, a quantidade de mols de TiO_2 e de SnO_2 no núcleo pode ser estimada. É possível calcular, então, quantos mols de TiO_2 deveriam compor uma camada superficial (“casca”) que envolveria o núcleo de modo que a composição da partícula como um todo (núcleo + casca) seja igual a composição nominal. Sobretudo, calcula-se o volume e a espessura da casca. A figura 19 apresenta a composição estimada do núcleo, a espessura da casca de TiO_2 e a linha tracejada que representa o caso em que a composição do núcleo seria igual à composição nominal da amostra. Verifica-se que para $x \leq 0,40$, o desvio da composição do núcleo em relação à composição nominal aumenta com o aumento da fração de Ti^{4+} . Analogamente, a espessura da casca também aumenta com a fração de Ti^{4+} para

$x \leq 0,40$. Para $0,40 \leq x \leq 0,70$, o desvio da composição do núcleo em relação à composição nominal é menor e a espessura da casca se mantém aproximadamente constante. Para $x = 0,80$ e $0,90$, a espessura é praticamente nula, assim como esperado devido ao pequeno desvio da lei de Vegard. Note que o valor máximo encontrado para a espessura da casca é de $1,6 \text{ \AA}$, o que corresponde a uma monocamada de átomos aproximadamente. Assim, é proposto que o Ti^{4+} segregado não forma uma segunda fase, apenas resulta em planos na superfície enriquecidos e modificados por Ti^{4+} .

Figura 19 – Fração molar de Ti no núcleo e espessura da casca de TiO_2 que envolve o núcleo das nanopartículas. Linha tracejada representa o caso hipotético em que a composição do núcleo é igual à composição nominal.

Fonte: Próprio autor.

A ocorrência de segregação foi estudada indiretamente pela técnica de DRIFT e os espectros coletados são apresentados nas figuras 20(a) e 20(b). O espectro de DRIFT do SnO_2 puro apresenta bandas em 3560 e 3484 cm^{-1} , as quais são

características de vibrações de grupos hidroxila adsorvidos em superfícies de SnO_2 .^{61;62} Nesse espectro, observa-se também a banda em 1265 cm^{-1} , a qual diferentes vibrações são atribuídas na literatura: alguns autores indicam que essa banda está relacionada a grupos hidroxila;⁶² outros trabalhos sugerem que essa pode ser a frequência de ligações Sn-O na superfície, que diferem das frequências das ligações Sn-O no bulk (geralmente entre 800 e 450 cm^{-1});⁶³ uma terceira possibilidade seria que essa é uma frequência secundária da frequência fundamental do SnO_2 observada no espectro Raman em 634 cm^{-1} .

A adição de Ti^{4+} resulta no aparecimento da banda em 1628 cm^{-1} e duas largas bandas em 3200 e 3420 cm^{-1} que correspondem a vibrações de água molecular adsorvida.^{64;65} A adição de Ti^{4+} ainda causa a diminuição da banda em 1265 cm^{-1} e o deslocamento da vibração dos grupos hidroxila para maior comprimento de onda (3680 cm^{-1}). Como os espectros foram adquiridos no modo de refletância difusa, independentemente se a banda em 1265 cm^{-1} corresponde à vibração de hidroxila ou de ligações Sn-O, os espectros mostram que a superfície do SnO_2 é modificada pela adição de Ti^{4+} , alterando o processo de adsorção de água. Note que a adição de apenas 10% em mol de Ti^{4+} modifica drasticamente o espectro do SnO_2 , o que é coerente com a hipótese de segregação na superfície.

Figura 20 – Espectros no infravermelho coletados por refletância difusa (DRIFT) de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos. (a) $0,00 \leq x \leq 0,40$. (b) $0,50 \leq x \leq 1,00$. OH: vibrações de grupo hidroxila adsorvido. H_2O : vibrações de água molecular adsorvida.

Fonte: Próprio autor.

Embora o TiO_2 ($x = 1,00$) apresente estrutura cristalina diferente das demais amostras, constata-se grande semelhança com os demais espectros e, mesmo com baixa área de superfície, o espectro do TiO_2 puro também apresenta as bandas em 3200 e 3420 cm^{-1} . Esse fato faz com que seja desconsiderado o pressuposto de que a diferença do espectro do SnO_2 dos demais espectros ocorre devido à baixa área de superfície, que tem como consequência uma baixa quantidade de água adsorvida. Assim, verifica-se que a diferença do espectro do SnO_2 é resultado do diferente modo em que a água se adsorve.

A segregação do Ti^{4+} na superfície foi confirmada por EELS. A figura 21(a) mostra a micrografia obtida em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF – *High-Angle Annular Dark-Field*) da amostra de $\text{Sn}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$. Na micrografia, a partícula marcada com “Spectrum Image” foi analisada por EELS ao longo da linha de varredura (preta) indicada. Na figura 21(b) são apresentados os espectros de perda de energia de elétrons obtidos em três pontos ao longo da linha de varredura. Os espectros A e C foram obtidos em pontos em extremidades opostas da partícula, enquanto que o espectro B foi obtido na região central da partícula. Os picos em 456 e 462 eV, que correspondem à ionização das camadas L2 e L3 do titânio, são mais intensos nos espectros A e C, indicando maior concentração de Ti^{4+} na superfície da partícula. A figura 21(c) mostra o mapeamento do titânio ao longo da partícula e confirma que o sinal de titânio é mais intenso nas extremidades, evidenciando a segregação.

Não é possível mapear o estanho, pois o seu sinal no espectro EELS em relação aos outros sinais (do titânio e do oxigênio) é muito baixo, o que dificulta a sua identificação. Espectros de referência fornecidos pelo software Gatan – Digital Micrograph são apresentados no anexo.

Figura 21 – Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) do $\text{Sn}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$ nanocristalino.

(a) Micrografia em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF) e linha de varredura do EELS.

(b) Espectros EEL obtidos em 3 pontos distintos na linha de varredura. (c) Sinal do Ti coletado ao longo da linha de varredura.

Fonte: Próprio autor.

5.3 Efeito da segregação na energia de superfície

Confirmada a segregação, ensaios de calorimetria de adsorção de água e calorimetria de dissolução a alta temperatura foram então realizados de modo a avaliar a evolução da energia de superfície com a fração de Ti^{4+} adicionada.

5.3.1 Calorimetria de adsorção de água

Nas figuras 22(a) e 22(b) são apresentadas as isotermas de adsorção de água nas amostras de SnO_2 puro e com 10, 20, 50, 70, 80 e 90% em mol de Ti^{4+} . A forma das curvas obtidas é semelhante à apresentada por Asay e Kim⁴⁸ e os três estágios da adsorção podem ser identificados: (1) em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,03$), a cobertura aumenta rapidamente com o aumento da pressão; (2) em pressões intermediárias, a inclinação da isoterma é menor; (3) em pressões elevadas ($P/P_0 > 0,25$, dependendo da amostra), a inclinação da isoterma aumenta novamente, caracterizando o regime em que a água adsorve em configuração de líquido.

Se essa terceira região na isoterma de adsorção de fato corresponde à formação de camadas configuradas como líquido, espera-se que o calor de adsorção dessas moléculas seja igual à entalpia de liquefação da água ($-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Isso é confirmado nas figuras 23(a) e 23(b), a qual mostra o calor de adsorção da dose de água ($2 \text{ }\mu\text{mol}$) em função da pressão relativa. Em todas as amostras, o calor de adsorção das primeiras moléculas de água é elevado (em módulo), mas diminui rapidamente alcançando um patamar em torno de $-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Figura 22 – Isotermas de adsorção de H_2O em $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalinos.

(a) $x = 0,00, 0,10$ e $0,20$. (b) $x = 0,50, 0,70, 0,80$ e $0,90$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 23 – Calor de adsorção de H_2O em $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em função da pressão relativa.

Cada ponto na curva representa uma dose de $2 \mu\text{mol}$ de H_2O . (a) $x = 0,00, 0,10$ e $0,20$.

(b) $x = 0,50, 0,70, 0,80$ e $0,90$.

Fonte: Próprio autor.

Embora o comportamento de todas as amostras na figura 23 seja semelhante, verifica-se uma diferença com o aumento da concentração de Ti^{4+} : o calor de adsorção da primeira dose diminui de $-230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no SnO_2 puro até $-140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$, revelando que a água se liga mais fortemente no SnO_2 . De modo a visualizar melhor esse fenômeno, foi plotado na figura 24 o calor integral (soma dos calores de adsorção das doses) para a adsorção de uma monocamada de água na superfície das nanopartículas. Isso representa o calor que é liberado na adsorção de uma quantidade de água que cobre toda a superfície da amostra e forma uma monocamada. Observa-se na figura 24 que o calor de adsorção integral diminui (em módulo) rapidamente da amostra de SnO_2 até a amostra contendo 20% em mol de Ti^{4+} e, a partir dessa concentração, o calor diminui de forma branda, mantendo-se praticamente constante se forem considerados os erros.

Essas observações são coerentes com trabalhos que mostram a maior sensibilidade e seletividade dos sensores de gases de SnO_2 dopados com Ti^{4+} que os sensores de SnO_2 puros.^{18;19;66} Isto é, a menor afinidade da água com as amostras contendo Ti^{4+} facilita a sua remoção da superfície, resultando em menor interferência no sensoramento dos demais gases sob condições diversas de umidade.¹⁹

Esse elevado calor de adsorção no SnO_2 pode ainda estar relacionado com a diferença observada no espectro de DRIFT (figura 20) do SnO_2 em relação aos demais espectros. O elevado calor de adsorção indica a elevada afinidade da superfície com a água, o que pode ter como consequência a dissociação da molécula e, assim, somente vibrações de hidroxilas são observadas no espectro de DRIFT do SnO_2 . Para as demais amostras, são observadas as vibrações de hidroxilas, contudo, observa-se também vibração de água molecular adsorvida.

Figura 24 – Calor integral da adsorção de uma monocamada de H₂O em Sn_{1-x}Ti_xO₂ nanocristalino e energia de superfície da amostra anidra em função da fração molar de Ti.

Fonte: Próprio autor.

As diferenças no calor de adsorção sugerem que a energia de superfície é alterada drasticamente a partir do SnO₂ puro até a amostra contendo 20% em mol de Ti⁴⁺. Essa suposição é confirmada ao calcularmos as energias de superfície com base na equação 17, substituindo θ pela cobertura de H₂O em que a camada adsorvida passa a se comportar como um líquido, que é caracterizada na figura 23 pela primeira dose que tem o calor de adsorção igual ao calor de liquefação da água (-44 kJ.mol⁻¹). Nessa condição, a energia de superfície da partícula hidratada (γ_{hid}) passa a ser igual à tensão superficial da água (0,072 J.m⁻²) e a equação 17 é melhor descrita por:

$$0,072 = \gamma + \theta \Delta H_{ads} \quad (20)$$

onde ΔH_{ads} é o calor integral da adsorção da definida cobertura, isto é, a soma dos calores de cada dose até completar a cobertura. Note que essa cobertura a ser

utilizada na equação 20 deve ser o valor mínimo necessário para ter γ_{hid} igual à tensão superficial da água. Para coberturas maiores, γ_{hid} continuará sendo $0,072 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, contudo, a equação 20 não será mais válida, pois o calor de adsorção das doses seguintes será sempre igual o calor de liquefação da água e não terá mais relação com a energia de superfície da amostra anidra (γ). Na tabela 4 são apresentados os valores de cobertura de H_2O e calor de adsorção integral determinados para o cálculo da energia de superfície das amostras anidras.

Tabela 4 – Dados utilizados para o cálculo da energia de superfície do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino de acordo com a equação 20.

x	θ^* ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{nm}^{-2}$)	ΔH_{ads}^{**} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de H_2O)
0,00	7,3	110,5
0,10	8,1	92,4
0,20	8,2	80,3
0,50	7,9	77,3
0,70	7,6	76,5
0,80	8,2	74,3
0,90	7,7	75,2

* θ é a cobertura de H_2O

** ΔH_{ads} é o calor integral da adsorção da cobertura θ na amostra.

As energias de superfície das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ calculadas a partir dos dados de calorimetria de adsorção de água são apresentados na figura 24. Os resultados mostram que a adição de Ti^{4+} diminui a energia de superfície do SnO_2 e que essa redução é acentuada para $x \leq 0,20$, onde a energia de superfície diminui de $1,40 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ($x = 0,00$) até $1,17 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ($x = 0,20$). Considerando os erros, as energias de superfície das amostras com $x = 0,50$, $0,70$ e $0,80$ se mantêm praticamente constante, em torno de $1,05 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. A energia de superfície da amostra com $x = 0,90$ está

ligeiramente abaixo das amostras anteriores, o que é coerente com o fato dessa amostra apresentar uma pequena fração da fase anatásio (revelada pela espectroscopia Raman). O anatásio apresenta baixa energia de superfície ($0,67 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)¹³ e a sua presença, portanto, diminui a energia de superfície da mistura.

5.3.2 Calorimetria de dissolução a alta temperatura

Na tabela 5 são apresentadas as entalpias de dissolução e os demais dados utilizados para o cálculo do excesso de entalpia das amostras nanocristalinas em relação às amostras bulk de acordo com o ciclo termoquímico apresentado na tabela 1. A princípio, com esses valores de excesso de entalpia e as energias de superfície (da calorimetria de adsorção de H_2O), as energias da interface sólido-sólido poderiam ser calculadas de acordo com a equação 18 ($\Delta H_{exc} = A_{SG}\gamma_{SG} + A_{SS}\gamma_{SS}$). Contudo, a dificuldade de encontrarmos um método para determinar satisfatoriamente a área da interface sólido-sólido (devido à anisotropia das partículas) tornou inviável a aplicação da equação 18.

Alternativamente, de modo a interpretar os resultados, o excesso de entalpia foi dividido tanto pela área de superfície determinado por BET, quanto pela área de superfície calculada a partir dos tamanhos de cristalito (assumindo cristalitos esféricos). Esses valores são apresentados na figura 25 junto com os valores de energia de superfície obtidos por calorimetria de adsorção de H_2O para comparação. Ainda, o valor do excesso de entalpia dividido pela área de superfície determinada por BET para o TiO_2 rutilo puro da literatura¹² foi adicionado de modo a completar o conjunto de dados.

Tabela 5 – Área de superfície e dados utilizados para o cálculo o excesso de entalpia do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em relação à amostra de baixa área de superfície (bulk).

x	A_{BET}^* ($\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$)	A_{DRX}^{**} ($\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$)	H_2O por mol de amostra (mol)	$\Delta H_{\text{ads}}^\ddagger$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{\text{ds bulk}}^\dagger$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{\text{ds nano}}^{\dagger\dagger}$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{\text{exc}}^\forall$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
0,00	4260	8761	0,07	-89,57	73,22	69,84	11,78
0,10	6955	15090	0,13	-81,57	72,39	69,83	16,21
0,20	9919	19975	0,19	-70,07	71,85	69,80	20,30
0,50	10494	24556	0,22	-67,08	71,94	72,33	20,08
0,70	8967	24561	0,19	-65,27	73,42	71,46	19,06
0,80	7598	18435	0,15	-66,00	74,59	73,60	15,12
0,90	6578	16040	0,12	-66,44	76,04	74,96	12,34

* A_{BET} é a área de superfície medida por BET.

** A_{DRX} é a área determinada a partir do tamanho de cristalito.

$^\ddagger\Delta H_{\text{ads}}$ é a entalpia de adsorção de água na superfície das nanopartículas.

$^\dagger\Delta H_{\text{ds bulk}}$ é a entalpia de dissolução das amostras bulk. Dados da ref. 8.

$^{\dagger\dagger}\Delta H_{\text{ds nano}}$ é a entalpia de dissolução das amostras nanocristalinas.

$^\forall\Delta H_{\text{exc}}$ é o excesso de entalpia da amostra nanocristalina em relação à amostra bulk.

Figura 25 – Excesso de entalpia de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino em relação ao bulk dividido pela área de superfície determinada por BET (A_{BET}) e pela área de superfície calculada a partir do tamanho de cristalito (A_{DRX}). A energia de superfície determinada por calorimetria de adsorção de H_2O foi plotada para comparação. Valor para TiO_2 puro foi obtida da literatura.¹²

Fonte: Próprio autor.

A principal observação que é feita da figura 25 é a similaridade de tendência entre as três curvas: ocorre uma redução acentuada da energia com o aumento da concentração de Ti^{4+} para $x \leq 0,20$, seguida da estabilização da energia em maiores concentrações. Novamente, os valores de energia para $x = 0,90$ estão ligeiramente abaixo das demais composições devido, provavelmente, à presença da pequena fração de fase anatásio. Além disso, indicando a consistência dos resultados das duas técnicas calorimétricas, nota-se que os valores de energia de superfície da calorimetria de adsorção de H_2O ficam entre os valores do excesso de entalpia dividido pela área obtida por BET e do excesso de entalpia dividido pela área obtida do tamanho de cristalito.

Ainda na figura 25, observa-se que o excesso de entalpia dividido pela área de superfície determinada por BET resulta em valores elevados de energia (aproximadamente o dobro da energia de superfície obtida por calorimetria de adsorção). Se a área determinada por BET corresponde a área da interface sólido-gás, esses elevados valores de energia confirmam que a interface sólido-sólido também deve ser considerada devido à aglomeração das nanopartículas. Isto é, um valor próximo à energia de superfície determinada por calorimetria de adsorção poderia ser obtido se o termo $A_{ss} \cdot \gamma_{ss}$ fosse subtraído do excesso de entalpia e o resultado dessa subtração fosse dividido pela área determinada por BET.

Outra evidência da consistência dos resultados é a energia de superfície de $1,40 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ determinada por calorimetria de adsorção de H_2O para o SnO_2 puro. Esse valor não só é similar com valores da literatura que utilizaram a mesma técnica,⁶⁷ mas também é coerente com valores calculados para os planos cristalinos do SnO_2 em estudos teóricos.⁹ A energia de superfície das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ em que $x \neq 0,00$

e 1,00, contudo, não é a média ponderada das energias de superfície do TiO_2 rutilo e SnO_2 puros como seria no caso de formação de soluções sólidas com distribuição homogênea de componentes (sem segregação). Conforme discutido anteriormente, a superfície do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino deve apresentar propriedades diferentes daquelas do TiO_2 rutilo e SnO_2 puros, onde a segregação do Ti^{4+} reduz a energia de superfície conforme a equação da teoria de adsorção de Gibbs³.

Devido ao fato da energia de superfície permanecer praticamente constante para $x > 0,20$, é proposto que a superfície atinge a saturação de Ti^{4+} em torno de $x = 0,30$. Coerentemente com essa hipótese, a espessura da casca de TiO_2 (figura 19) calculada a partir do desvio da lei de Vegard do parâmetro de rede aumenta com o aumento da fração de Ti^{4+} para $x < 0,40$ e, a partir desse ponto, a espessura não sofre grandes alterações até $x = 0,80$ (ponto em que não se observa mais significativa segregação). Os resultados de DRIFT, tamanho de cristalito e tamanho de partícula determinado a partir da área de superfície também suportam a hipótese: para $x \geq 0,30$ os espectros de DRIFT são bastante similares, indicando que as superfícies desses pós são semelhantes, e os tamanhos de cristalito e de partícula não apresentam grande variação com a composição para $0,30 \leq x \leq 0,90$.

Cálculos teóricos confirmam que a quantidade de Ti^{4+} em $x = 0,30$ ocuparia cerca de 80% dos sítios catiônicos da superfície. Dessa forma, grande fração do Ti^{4+} estaria na superfície das partículas até $x = 0,30$, quando ocorre a saturação e, para maiores concentrações de Ti^{4+} , as superfícies das amostras são semelhantes e a fração excedente de Ti^{4+} difunde para a rede cristalina. A figura 26 esquematiza esse fenômeno.

Figura 26 – Representação esquemática da evolução do tamanho e da distribuição dos componentes na partícula em função da fração molar de Ti no $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino.

Fonte: Próprio autor.

5.4 Representação do “excesso de energia de superfície” pela equação de Redlich-Kister

Em uma solução sólida $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ em que os componentes estão homogeneamente distribuídos na partícula (sem segregação), a energia de superfície deve variar linearmente com a composição, isto é, deve ser uma média ponderada das energias do SnO_2 e do TiO_2 . Contudo, os resultados deste trabalho mostram um desvio da linearidade e, assim, é possível calcular o “excesso de energia de superfície”, que é a diferença entre o valor experimental e a média ponderada das energias. Esse excesso de energia de superfície é análogo às quantidades de excesso que descrevem o desvio das propriedades termodinâmicas de uma solução em relação ao comportamento ideal, como o volume molar em excesso.⁶⁸ Se o fenômeno é análogo, então supõe-se que o excesso de energia de superfície (γ^E) pudesse ser ajustado por uma equação de Redlich-Kister:⁶⁹

$$\gamma^E = x(1-x) \sum_{j=0}^n A_j (1-2x)^j \quad (21)$$

As equações de Redlich-Kister são frequentemente usadas para representar algebricamente as quantidades de excesso e considera-se que o ajuste deve ser feito com 4 (ou menos) parâmetros (A_j).⁶⁹ Na figura 27 são apresentadas as curvas

ajustadas do excesso de energia de superfície na equação de Redlich-Kister para dois conjuntos de valores da figura 25: (1) valores de excesso de entalpia dividido pela área de superfície determinada por BET; (2) valores de energia de superfície obtidos pela calorimetria de adsorção de H₂O. Como não há valores obtidos por adsorção de H₂O (conjunto de dados (2)) para a energia de superfície do TiO₂ rutilo puro, o valor foi estimado baseando-se na razão energia do TiO₂/energia do SnO₂ obtidos pela calorimetria de dissolução (conjunto de dados (1)). Isto é:

$$\gamma_{TiO_2} = (2,22/2,77) \cdot \gamma_{SnO_2} = (2,22/2,77) \cdot 1,40 = 1,12 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \quad (22)$$

Nota-se que os estudos teóricos⁷⁰ confirmam a coerência do valor 1,12 J·m⁻² para o TiO₂ rutilo. Considerando que 60% da superfície de uma partícula de TiO₂ rutilo seria composta por planos (110), 20% por planos (011) e 20% por planos (100), cálculos teóricos apontam que a energia de superfície seria 1,04 J·m⁻².⁷⁰

Figura 27 – Excesso de energia de superfície do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino ajustados à equação de Redlich-Kister: ($\blacktriangle$) valores calculados a partir da energia de superfície obtida pela calorimetria de adsorção de H_2O ; ($\blacksquare$) valores calculados a partir do excesso de entalpia dividido pela área de superfície (A_{BET}).

Fonte: Próprio autor.

As curvas da figura 27 foram obtidas utilizando apenas parâmetros A_0 , A_1 e A_2 e foram ajustadas com $R^2 = 0,9840$ e $0,9511$ para o conjunto de dados (1) e (2), respectivamente. Formalmente, as quantidades de excesso descrevem o desvio em relação ao comportamento de uma solução ideal (i.e. entalpia de mistura nula). Embora esse excesso de energia de superfície não descreva o desvio em relação a uma solução ideal, o caso é similar e o ajuste satisfatório sugere que equações de Redlich-Kister podem ser utilizadas também para representar o desvio de propriedades termodinâmicas em relação a uma solução com distribuição química homogênea.

5.5 Efeito da segregação no limite de solubilidade

A formação de uma única fase cristalina nas nanopartículas e a redução da energia de superfície do SnO_2 com o aumento da fração de Ti^{4+} sugerem que as superfícies têm um efeito importante na termodinâmica da mistura, sendo determinante na estabilidade da solução sólida. Assim, a energia livre de Gibbs de mistura da amostra nanocristalina seria diferente da amostra bulk. Para as amostras bulk, a energia livre de mistura (ΔG_{mix}), representada na equação 23, pode ser calculada de acordo com equação 24:⁷

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (24)$$

onde ΔH_{mix} é a entalpia de mistura, T é a temperatura e ΔS_{mix} é a entropia de mistura. Sendo a entalpia de mistura do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ dada pela equação 2 e a entropia de mistura dada pela equação 25:⁷

$$\Delta H_{mix} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] = 27 \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \cdot (x \cdot \ln x + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)) \quad (25)$$

onde R é a constante dos gases. Para as amostras nanocristalinas, assumindo que a energia livre de mistura no interior da partícula é semelhante à energia livre de mistura de uma amostra bulk e, além disso, incluindo as contribuições das energias de superfície, a energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mix}^{Nano}) é representada por:

$$\Delta G_{mix}^{Nano} = \Delta G_{mix} + \gamma_{sol} \cdot A_{sol} - (\gamma_{\text{SnO}_2} \cdot A_{\text{SnO}_2} + \gamma_{\text{TiO}_2} \cdot A_{\text{TiO}_2}) \quad (26)$$

onde γ é a energia de superfície e A é a área de superfície da solução sólida nanocristalina (sol), do SnO_2 e do TiO_2 puros.

Para a solução sólida nanocristalina ser estável, deve-se ter $\Delta G_{mix}^{Nano} \leq 0$ na equação 26. Analisando os termos no lado direito da equação, verifica-se que essa condição é satisfeita a partir de um valor crítico de área de superfície. De modo a determinar esse valor crítico, pode-se substituir os termos entre parênteses, que representam duas partículas isoladas de SnO_2 e TiO_2 puras, por uma única partícula equivalente (do ponto de vista energético) com energia de superfície igual à média ponderada dos componentes puros (γ_{S-T}). Dessa forma, a área de superfície crítica pode ser calculada utilizando a equação 27:

$$A_{crit}(\gamma_{S-T} - \gamma_{sol}) = \Delta G_{mix} \quad (27)$$

Baseando-se na equação 27, para uma solução sólida nanocristalina ser estável, a área de superfície deve alta o suficiente para que a contribuição energética da superfície supere a contribuição do interior da partícula. Por exemplo, para a amostra $\text{Sn}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_2$, a equação 24 resulta em $\Delta G_{mix} = 3,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298K. A energia de superfície média é $\gamma_{S-T} = 1,37 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ e, de acordo com os resultados experimentais, $\gamma_{sol} = 1,17 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Com esses valores, a área de superfície crítica obtida é de $112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e, assim, pós com essa composição e áreas de superfície maiores que esse valor serão soluções-sólidas termodinamicamente estáveis. O tamanho de cristalito dessa amostra é 6,33 nm, o que equivale a uma área de superfície de $146 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, indicando que a amostra é estável em relação à separação de fases.

Tabela 6 – Dados utilizados para determinar a área de superfície crítica acima da qual a solução sólida nanocristalina é estável.

x	ΔG_{mix}^* (kJ·mol ⁻¹)	$\gamma_{\text{S-T}} - \gamma_{\text{sol}}^{**}$ (J·m ⁻²)
0,10	1,62	0,07
0,20	3,08	0,20
0,50	5,03	0,23
0,70	4,16	0,22
0,80	3,08	0,15
0,90	1,62	0,16

* ΔG_{mix} é a energia livre de Gibbs de mistura no volume da partícula.

** $\gamma_{\text{S-T}} - \gamma_{\text{sol}}$ é a diferença entre a energia de superfície média e a energia de superfície experimental da solução sólida nanocristalina.

A diferença $\gamma_{\text{S-T}} - \gamma_{\text{sol}}$ e a entalpia de mistura do bulk de todas as composições estão apresentadas na tabela 6 e as áreas de superfície críticas são apresentadas na figura 28 junto às áreas de superfície determinadas a partir dos tamanhos de cristalitos. Considerando os erros, verifica-se que as áreas de superfície experimentais estão na região de transição entre a formação de solução sólida e a separação de fases, indicando a estabilidade termodinâmica das amostras.

Figura 28 – Área de superfície crítica acima da qual a solução sólida extensiva é estável e área de superfície determinada a partir do tamanho de cristalito das amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$.

Fonte: Próprio autor.

5.6 Efeito do Sn^{4+} na estabilidade de fases de TiO_2

Se a estabilidade dos polimorfos é uma competição entre as energias de superfície e de volume do material,¹³ então a curva apresentada para o TiO_2 puro na figura 4 deve ser diferente para o caso de formação de solução sólida. De fato, verifica-se que as partículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ rutilo sintetizadas neste trabalho apresentam elevada área de superfície (tabela 2) quando comparadas com os valores previstos na literatura para o TiO_2 puro. Por exemplo, para $x = 0,90$, a área de superfície da solução sólida sintetizada é de $75,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que o trabalho de Levchenko et al.¹² mostra que a fase rutilo é estável somente para partículas de TiO_2 com áreas menores que $14 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

A curva de entalpia do $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ rutilo nanocristalino relativa ao rutilo bulk pode ser traçada adotando o valor de energia de superfície obtido por calorimetria de adsorção ($\gamma = 1,03 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) e a entalpia de mistura dada pela equação 2 ($\Delta H_{\text{mix}} = 2,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Essa curva é apresentada na figura 29 (identificada por “SS Rutilo”) junto às curvas do TiO_2 puro para comparação.

Para o caso hipotético de formação de solução sólida estruturada como anatásio, algumas suposições foram feitas para ser traçada a curva de entalpia identificada por “SS Anatásio” na figura 29: (1) adotou-se o mesmo valor de $2,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a entalpia de mistura do SnO_2 no TiO_2 anatásio; (2) foi assumido o valor de $0,81 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para energia de superfície da solução sólida estruturada como anatásio, que corresponde à média ponderada da energia do TiO_2 anatásio (da literatura¹³) e do SnO_2 (da calorimetria de adsorção). Sob as suposições adotadas, observa-se na figura 29 que a solução sólida $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ rutilo seria mais estável que a solução sólida $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ anatase até a área de superfície de $87,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o que estaria de acordo com o valor de $75,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ da amostra.

Figura 29 – Entalpia de transformação em função da área de superfície específica. Linhas tracejadas: Transformação de rutilo bulk em TiO_2 anatásio e rutilo nanocristalino.¹² Linhas cheias: Transformação do rutilo bulk em solução sólida $\text{Sn}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ anatásio e rutilo nanocristalina.

Fonte: Próprio autor.

Não se tem informação do valor da entalpia de mistura do SnO_2 no TiO_2 anatásio, porém espera-se que seja maior que no TiO_2 rutilo devido às diferenças da estrutura e do fato do SnO_2 puro não se cristalizar como anatásio. Dessa forma, a curva “SS Anatásio” deve estar deslocada, na realidade, para maiores de entalpia do que os apresentados na figura 29, diminuindo ainda mais a sua estabilidade em relação à solução sólida rutilo. É possível, portanto, que a entalpia de mistura no anatásio seja elevada a ponto da solução sólida com essa estrutura não ser estável para nenhuma área de superfície. Nesse caso, a pequena fração de anatásio revelada pela espectroscopia Raman nessa amostra seria TiO_2 puro. Outra hipótese seria que a fração de anatásio seja solução sólida com área superior ao ponto de cruzamento das curvas “SS Anatásio” e “SS Rutilo”. Como é observado, o fenômeno de estabilização de fases no caso de formação de solução sólida é bastante complexo e são necessários outros estudos para compreendê-lo completamente.

5.7 Ensaios de fotodegradação catalítica

O desempenho dos fotocatalisadores depende de diferentes fatores, entre eles, a composição química e as demais propriedades da superfície, pois essas características determinam os processos de adsorção das espécies que reagem com o par elétron-buraco gerados no semicondutor pela incidência da luz UV.^{16;71} Dessa forma, foi criada a hipótese que, se as superfícies das nanopartículas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ com $0,30 \leq x \leq 0,90$ são semelhantes, o desempenho dessas amostras na fotodegradação fossem semelhantes.

Para avaliar essa hipótese, foram realizados ensaios de fotodegradação utilizando como catalisador as amostras com $x = 0,50, 0,80, 0,90, 0,99$, além do TiO_2 e SnO_2 puros. Na figura 30 são apresentados os resultados da fotodegradação de corante azul de metileno com uso de 200 mg de catalisador e também o resultado da fotólise (degradação pela luz UV sem o uso de catalisadores). O resultado da fotólise mostra que o corante azul de metileno não degrada sob a ação somente da luz UV, assim, não foi necessário fazer correções nos demais resultados para poder avaliar a eficiência dos catalisadores.

Verifica-se na figura 30 que a atividade fotocatalítica do SnO_2 é inferior, o que ocorre, de acordo com a literatura, devido ao elevado band gap que dificulta que os elétrons sejam excitados para a banda de condução.²⁷ O TiO_2 apresentou melhor desempenho que o SnO_2 , mas desempenho inferior às demais amostras. Isto é, de acordo com esses ensaios, a adição de SnO_2 ao TiO_2 aumentaria a atividade fotocatalítica e, além disso, confirmaria que o desempenho dessas amostras é semelhante. Contudo, é importante notar que as áreas de superfície específica das amostras contendo aditivo são superiores às amostras puras. Assim, diferentemente

da maioria dos trabalhos da literatura, foram realizados também ensaios com massas de catalisadores diferentes, mas com mesma área de superfície total.

Figura 30 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 200 mg de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ como fotocatalisador.

Fonte: Próprio autor.

Na figura 31 são apresentados os resultados da fotodegradação do corante de azul de metileno com a adição de 15 m^2 de área de superfície de catalisador. Nesse caso, verifica-se que o TiO_2 apresenta maior atividade fotocatalítica, seguido pela amostra contendo 1% de Sn^{4+} . Com o aumento da concentração de Sn^{4+} , a atividade fotocatalítica diminui gradativamente até que a amostra contendo 50% de Sn^{4+} apresenta o mesmo desempenho do SnO_2 puro. Essa observação indica que a adição de Sn^{4+} é prejudicial à atividade fotocatalítica do TiO_2 e, apesar das superfícies das soluções sólidas apresentarem elevada concentração de Ti^{4+} e processos de adsorção semelhantes, a concentração de Sn^{4+} no interior da partícula tem grande influência no desempenho do catalisador.

Figura 31 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 15 m² de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ como fotocatalisador.

Fonte: Próprio autor.

A adição de Sn^{4+} ao TiO_2 favorece a formação da fase rutilo e, de acordo com a literatura, quando a fase anatásio também é formada, o contato entre as fases permite a separação dos pares elétron-buraco, resultando em elevada atividade fotocatalítica. Contudo, considera-se que há uma proporção adequada de fases, que a fase rutilo em excesso diminui a atividade fotocatalítica do material, pois o rutilo é o polimorfo menos ativo e, ainda, porque a separação das cargas ocorre quando os elétrons fotogerados migram do anatásio para o rutilo (o sentido inverso não ocorre).^{22;27;72} Das amostras estudadas, o $\text{Sn}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_2$ apresenta uma mistura de fases anatásio e rutilo, porém a fração de rutilo é muito elevada (82%), o que possivelmente justifica a menor atividade em relação ao TiO_2 puro (para uma mesma área de superfície).

Para avaliar a influência da coexistência das fases anatásio e rutilo na atividade fotocatalítica, foi realizado o ensaio de fotodegradação utilizando como catalisador um TiO_2 também sintetizado pelo método Pechini, mas contendo rutilo. Essa amostra foi obtida pela adição de HCl à resina precursora, resultando em um pó com 12% de rutilo (difratograma de raios X na figura 32). Essa alteração na estabilidade de fases deve-se, provavelmente, pela evaporação do HCl durante a queima da resina, alterando a atmosfera do forno. Analogamente, foi relatado na literatura que a introdução de Cl_2 na atmosfera do forno acelera a transformação anatásio-rutilo.⁷³ Neste ponto, pode-se supor o Cl altera a estabilidade de fases por meio da alteração da energia de superfície, porém mais estudos são necessários para compreender esse sistema, os quais estão fora do escopo deste trabalho.

Figura 32 – Difratoograma de raios X de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini com a adição de HCl à resina precursora. A: Anatásio. R: Rutilo.

Fonte: Próprio autor.

Na figura 33 é apresentado o resultado da degradação e observa-se que a amostra contendo 12% de rutilo tem maior atividade que a amostra 100% anatásio. Poderia ser considerado que a maior atividade estaria relacionada não só a combinação das fases, mas também pela presença de íons Cl^- no TiO_2 ou por qualquer outra modificação na superfície das partículas que alteraria o desempenho do catalisador. Contudo, a análise química por FRX não detectou mudanças na composição e os espectros de DRIFT (figura 34) revelam que as superfícies são similares, indicando que a principal diferença entre as duas amostras é a presença de rutilo.

Figura 33 – Absorbância relativa à absorbância inicial (A/A_0) em função do tempo de degradação de azul de metileno sem catalisador (fotólise) e com 15 m² de TiO₂ sintetizados com diferentes frações de polimorfos (100% anatásio e 12% rutilo) como fotocatalisador.

Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Espectros no infravermelho coletados por refletância difusa de TiO₂ sintetizados com diferentes frações de polimorfos (100% anatásio e 12% rutilo).

Fonte: Próprio autor.

Em resumo, as amostras deste trabalho mostram que a adição de Sn^{4+} aumenta a eficiência do TiO_2 apenas se a comparação for feita utilizando a mesma massa de catalisador nos ensaios. Isso ocorre porque os pós contendo Sn^{4+} apresentam maior área de superfície específica, ou seja, maior quantidade de sítios para a reação por unidade de massa. Contudo, esses sítios devem ser menos reativos que no TiO_2 puro, pois ao realizarmos os ensaios com a mesma área de superfície total, as amostras contendo Sn^{4+} apresentam menor eficiência que o TiO_2 puro. De modo complementar, a amostra de TiO_2 puro contendo 12% de rutilo mostrou que a combinação de fases anatásio-rutilo aumenta a atividade do catalisador e a literatura relata que a quantidade de rutilo não pode ser excessiva. Assim, é possível que, se fossem sintetizadas amostras com menor concentração de Sn^{4+} e fossem obtidas amostras com fases anatásio e rutilo, sendo a fração de rutilo menor que 82% (fração obtida pela adição de 1% de Sn^{4+}), a eficiência do catalisador por unidade de área fosse maior que o TiO_2 puro.

6 CONCLUSÕES

$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nanocristalino foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e foram obtidas as seguintes conclusões:

- Para $x < 0,90$, uma única fase cristalina com estrutura do tipo rutilo é formada. A adição de Ti^{4+} no SnO_2 promoveu a redução do tamanho de partícula e alterou a superfície, modificando drasticamente o espectro de DRIFT. A evolução dos parâmetros de rede apresenta um desvio da lei de Vegard, sugerindo a ocorrência de segregação de Ti^{4+} na superfície, a qual foi confirmada pelo resultado de EELS.
- Tanto a calorimetria de adsorção de água como a calorimetria de dissolução revelam que a energia de superfície do SnO_2 é reduzida com a adição de Ti^{4+} . É proposto que essa redução é consequência da segregação de Ti^{4+} e que o fenômeno é análogo à teoria de adsorção de Gibbs.
- Análises termodinâmicas mostraram que a energia de superfície reduzida combinada à uma elevada área de superfície pode compensar a entalpia de mistura. Ou seja, embora o gap de miscibilidade seja esperado no diagrama de fases para amostras bulk, é possível obter soluções sólidas estáveis no regime nanométrico. As áreas de superfície críticas acima das quais as soluções sólidas são estáveis foram calculadas e verificou-se que as áreas de superfície das amostras são próximas aos valores críticos, indicando estabilidade em relação à separação de fases.
- Para $x \geq 0,90$, ocorre a formação da fase anatásio além da fase rutilo. A área de superfície específica do rutilo dopado com SnO_2 obtida é mais elevada que a prevista na literatura para o TiO_2 puro. Baseando-se nos

dados da literatura e no valor de energia de superfície medido neste trabalho, verifica-se que a modificação da energia de superfície do TiO_2 pela adição de Sn^{4+} justifica a alta área de superfície específica do rutilo observada.

- Nos ensaios de fotodegradação, a maior eficiência dos catalisadores testados contendo Sn^{4+} em relação ao TiO_2 puro deve-se pelo aumento da área de superfície específica. Contudo, outro mecanismo também foi avaliado e é proposto que amostras com menor concentração de Sn^{4+} , que resultem em menor fração de rutilo que as obtidas neste trabalho, podem apresentar maior eficiência devido à menor taxa de recombinação dos pares elétron-buraco.

Dessa forma, este trabalho contribui para a compreensão do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nanocristalino, o qual é tecnologicamente importante, apresentando uma abordagem termodinâmica não explorada na literatura deste sistema. Sobretudo, verifica-se que as alterações na termodinâmica do sistema causada pela segregação do aditivo modificam drasticamente as propriedades do material nanocristalino e devem, portanto, ser especialmente consideradas. Além disso, este trabalho pode colaborar para a compreensão de outros sistemas e de fenômenos dependentes das propriedades das superfícies, como a sinterização e o crescimento de grão.

REFERÊNCIAS

- 1 CASTRO, R.H.R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, v. 96, p. 45-56, Apr 1 2013.
- 2 NAVROTSKY, A. Calorimetry of nanoparticles, surfaces, interfaces, thin films, and multilayers. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 1, p. 1-9, Jan 2007.
- 3 CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering**. New York: J. Wiley, 1997.
- 4 XU, C.N. et al. Stabilization of SnO₂ Ultrafine Particles by Additives. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 4, p. 963-971, Feb 15 1992.
- 5 GOUVEA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219-4226, Feb 15 2011.
- 6 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.
- 7 MA, Y.Y.; NAVROTSKY, A. Calorimetric Study of Heats of Mixing in Sn_(x)Ti_(1-x)O₍₂₎ Rutile Solid Solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3432-3436, Oct 2010.
- 8 CAROTTA, M.C. et al. (Ti, Sn)O₂ solid solutions for gas sensing: A systematic approach by different techniques for different calcination temperature and molar composition. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 139, n. 2, p. 329-339, Jun 4 2009.
- 9 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.
- 10 URUSOV, V.S. Crystal Chemical and Energetic Characterization of Solid Solution. In: S. K. SAXENA (Ed.). **Thermodynamic Data: Systematics and Estimation**. New York: Springer-Verlag, 1992. p.162-193. (Advances in physical geochemistry).

- 11 PADUROW, N.N. Mischbarkeit Im System Rutil-Zinnstein. **Naturwissenschaften**, v. 43, n. 17, p. 395-396, 1956.
- 12 LEVCHENKO, A.A. et al. TiO₂ stability landscape: Polymorphism, surface energy, and bound water energetics. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6324-6332, Dec 26 2006.
- 13 CASTRO, R.H.R.; WANG, B.B. The Hidden Effect of Interface Energies in the Polymorphic Stability of Nanocrystalline Titanium Dioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 918-924, Mar 2011.
- 14 BARNARD, A.S.; CURTISS, L.A. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. **Nano Letters**, v. 5, n. 7, p. 1261-1266, Jul 2005.
- 15 HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, Feb 2011.
- 16 FRESNO, F. et al. Influence of the structural characteristics of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanoparticles on their photocatalytic activity for the elimination of methylcyclohexane vapors. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 55, n. 3, p. 159-167, Feb 10 2005.
- 17 OROPEZA, F.E. et al. Electronic basis of visible region activity in high area Sn-doped rutile TiO₂ photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 17, p. 7882-7891, 2011.
- 18 RADECKA, M.; ZAKRZEWSKA, K.; REKAS, M. SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 47, n. 1-3, p. 194-204, Apr 30 1998.
- 19 TRICOLI, A.; RIGHETTONI, M.; PRATSINIS, S.E. Minimal cross-sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO₂-TiO₂ solid solutions. **Nanotechnology**, v. 20, n. 31, Aug 5 2009.
- 20 PAVELKO, R.G. et al. Selectivity problem of SnO₂ based materials in the presence of water vapors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 170, p. 51-59, Jul 31 2012.
- 21 IRENE, E.A. **Electronic materials science**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005.

- 22 LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.Q.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, May 1995.
- 23 MOURAO, H.A.J.L. et al. Nanostructures in Photocatalysis: A Review About Synthesis Strategies of Photocatalysts in Nanometric Size. **Quimica Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- 24 FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.T.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, Dec 15 2008.
- 25 KALEJI, B.K.; SARRAF-MAMOORY, R. Nanocrystalline sol-gel TiO₂-SnO₂ coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 2, p. 362-369, Feb 2012.
- 26 FRESNO, F. et al. Synthesis of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanosized photocatalysts in reverse microemulsions. **Catalysis Today**, v. 143, n. 3-4, p. 230-236, May 30 2009.
- 27 LIN, J. et al. Photocatalytic activity of rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ solid solutions. **Journal of Catalysis**, v. 183, n. 2, p. 368-372, Apr 25 1999.
- 28 MA, Y.Y. et al. Surface enthalpy and enthalpy of water adsorption of nanocrystalline tin dioxide: Thermodynamic insight on the sensing activity. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 7, p. 848-853, Apr 2011.
- 29 CHOOKAJORN, T.; MURDOCH, H.A.; SCHUH, C.A. Design of Stable Nanocrystalline Alloys. **Science**, v. 337, n. 6097, p. 951-954, Aug 24 2012.
- 30 CASTRO, R.H.R. et al. Microstructure and structure of NiO-SnO₂ and Fe₂O₃-SnO₂ systems. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1-4, p. 172-177, May 31 2003.
- 31 SZCZUKO, D. et al. XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂. **Applied Surface Science**, v. 179, n. 1-4, p. 301-306, Jul 16 2001.
- 32 CASTRO, R.H.R. et al. Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1867-1872, Apr 4 2006.

- 33 WEISSMULLER, J. Alloy Effects in Nanostructures. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1-6, p. 261-272, 1993.
- 34 WYNBLATT, P.; MCCUNE, R.C. Surface segregation in metal oxides. In: J. NOWOTNY e DUFOUR, L. (Ed.). **Surface and near-surface chemistry of oxide materials**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p.247-279.
- 35 NOWOTNY, J. et al. Charge transfer at oxygen/zirconia interface at elevated temperatures - Part 3: Segregation induced interface properties. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 4, p. 165-173, Aug 2005.
- 36 ADAMCZYK, Z.; NOWOTNY, J. Effect of segregation on near-surface and bulk transport phenomena in ionic-crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 47, n. 1, p. 11-27, 1986.
- 37 HIRANO, M.; KONO, T. Hydrothermal Synthesis of Rutile-Type Complete Solid Solution Nanoparticles in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ System under Acidic Conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 10, p. 3319-3326, Oct 2011.
- 38 MA, Y.Y.; NAVROTSKY, A. Thermodynamics of Nanocrystalline $\text{Sn}_{0.586}\text{Ti}_{0.414}\text{O}_2$ Rutile Solid Solution: Comparison with Nanocrystalline SnO_2 and TiO_2 and with Bulk Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2622-2626, Aug 2012.
- 39 LESSING, P.A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, May 1989.
- 40 PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent 3330697. 1967.
- 41 FLYNN, C.M. Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts. **Chemical Reviews**, v. 84, n. 1, p. 31-41, 1984.
- 42 GOUVEA, D. et al. Chemical Synthesis of Homogeneous SnO_2 Powders Doped with Manganese. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 915-927, 1993.

- 43 RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-&, 1969.
- 44 WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- 45 BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, Jan-Jun 1938.
- 46 WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission electron microscopy : a textbook for materials science**. 2nd ed. New York ; London: Springer, 2009.
- 47 CASTRO, R.H.R.; QUACH, D.V. Analysis of Anhydrous and Hydrated Surface Energies of gamma-Al₂O₃ by Water Adsorption Microcalorimetry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24726-24733, Nov 22 2012.
- 48 ASAY, D.B.; KIM, S.H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 35, p. 16760-16763, Sep 8 2005.
- 49 USHAKOV, S.V.; NAVROTSKY, A. Direct measurements of water adsorption enthalpy on hafnia and zirconia. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 16, Oct 17 2005.
- 50 NAVROTSKY, A. Progress and new directions in high-temperature calorimetry. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 2, n. 1-2, p. 89-104, 1977.
- 51 NAVROTSKY, A. Progress and new directions in calorimetry: A 2014 perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 11, p. 3349-3359, Nov 2014.
- 52 DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, Aug 1 2001.
- 53 HIRATA, T. et al. Concentration dependence of optical phonons in the TiO₂-SnO₂ system. **Physical Review B**, v. 53, n. 13, p. 8442-8448, Apr 1 1996.
- 54 PORTO, S.P.S.; FLEURY, P.A.; DAMEN, T.C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. **Physical Review**, v. 154, n. 2, p. 522-&, 1967.

- 55 ZHAO, Y. et al. Surfactant-free synthesis uniform $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ nanocrystal colloids and their photocatalytic performance. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 68-76, Oct 11 2010.
- 56 CADORET, L. et al. Chemical vapor deposition of silicon nanodots on TiO_2 submicronic powders in vibrated fluidized bed. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 170, n. 1-3, p. 41-50, Jun 15 2010.
- 57 GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 1, p. 1-56, 2007.
- 58 CASTRO, R.H.R. et al. Surface Segregation in Chromium-Doped Nanocrystalline Tin Dioxide Pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 170-176, Jan 2012.
- 59 CASTRO, R.H.R. et al. Interface Energy Measurement of MgO and ZnO : Understanding the Thermodynamic Stability of Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 8, p. 2502-2509, Apr 27 2010.
- 60 WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. Chichester West Sussex ; New York: Wiley, 1984.
- 61 LEBLANC, E. et al. NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO_2 -based sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 62, n. 1, p. 67-72, Jan 25 2000.
- 62 HARRISON, P.G.; GUEST, A. Tin Oxide Surfaces .17. An Infrared and Thermogravimetric Analysis of the Thermal Dehydration of Tin(IV) Oxide Gel. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 83, p. 3383-3397, 1987.
- 63 LENAERTS, S.; ROGGEN, J.; MAES, G. FT-IR Characterization of Tin Dioxide Gas Sensor Materials under Working-Conditions. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 51, n. 5, p. 883-894, May 1995.
- 64 JONES, P.; HOCKEY, J.A. Infra-Red Studies of Rutile Surfaces .1. **Transactions of the Faraday Society**, v. 67, n. 585, p. 2669-&, 1971.

- 65 EWING, G.E. Thin film water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 41, p. 15953-15961, Oct 14 2004.
- 66 CAROTTA, M.C. et al. Electrical and spectroscopic properties of $\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{O}_2$ solid solution for gas sensing. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 22, p. 6176-6183, Sep 30 2009.
- 67 CHANG, C.H.; CASTRO, R.H.R. Surface and grain boundary energies of tin dioxide at low and high temperatures and effects on densification behavior. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 9, p. 1034-1046, May 14 2014.
- 68 TORRES, R.B.; MARCHIORE, A.C.M.; VOLPE, P.L.O. Volumetric properties of binary mixtures of (water plus organic solvents) at temperatures between $T = 288.15 \text{ K}$ and $T = 303.15 \text{ K}$ at $p = 0.1 \text{ MPa}$. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 5, p. 526-541, May 2006.
- 69 CHANG, Y.A.; OATES, W.A. **Materials thermodynamics**. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010.
- 70 RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D.; KINGSMITH, R.D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces. **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16721-16727, Jun 15 1994.
- 71 OVERBURY, S.H.; BERTRAND, P.A.; SOMORJAI, G.A. Surface Composition of Binary-Systems - Prediction of Surface Phase-Diagrams of Solid-Solutions. **Chemical Reviews**, v. 75, n. 5, p. 547-560, 1975.
- 72 SCANLON, D.O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 . **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798-801, Sep 2013.
- 73 GAMBOA, J.A.; PASQUEVICH, D.M. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 11, p. 2934-2938, Nov 1992.

ANEXO – Espectros EELS de TiO_2 e SnO_2 utilizados como referência

Fonte: Espectros adaptados do software Gatan – Digital Micrograph